

*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***

*Présentée par:*

DRIEF Mohammed

*Spécialité : Sciences physiques*

*Option : Matériaux magnétique*

*Intitulée*

*Half-metallic properties for the  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni$ ;  
 $Z=Al, Ga, In$ ) Heusler alloys: A first principles study.*

*Soutenue le : 20 Décembre 2018*

*Devant le jury composé de :*

*Président : Pr Abidri Boalem*

*UDL-SBA*

*Examineurs : Pr Zanoun Abdelouahab*

*ENPO-Oran*

*Pr Hiadssi Said*

*USTO-Oran*

*MCA Rached Habib*

*U.H.B-Chlef*

*Directeur de thèse : Pr Benkhetrou Nour-Eddine*

*UDL-SBA*

*Co-Directeur de thèse : Pr Rached Djamel*

*UDL-SBA*

*Année universitaire : 2018-2019*

*N° d'ordre :*

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par:*

DRIEF Mohammed

*Spécialité : Sciences physiques*

*Option : Matériaux magnétique*

*Intitulée*

*Half-metallic properties for the  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni$ ;  
 $Z=Al, Ga, In$ ) Heusler alloys: A first principles study.*

*Soutenue le : 20 Décembre 2018*

*Devant le jury composé de :*

*Président : Pr Abidri Boalem*

*UDL-SBA*

*Examineurs : Pr Zanoun Abdelouahab*

*ENPO-Oran*

*Pr Hladssi Said*

*USTO-Oran*

*MCA Rached Habib*

*U.H.B-Chlef*

*Directeur de thèse : Pr Benkhetto Nour-Eddine*

*UDL-SBA*

*Co-Directeur de thèse : Pr Rached Djamel*

*UDL-SBA*

*Année universitaire : 2018-2019*

## **Remerciements**

*Ce travail a été élaboré au sein du laboratoire «LMM», à l'université des sciences Djillali Liabés de Sidi Belabés sous la direction de Monsieur le professeur **Nouredin Benkhatou***

*Tout d'abord je tiens à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce modeste travail. C'est par sa bénédiction que j'ai pu aboutir à mon but.*

*Je présente tout d'abord mes remerciements les plus sincères, mon respect le plus profond et ma reconnaissance à Mr le professeur **Nouredin Benkhatou** et Mr le professeur **Rached Djamel** qui ont suivi avec intérêt mon sujet de recherche. Son aide permanente, ses conseils judicieux, sa rigueur scientifique et ses qualités humaines ont permis l'achèvement de ce travail et l'accomplissement de l'un de mes plus chers souhaits celui de présenter une thèse de doctorat.*

*Je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude à notre honorable professeur **Abidri Boalem** de l'université Djillali Liabés de Sidi Belabés, d'avoir présidé le jury.*

*Je remercie aussi Mr le professeur **Zanoun Abdelouahab** de ENPO d'Oran et le Mr le professeur **Hiadssi Said** de l'université USTO d'Oran, et le docteur **Rached HABIB** de l'université U.H.B-Chlef pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail, leurs conseils et leurs critiques ont enrichi mes réflexions.*

*J'exprime ma gratitude et mon éternelle reconnaissance à ma mère, mes frères **Noure-eddin, Habib, Abdelghani, Farid** et sœurs pour leur aide tout au long de mes études. Je remercie également ma **Femme**, mes filles **ISMAHANE, SONDOSSE** et mon fils **ILYES** pour leur aide et leur encouragements*

*Je remercie tous les membres du laboratoire des matériaux magnétique **LMM**, a commencé par docteur **RACHED HABIB** pour ses encouragements et ses précieux conseils, je remercie tous les membres pour leur amitié sincère, leur soutien moral dans les moments difficiles.*

*Je vous souhaite à tous une grande réussite sur tous les plans, votre souvenir restera omniprésent dans mon esprit durant mon existence.*

## Dédicace

*Je dédie ce travail mon père à ma famille qui m'a tout donné sans rien attendre en retour et pour m'avoir soutenu et encouragé dans ce tournant de ma vie, ainsi sans oublier mes très chère frères et amis : Lantri Tayeb, Rached Habib, Geurmit Youcef*

*Merci à eux de me rappeler sans cesse ce qu'est la vraie richesse, à ma Mère, à mes sœurs et frères, à ma petite famille.*

*Je tiens vivement à exprimer mes dédicaces à mes collègues Mostapha A. E. K Belalia Karime .*

## Résumé

### Résumé:

Dans ce travail, nous avons performé un calcul théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code wien2k avec l'approche GGA, pour déterminer les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques des composés alliages Heusler-complet  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe,Co,Ni$ ;  $Z=Al,Ga,In$ ), elle sont plus favorable dans la phase  $Hg_2CuTi$  -type noté  $L2_1$ -type plus précisément ferrimagnétique.

Ces caractères permis les composés d'être des candidats promoteur pour les applications spintronique et favorisé le pour les recherche expérimental.

### Abstract:

In this work, we performed a theoretical calculation using the linear potential augmented linearized total potential wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT), implemented in the code wien2k with the approach GGA, to determine the structural, mechanical, electronic and magnetic properties of the Full-Heusler  $Ti_2YZ$  ( $Y = Fe, Co, Ni, Z = Al, Ga, In$ ) alloy compounds, it is more favorable in the  $Hg_2CuTi$  -type phase noted  $L2_1$ -type more precisely ferrimagnetic.

These characters allowed the compounds to be promoter candidates for spintronic applications and Iavoured it for experimental research.

### الملخص:

في هذا العمل ، أجرينا حسابًا نظريًا باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيًا FP-LAPW في إطار نظرية تابعة الكثافة DFT المنجزة في برنامج wien2k، مع المقاربة GGA، لتحديد الخصائص الهيكلية والميكانيكية والإلكترونية والمغناطيسية لمركبات سبائك كامل هوسلر  $Ti_2YZ$  ( $Y = Fe, Co, Ni; Z = Al, Ga, In$ ) ، هو أكثر ملائمة في  $Hg_2CuTi$  -type النوع المذكور  $L2_1$ -type على وجه التحديد "الفيريمغناطيسية". سمحت هذه الخصائص للمركبات أن تكون مرشحة لتطبيقات سبينترونيك وفضلتها للبحث التجريبي.

## Les travaux réalisés

### - Articles internationales.

- 1- **M. Drief**, Y. Guermit, N. Benkhetto, D. Rached, H. Rached, T. Lantri, *First-Principle Study of Half-Metallic Ferrimagnet Behavior in Titanium-Based Heusler Alloys  $Ti_2FeZ$  ( $Z=Al, Ga, \text{ and } In$ )*, Journal Supercond Nov Magn , 31 avril 2017. Volume 31, Issue 4, pp 1059–1065.
- 2- Youcef GUERMIT, **M. DRIEF**, N. BENKHETTOU, T. LANTRI, B. ABIDRI, D. RACHED, *Phase stability, electronic, magnetic and elastic properties of  $Ni_2CoZ$  ( $Z=Ga, Sn$ ): A first principles study with GGA method and GGA+U approach*, Chinese Journal of Physics, 56 (2018) 1394–1404.
- 3- **Mohamed Drief**, Y. Guermit, Nour-Eddine Benkhetto, D. Rached, *Half-Metallic Ferrimagnetism in the  $Ti_2YAl$  ( $Y=Fe, Ni$ ) heusler Alloys*. IOP Conf.Series:Journal of Physics: Conf. Series 1081(2018) 012008.
- 4- Y Guermit, **M Drief**, N Benkhetto, T Lantri and D Rached, *Electronic and elastic properties of  $Ba_2HgSn$  and  $Ca_2HgSn$  Rattling Heusler*. IOP Conf.Series:Journal of Physics: Conf. Series 1081(2018) 012009.

### - Séminaires internationales

- 1- **DRIEF Mohamed** Serious games Vs enseignement classique Université de Mascara 07 et 08 Mai 2013.
- 2- **M. DRIEF**, Youcef GUERMIT, N. BENKHETTOU, D. RACHED, *Half-metallic Ferrimagnetic in  $Ti_2FeZ$  ( $Z= Al, Ga, in$ )*, EMCURE-4 international conference, Marrakech, May 8-11 2017.
- 3- Youcef GUERMIT, **M. DRIEF**, N. BENKHETTOU, D. RACHED, *Electronic and elastic properties of rattling Heusler  $X_2HgSn$  ( $X= Ba, Ca$ )*, EMCURE-4 international conference, Marrakech, May 8-11 2017.
- 4- **Mohammed DRIEF**, Ecole de Sidi belabbes de nanomatériaux. 8-12, 2016.
- 5- **Drief Mohamed**, Youcef GUERMIT, Karime Belalia, N. BENKHETTOU, *The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of Half-Heusler alloys  $Ti_2NiZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) A first-principles study* .SIM 1 Le Séminaire International de mécanique, Centre Universitaire Ahmed Zabana Relizane 14 et 15 Novembre 2017.

### - Séminaire nationale

- 1- **M. DRIEF**, Youcef GUERMIT, N. BENKHETTOU, D. RACHED, *A first-principle study of half-metallic Ferrimagnetic in  $Ti_2FeZ$  ( $Z= Al, Ga, In$ )*, , Séminaire National sur la Simulation Numérique dans SciencenAppliquées, SNSA I-2016, Université 8 mai 1945 Guelma, 15 decembre 2016.
- 2- Youcef GUERMIT, **M. DRIEF**, N. BENKHETTOU, D. RACHED, *External magnetic field effect on the electronic, magnetic properties of Heusler alloys  $Ni_2(Mn, Co)Al$  bay WIN2k*, Séminaire National sur la Simulation Numérique dans SciencenAppliquées, SNSA I-2016, Université 8 mai 1945 Guelma, 15 decembre 2016.

## Table des matières

<b>Introduction Général</b> .....	2
Référence.....	4
<b>Chapitre I : Généralités sur les Matériaux magnétiques</b> .....	5
I.1 Classe des matériaux magnétiques.....	6
I.1.1 Le diamagnétisme.....	6
I.1.2 Le paramagnétisme .....	7
I.1.3 Le ferromagnétisme.....	7
I.1.4 Le ferrimagnétisme .....	7
I.1.5 L'antiferromagnétisme.....	8
I.2 Matériaux magnétiques et la spintronique.....	8
I.2.1 Magnétorésistance Géante(GMR).....	9
I.2.2 Magnétorésistance Tunnel(TMR).....	10
I.3 Les alliages Heusler.....	10
I.3.1 Nomenclature des composés Heusler.....	11
I.3.1.1 Les composées demi-Heusler.....	11
I.3.1.2 Les ferrimagnétiques compensés.....	12
I.3.1.3 Les composés Heusler.....	13
I.3.1.4 Structure cristalline.....	14
I.3.1.5 les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre.....	15
I.4 Les applications des alliages Heusler.....	16
I.5 Conclusion du chapitre.....	17
Référence.....	18
<b>Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs</b> .....	19
II. La théorie de la Fonctionnelles de la Densité.....	20
II.1. L'équation de Schrödinger.....	20
II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	21
II.3. Approximation de Hartree (électron libre).....	21
II.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	22
II.4.1. Les équations de Kohn et Sham.....	23
II.4.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	24
II.4.2.1. L'approximation de la densité locale(LDA).....	25
II.4.2.2. L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA.....	25
II.4.2.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	26
II.4.2.4. L'approximation LSDA+U.....	27
II.5. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	28
II.6. Méthode des Ondes planes Augmentées et Linéarisées.....	29
II.6.1 Introduction.....	29
II.6.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées .....	30
II.6.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	31
II.6.2.2. Principe de la méthode LAPW.....	33
II.6.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_1$ ).....	34

II.6.2.4. Développement en orbitales locales.....	34
II.6.3. La méthode LAPW+LO.....	35
II.6.3.1. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	36
II.6.4. Le code WIEN2K.....	36
II.6.4.1. L'initialisation.....	36
II.6.4.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant).....	37
II.6.4.3. La détermination des propriétés.....	37
Référence.....	39
<b>Chapitre III: Résultats et discussions.....</b>	<b>41</b>
<b>III. Propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques de</b> <b>Ti<sub>2</sub>YZ (Y=Fe, Co, Ni ; Z=Al, Ga, In).....</b>	<b>42</b>
III. 1. Introduction.....	42
III. 2. Structure cristalline.....	42
III. 3. Détail de calcul.....	43
III. 4. Etude des Propriétés structurales des composés Ti <sub>2</sub> YZ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).....	43
III. 5. Etude des Propriétés magnétiques des composés Ti <sub>2</sub> YZ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).....	50
III. 6. Etude des Propriétés Mécaniques des composés Ti <sub>2</sub> YZ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).....	52
III.7. Etude des Propriétés électroniques des composés Ti <sub>2</sub> YZ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).....	56
III.7. 1. Structure de bande .....	57
III.7. 2. Densité d'état .....	63
III.7. 3. Densité de charge .....	73
Référence.....	79
Conclusion Général.....	80
✓ Les propriétés structurales.....	80
✓ Les propriétés mécaniques.....	80
✓ Les propriétés électroniques et magnétiques.....	80

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X <sub>2</sub> YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique.....	8
<b>Figure I.2</b> Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.....	12
<b>Figure I.3</b> Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	13
<b>Figure I.4</b> Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite).....	15
<b>Figure II.1</b> Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).....	29
<b>Figure II.2</b> Potentiel « Muffin-Tin » (MT).....	31
<b>Figure II.3</b> L'organigramme du code wien2K.....	38
<b>Figure III.1</b> Représentation schématique de la structure x-type pour les alliages..	42
<b>Figure III.2</b> La variation de l'énergie en fonction du volume du composé Ti <sub>2</sub> FeAl.....	45
<b>Figure III.3</b> La variation de l'énergie en fonction du volume du composé Ti <sub>2</sub> FeGa.....	45
<b>Figure III.4</b> La variation de l'énergie en fonction du volume du composé Ti <sub>2</sub> FeIn.....	46
<b>Figure III.5</b> La variation de l'énergie en fonction du volume du composé Ti <sub>2</sub> CoAl.....	46
<b>Figure III.6</b> La variation de l'énergie en fonction du volume du composé Ti <sub>2</sub> CoGa.....	47
<b>Figure III.7</b> La variation de l'énergie en fonction du volume du composé Ti <sub>2</sub> CoIn.....	47
<b>Figure III.8</b> La variation de l'énergie en fonction du volume du composé Ti <sub>2</sub> NiAl.....	48
<b>Figure III.9</b> La variation de l'énergie en fonction du volume du composé Ti <sub>2</sub> NiGa.....	48

<b>Figure III.10</b> La variation de l'énergie en fonction du volume du composé $Ti_2NiIn$ .....	49
<b>Figure III.11</b> Les moments magnétiques calculés pour les composés $Ti_2YZ$ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In). La ligne droite représente la courbe Slater-Pauling.....	52
<b>Figure III.12</b> Structure de bande électronique du composé $Ti_2FeAl$ .....	58
<b>Figure III.13</b> Structure de bande électronique du composé $Ti_2FeGa$ .....	58
<b>Figure III.14</b> Structure de bande électronique du composé $Ti_2FeIn$ .....	59
<b>Figure III.15</b> Structure de bande électronique du composé $Ti_2CoAl$ .....	59
<b>Figure III.16</b> Structure de bande électronique du composé $Ti_2CoGa$ .....	60
<b>Figure III.17</b> Structure de bande électronique du composé $Ti_2CoIn$ .....	60
<b>Figure III.18</b> Structure de bande électronique du composé $Ti_2NiAl$ .....	61
<b>Figure III.19</b> Structure de bande électronique du composé $Ti_2NiGa$ .....	61
<b>Figure III.20</b> Structure de bande électronique du composé $Ti_2NiIn$ .....	62
<b>Figure III.21</b> Densités d'états totales et partielles du composé $Ti_2FeAl$ .....	64
<b>Figure III.22</b> Densités d'états totales et partielles du composé $Ti_2FeGa$ .....	65
<b>Figure III.23</b> Densités d'états totales et partielles du composé $Ti_2FeIn$ .....	66
<b>Figure III.24</b> Densités d'états totales et partielles du composé $Ti_2CoAl$ .....	67
<b>Figure III.25</b> Densités d'états totales et partielles du composé $Ti_2CoGa$ .....	68
<b>Figure III.26</b> Densités d'états totales et partielles du composé $Ti_2CoIn$ .....	69
<b>Figure III.27</b> Densités d'états totales et partielles du composé $Ti_2NiAl$ .....	70
<b>Figure III.28</b> Densités d'états totales et partielles du composé $Ti_2NiGa$ .....	71
<b>Figure III.29</b> Densités d'états totales et partielles du composé $Ti_2NiIn$ .....	72
<b>Figure III.30</b> La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé $Ti_2FeAl$ .....	73
<b>Figure III.31</b> La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé $Ti_2FeGa$ .....	73

<b>Figure III.32</b> La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé $Ti_2FeIn$ .....	74
<b>Figure III.33</b> La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé $Ti_2CoAl$ .....	74
<b>Figure III.34</b> La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé $Ti_2CoGa$ .....	75
<b>Figure III.35</b> La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé $Ti_2CoIn$ .....	75
<b>Figure III.36</b> La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé $Ti_2NiAl$ .....	76
<b>Figure III.37</b> La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé $Ti_2NiGa$ .....	76
<b>Figure III.38</b> La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé $Ti_2NiIn$ .....	77

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b> Occupation du site inéquivalentes au sein de la structure du type C1b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques.....	11
<b>Tableau III.1</b> Rayon muffin-tain RMT d'élément constituant des composés Ti <sub>2</sub> YZ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).....	43
<b>Tableau III.2</b> Calculs des paramètres de l'état fondamental (constante de réseau a (Å), module de masse B (GPa) et dérivée première B') Et de la différence d'énergie (EFiM - EFM) pour Ti <sub>2</sub> YZ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).....	49
<b>Tableau III.3</b> Les moments magnétiques totales est partielles de Ti <sub>2</sub> YZ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).....	50
<b>Tableau III.4</b> les valeurs des constantes élastiques C <sub>ij</sub> (GPa) et des modules élastiques (module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), rapport de poisson $\nu$ et coefficient d'anisotrope) pour les composés Ti <sub>2</sub> YZ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).....	54
<b>Tableau III.5</b> les valeurs calculés de $\nu_s$ , $\nu_l$ , $\nu_m$ et $\theta_D$ pour les composés Ti <sub>2</sub> YZ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).....	56
<b>Tableau III.6</b> : Calcul de la largeur de bande interdite de HM Ti <sub>2</sub> YZ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).....	57

---

# Introduction général

## **Introduction**

De nos jours la microélectronique repose sur la manipulation des porteurs de charge électrique dans les semi-conducteurs. Dans ces applications, le spin porté par l'électron et son moment magnétique ne sont pas utilisés. En revanche, les propriétés magnétiques sont exploitées dans les systèmes d'enregistrement, et une « électronique de spin » se développe actuellement dans les assemblages de métaux magnétiques. Un défi actuel consiste à faire le lien entre ces deux domaines en intégrant l'électronique de spin à la microélectronique veut dire avoir la réalisation de matériaux semi-conducteurs proches de ceux utilisés en microélectronique avec un comportement magnétique contrôlé par les porteurs.

Cette demande importante, de nouveaux dispositifs de plus en plus performants et miniaturisés, conduit au développement de nouvelles fonctionnalités électronique pour la nouvelle technologique. Ainsi des efforts sont déployés pour développer de nouveaux matériaux qui permettraient d'améliorer la capacité et la vitesse d'exécution.

La grande classe des composés magnétique  $X_2YZ$  montre tous les types de comportement magnétiques ainsi que les propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [1], magnétocalorique [2] et magnéto-structurales [3].

Un grand intérêt scientifique est attiré par les matériaux qui possèdent une polarisation de spin totale (100 %) au voisinage de niveau de Fermi [4]. Tels que les matériaux qui sont des métaux pour le spin haut et un semi-conducteur (ou isolants) pour le spin bas, sont appelés ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) [5, 6]. En 1983, les composés Heusler ont été considérés comme des bon candidats pour montrer cette propriété. Les calculs théoriques prédisaient une énergie de gap pour les électrons minoritaires pour le composé demi-Heusler NiMnSb [5-7].

Dans les alliages FH, les gens ont longtemps cru à la règle dite de préférence de site [8-11] Autrement dit, les sites atomiques des atomes de métaux de transition X et Y sont déterminés par leur nombre d'électrons de valence. Lorsque X est moins électronégatif que Y, les atomes X sont inclinés pour occuper les sites A et B, tandis que Y tend à occuper le site C, et par conséquent, cet alliage forme la structure de Heusler de type XA. Sinon, Y ayant moins d'électrons tend à occuper les sites B, et cet alliage est un matériau Heusler de type L2<sub>1</sub>. À notre connaissance, cette règle a été largement appliquée dans la conception théorique des alliages FH et dans les prédictions de leur comportement électronique, magnétique et de transport. [12-17] Selon le SPR,

de nombreux titane (TB) On a prédit que les alliages FH, tels que  $Ti_2YAl$ , [13] présenteraient la structure de type XA dans plus de 50 articles de recherche. [18-23] Très récemment, cependant, un contre-exemple après l'autre, [24-27] incluant  $Cr_2MnAs$  et  $Ti_2FeZ$  ( $Z = Al, Ga$ ) ont été rapportés, dans lesquels ces alliages montrent la structure de type L21 et désobéissent au **SPR**, de sorte que Y avec plus d'électrons pénètre dans les sites B.

Ce qui est vraiment remarquable dans les composés Heusler quelle sont destinés pour des applications de spintronique fait augmenter à la fois le nombre des travaux théoriques et expérimentales beaucoup de publication concernant les matériaux Heusler  $X_2YZ$ . Ces matériaux Heusler sont observés comme une classe prometteuse pour les applications spintronique et plus précisément celle des alliages ferrimagnétiques a base de **Mn** qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Un meilleur affinement des propriétés magnétiques peut être obtenu par la substitution partielle de l'un ou l'autre constituant. Une telle façon de concevoir de nouveaux matériaux est possible en utilisant une substitution d'éléments volontaire.

Ces dernières années une nouvelle classe des matériaux ont vu le jour, porte les caractéristiques des semi-conducteurs usuelles et les demi-métaux ferromagnétiques appelle les semi-conducteurs spingapless (**SGS**). Ces matériaux se caractérisent par la présence d'un gap non nul dans la direction des spins minoritaires comme les demi-métaux et un gap nul dans la direction des spins majoritaires. On plus la mobilité des porteurs de charge (électron-trou) est importante même en absence d'une excitation extérieure. Dans cette classe des matériaux peu de composés Heusler portent le caractère (**SGS**).

L'objectif de cette thèse, est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, magnétiques, et électroniques du composé Heusler  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni$ ;  $Z=Al, Ga, In$ ).

Cette mémoire est développé en trois chapitre principales, nous présenterons dans le chapitre (I) l'historique sur les caractéristiques des alliages Heusler et leurs principales applications dans le domaine spintronique. Dans le chapitre (II) nous présenterons le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Le chapitre (III) résume nos résultats et leurs interprétations et nous terminerons ce mémoire par une conclusion.

**Référence :**

- [1] van Engen PG, Bushow KHJ, Jongebreur R, Erman M, Appl Phys Lett 4, 202-4 (1983).
- [2] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann EF, Moya X, Manosa L, et al. Nat Mat 4, 450-4 (2005).
- [3] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, et al. Nature 439, 957-60 (2006).
- [4] Youn SJ, Min BI (1995) Phys Rev B 51 :10436.
- [5] Ristoiu D, Nozieres JP, Borca CN, Borca B, Dowben PA(2000) Appl Phys Lett 76 :2349.
- [6] Ristoiu D, Nozieres JP, Borca CN, Komesu T, Jeong HK, Dowben PA (2000) Europhys Lett 49 :624.
- [7] Zhu W, Sinkovic B, Vescovo E, Tanaka C, Moodera JS (2001) Phys Rev B 64:R060403.
- [8] A. Birsan and V. Kuncser, J. Magn. Magn. Mater. 2016, 406, 282–288.
- [9] T. J. Burch and T. Litrenka, Phys. Rev. Lett., 1974, 33, 421.
- [10] H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys., 2007, 40, 1507.
- [11] S. Skaftouros, K. O'zdog'an, E. -Sas-ıog'lu and I. Galanakis, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 2013, 87, 024420.
- [12] Y. J. Zhang, Z. H. Liu, E. K. Liu, G. D. Liu., X. L. Ma and G. H. Wu, EPL, 2015, 111, 37009.
- [13] N. Zheng and Y. Jin, J. Magn. Magn. Mater. 2012, 324, 3099–3104.
- [14] I. Galanakis and E. -Sas-ıog'lu, Appl. Phys. Lett., 2011, 99, 052509.
- [15] G. D. Liu, X. F. Dai, H. Y. Liu, J. L. Chen, Y. X. Li, G. Xiao and G. H. Wu, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 2008, 77(1), 014424.
- [16] X.-P. Wei, Y.-L. Zhang, T. Wang, X.-W. Sun, T. Song, P. Guo and J.-B. Deng, Mater. Res. Bull., 2017, 86, 139–145.
- [17] X. P. Wei, J. B. Deng, G. Y. Mao, S. B. Chu and X. R. Hu, Intermetallics, 2012, 29, 86–91.
- [18] O. E. Osafire, P. O. Adebambo and G. A. Adebayo, J. Alloys Compd., 2017, 722, 207–211.
- [19] Y. Feng, B. Wu, H. Yuan, A. Kuang and H. Chen, J. Alloys Compd., 2013, 557, 202.
- [20] N. Kervan and S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 2012,324, 645.
- [21] F. Ahmadian, J. Alloys Compd., 2013, 576, 279.
- [22] E. Bayar, N. Kervan and S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 2011, 323, 2945.
- [23] Q. Fang, J. Zhang and K. Xu, J. Magn. Magn. Mater. 2014,349, 104.
- [24] X. J. Zhang, Z. H. Liu, Y. J. Zhang, H. Y. Liu, G. D. Liu, Y. T. Cui and X. Q. Ma, Intermetallics, 2016, 73, 26–30.
- [25] P. Lukashev, P. Kharel, S. Gilbert, B. Staten, N. Hurley, R. Fugisby, Y. Huh, S. Valloppilly, W. Zhang, K. Yang, R. Skomski and D. J. Sellmyer, Appl. Phys. Lett., 2016, 108, 141901.
- [26] F. Meng, H. Hao, Y. Ma, X. Guo and H. Luo, J. Alloys Compd., 2017, 695, 2995–3001.
- [27] Y. Xin, H. Hao, Y. Ma, H. Luo, F. Meng, H. Liu, E. Liu and G. Wu, Intermetallics, 2017, 80, 10–15.

# chapitre I

## Chapitre I : Généralités sur les matériaux magnétiques

### I.1 Classe des matériaux magnétiques

Le magnétisme trouve essentiellement son origine dans les propriétés des électrons telles qu'elles sont expliquées par la physique quantique. Leur état quantique de spin avait deux parties responsables : la première partie c'est le magnétisme de spin et une deuxième partie est imputable au mouvement orbital des électrons autour du noyau de l'atome (magnétisme orbital) et également au magnétisme du noyau lui-même (magnétisme, nucléaire) on trouve ça dans les techniques d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire. Le magnétisme est donc produit par des charges électriques en mouvement. La force agissant sur ces charges ce que nous appelle la force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique.

La manifestation de différents types de magnétisme peut être associée à cinq grandes familles : Diamagnétisme, Paramagnétisme, Ferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme. Les matériaux dans deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

Les matériaux dans les trois derniers groupes montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique.

#### I.1.1 Le diamagnétisme

On parle de diamagnétisme Si  $\chi < 0$  ou  $(-10^{-4} < \chi < -10^{-9})$ . L'intensité de l'aimantation induit est dans la direction opposée au champ inducteur. C'est un phénomène faible, réversible, Le diamagnétisme est l'une des nombreuses manifestations du magnétisme. Les électrons ont une tendance naturelle à se regrouper par paires aux moments magnétiques opposés. Le magnétisme global du matériau est alors nul. Mais, s'il est soumis à un champ magnétique extérieur, le matériau s'aimante légèrement. Son moment magnétique est opposé à la direction du champ extérieur qui, de fait, le repousse. Le matériau est alors qualifié de diamagnétique.

### I.1.2 Le paramagnétisme

Tous les matériaux qui ne sont pas diamagnétiques sont paramagnétiques, les atomes ont un moment magnétique non nul. Sous l'action d'un champ extérieur, ces moments magnétiques s'orientent et augmentent le champ  $\mathbf{H}$  appliqué. Sachant que ce phénomène diminue avec l'augmentation de la température puisque l'agitation thermique désoriente les dipôles magnétiques élémentaires.

### I.1.3 Le ferromagnétisme

Il existe trois types d'interactions dans un matériau ferromagnétique : l'interaction d'échange, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires magnétiques. L'aimantation d'un matériau ferromagnétique correspond à l'orientation des dipôles élémentaires dans une même direction. A la différence des paramagnétiques, cette orientation peut se faire spontanément, en l'absence d'un champ  $\mathbf{H}$  extérieur.

En général, le moment magnétique total est nul parce que les différents domaines ont des orientations différents et leurs effets s'annulent.

### I.1.4 Le ferrimagnétisme

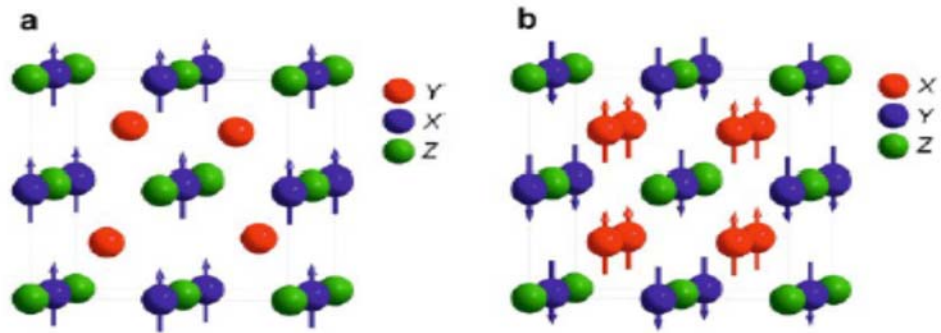
Le ferrimagnétisme est une propriété magnétique de certains corps solides. Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau, le moment magnétique total est différent de zéro. La substance est alors appelée ferrimagnétique. Il peut y avoir :

- a- Un nombre égale de sous-réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de l'ilménite, la magnétite, la titanomagnétite et les oxydes de fer et titane
- b- Le nombre de sous-réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction. C'est le cas de la pyrrhotite.

Le ferrimagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température, appelée température de Curie.

### I.1.5 L'antiferromagnétisme :

Dans un matériau antiferromagnétique, on peut diviser la structure cristalline en plusieurs sous-réseaux de moments magnétiques différents, mais dont la somme vectorielle de ces moments est nulle. Si un composé est proche de l'équilibre, la susceptibilité résultante est très faible, de l'ordre des substances paramagnétiques. L'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée température de Néel figure (I.1).



**Figure. (I.1)** composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X<sub>2</sub>YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique [30].

### I.2 Matériaux magnétiques et la spintronique

Ces dernières années, la spintronique est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, pour cette raison nous avons décidé dans notre thèse de présenter l'étude de matériaux magnétique en raison de l'importance de la spintronique dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques.

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. En 1975 Jullière fait les travaux fondateurs de la spintronique concernant la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling Magnetoresistance) [1], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson et Silsbee en 1985 [2], Et la Magnétorésistance Géante (GMR pour Céant Magnetoresistance) découvert par Fert. Et al. En 1988 [3], et en 1989 par Grunber et al. [4].

Sachant que dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes d, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que

densité d'états électroniques et différentes pour les spins up et pour les spins down (spin majoritaire et spin minoritaires). Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de (GMR pour Géante Magnétorésistance) et (TMR pour Tunneling Magnétorésistance).

### I.2.1 Magnétorésistance Géante(GMR)

La GMR elle est observée dans un empilement de type Ferro Métal Ferro. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, est une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le rapport de magnétorésistance  $MR$  et donné par la réaction suivante :

$$MR = \frac{R \uparrow\downarrow - R \uparrow\uparrow}{R \uparrow\uparrow}$$

Ou  $R \uparrow\downarrow$  : La résistivité pour la configuration antiparallèle.

$R \uparrow\uparrow$  : La résistivité pour la configuration parallèle.

**GMR** est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques communément appelées multicouches. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe. Dans la découverte initiale, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont en l'absence de champ magnétique appliqué une aimantation antiparallèle qui résulte d'un couplage antiferromagnétique. Un champ magnétique externe induit un renversement d'aimantation : les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît brutalement.

L'effet se produit parce que le spin des électrons du métal non magnétique se répartit équitablement de façon parallèle et antiparallèle, et subit ainsi une diffusion magnétique moins importante lorsque les couches ferromagnétiques sont aimantées de façon parallèle.

### **I.2.2 Magnétorésistance Tunnel(TMR)**

La TMR peut être observé dans les systèmes Ferro Isolant Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spins up et les spins down, de part et d'autre et d'autre de la barrière.

Les têtes de lecture des disques durs modernes fonctionnent sur la base de jonctions tunnel magnétiques. La TMR, ou plus précisément la jonction tunnel magnétique, est également à la base de MRAM, un nouveau type de mémoire non volatile. Les technologies de 1<sup>ère</sup> génération se sont appuyées sur la création de champs magnétiques à points croisés sur chaque bit pour écrire les données, bien que cette approche ait une limite d'échelle autour de 90 -130 nm. Deux techniques de 2<sup>ème</sup> génération sont en cours de développement: la commutation à assistance thermique (TAS) et le transfert par rotation de spin (STT). Les jonctions tunnel magnétiques sont également utilisées pour des applications de détection. Par exemple, un capteur TMR peut mesurer des angles dans les girouettes modernes de haute précision, utilisées dans l'industrie éolienne.

### **I.3 Les alliages Heusler**

Les alliages heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique. Ils ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903, en étudiant l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnSb}$ . La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [5].

Il est intéressant de relever que le Mn pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme.

### I.3.1 Nomenclature des composés Heusler

#### I.3.1.1 Les composées demi-Heusler

En général, Les matériaux demi-Heusler **XYZ** peuvent être considérés comme composés comprenant une liaison covalente et une partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que **Z** peut être considéré comme une contrepartie anionique. La nomenclature dans la littérature varie, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou de façon aléatoire, et donc, tous les trois permutations possibles peuvent être trouvées. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément le plus électronégatif placé à la fin est un élément du groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, **LiAlSi**, **ZrNiSn**, **LuAuSn**[6-8].

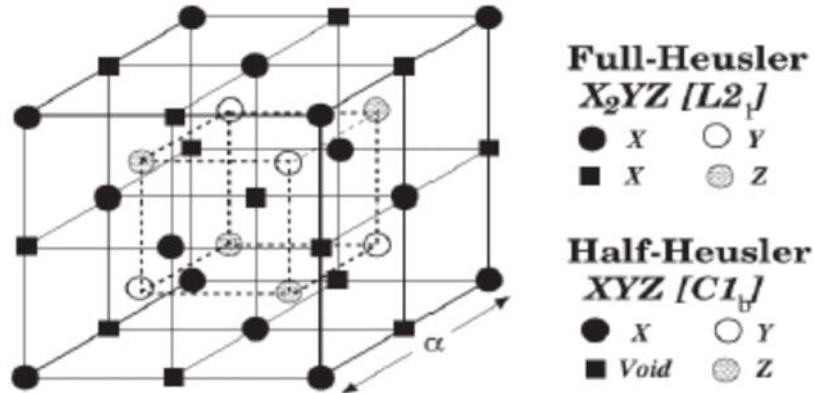
On trouve dans la structure semi-Heusler différents type de désordre atomique sont possibles (Tableau I.1). Une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles avec la structure Heusler peut être trouvée dans la Référence [9].

**Tableau I.1** : Occupation du site inéquivalentes au sein de la structure du type C1b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques.

	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>4c</b>
<b>I</b>	X	Y	Z
<b>II</b>	Z	X	Y
<b>III</b>	Y	Z	X

Un mélange dans les positions de Wyckoff 4a et 4b des atomes donne une structure de type **CaF<sub>2</sub>** (C<sub>1</sub>, groupe d'espace Fm-3m, n° 225). Contrairement a cela, les sites vacantes peuvent deviner partiellement occupés, alors que dans le même temps, les postions vacantes sont introduites dans les autres sous-réseaux. Ainsi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée par des vides sur les sites 4c donne une structure de type Cu<sub>2</sub>MnAl (L<sub>21</sub>, groupe d'espace Fm-3m, n°225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b conduit a un désordre de type **CsCl** (B<sub>2</sub>, groupe d'espace Pm-3m, n° 221). D'autre part, si le site du réseau vacant est occupé partiellement par des atomes a partir du site **4b** accompagné par un brassage des postions de **4a** et **4c**, on obtient une structure de type **NaTl** (B<sub>32a</sub>, groupe d'espace Fd-3m, n°227). Enfin, une distribution totalement aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu a un désordre de type tungstène (W, groupe d'espace Im-

3m, n° 229). Le tableau (I.1) présente un résumé des différents types de structures, et différentes notations en fonction de la base de données structure de cristal inorganique(ICSD), les Rapports de structure, La base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace.



**Figure. (I.2)** Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

Les composés demi-Heusler ne possèdent qu'un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la figure (I.2). Dans la littérature, il existe de nombreux exemples de composés ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques, qui sont facilement supposés être des matériaux demi-Heusler.

### I.3.1.2 Les ferrimagnétiques compensés

Les matériaux ferrimagnétiques semi-métalliques sont de bons candidats pour l'application dans les appareils magnéto-électroniques. L'avantage d'une interaction ferrimagnétique est la réduction du moment magnétique résultant due à la compensation des moments portés par les différents sous-réseaux.

Ces matériaux offrent des avantages distincts par rapport à leurs homologues ferromagnétiques dus à leur faible moment magnétique, le ferrimagnétique compensé idéal présenterait un moment magnétique total de valeur zéro, initialement nommé compensé antiferromagnétique, phénomène observé par Pickett[11]. D'autres applications intéressantes peuvent être envisagées, car ces ferrimagnétiques ne donnent pas lieu à de forts champs parasites et sont moins affectés par les champs magnétiques externes. Un cas idéal pour l'application serait un ferrimagnétique compensé semi-métallique.

### I.3.1.3 Les composés Heusler

Dans le passé, Les composés Heusler ont souvent été interprétés comme alliages intermétalliques, bien que cette description soit plus appropriée à cause de leur ordre atomique caractéristique. Les composés ternaires d'Heusler ont une formule générale  $X_2YZ$ , où  $X$  et  $Y$  sont des métaux de transition et  $Z$  est un élément du groupe principal. Cependant, dans certains cas,  $Y$  est remplacé soit par un élément des terres ou un métal d'alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe en double, est placé au début de la formule, alors que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple,  $Co_2MnSi$ ,  $Fe_2VAl$ ,  $Ti_2FeAl$ , [12-13].

$X_2YZ$  Heusler compounds

H 1.01																	He 4.00																																																												
Li 6.94	Be 9.01											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 18.99	Ne 20.18																																																												
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.06	Cl 35.45	Ar 39.95																																																												
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.71	Cu 63.55	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.64	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80																																																												
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc 98.91	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.91	Xe 131.29																																																												
Cs 132.91	Ba 137.33											Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.85	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po 209	At 210	Rn 222																																																			
Fr 223	Ra 226																																																																												
<table border="1"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>1.38</td><td>1.40</td><td>1.42</td><td>1.44</td><td>1.46</td><td>1.48</td><td>1.50</td><td>1.52</td><td>1.54</td><td>1.56</td><td>1.58</td><td>1.60</td><td>1.62</td><td>1.64</td><td>1.66</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> <tr> <td>1.38</td><td>1.40</td><td>1.42</td><td>1.44</td><td>1.46</td><td>1.48</td><td>1.50</td><td>1.52</td><td>1.54</td><td>1.56</td><td>1.58</td><td>1.60</td><td>1.62</td><td>1.64</td><td>1.66</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	1.38	1.40	1.42	1.44	1.46	1.48	1.50	1.52	1.54	1.56	1.58	1.60	1.62	1.64	1.66	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	1.38	1.40	1.42	1.44	1.46	1.48	1.50	1.52	1.54	1.56	1.58	1.60	1.62	1.64	1.66
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																															
1.38	1.40	1.42	1.44	1.46	1.48	1.50	1.52	1.54	1.56	1.58	1.60	1.62	1.64	1.66																																																															
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																															
1.38	1.40	1.42	1.44	1.46	1.48	1.50	1.52	1.54	1.56	1.58	1.60	1.62	1.64	1.66																																																															

**Figure. (I.3).** Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Comme pour les matériaux demi-Heusler, les propriétés des composés Heusler sont fortement dépendantes de l'ordre atomique. Les calculs de structure de bande montrent que de petites quantités de désordre au sien de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure électronique, et donc aussi dans leurs propriétés magnétiques et de transport [14-16]. Par conséquent, une analyse minutieuse de leur structure cristalline est essentielle pour comprendre la relation structure-propriété des composés Heusler.

Si les atomes  $Y$  et  $Z$  sont uniformément réparties, les positions 4a et 4b deviennent équivalentes. Ceci conduit à une structure de type CsCl, aussi appelé désordre de type B2. En conséquence, la symétrie est réduite et le groupe d'espace résultant est Pm-3m. D'autre part, la distribution aléatoire de  $X$  et  $Y$  ou  $X$  et  $Z$  conduit à un désordre de type BiF<sub>3</sub> (DO<sub>3</sub>, groupe d'espace Fm-3m, n°216). D'autres types de désordre existent, tel que la structure de type NaTl, mais qui est très rarement observée. Dans ce type de structure les atomes  $X$ , alors que les atomes  $X$  sur le second sous-réseau sont mélangés avec les

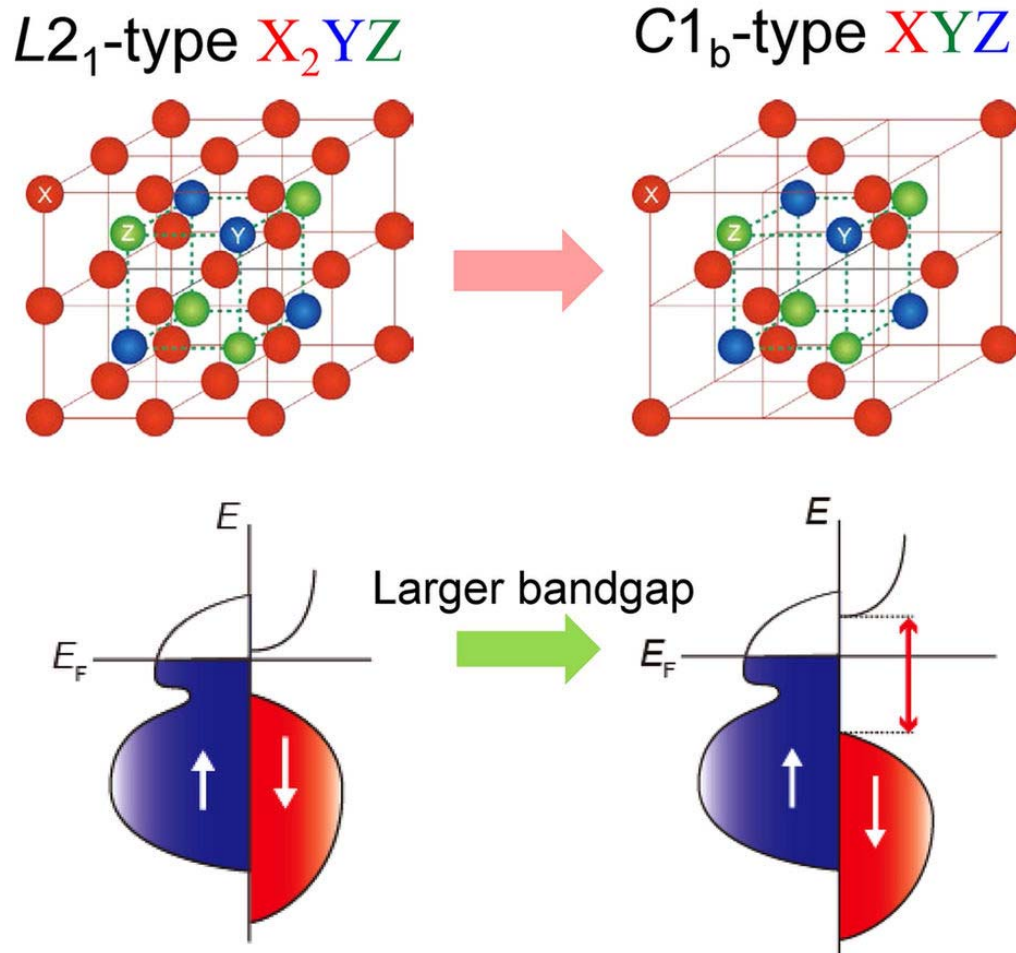
atomes Z. ce type de désordre est également connu comme le désordre B32a (groupe d'espace Fd-3m, n° 227). Ici, les atomes X sont placés dans la position de Wyckoff 8a (0, 0, 0), tandis que Y et Z sont réparties de façon aléatoire dans la position 8b (0.5, 0.5, 0.5).

Dans les alliages Heusler, deux sous-réseaux magnétiques permettent le couplage antiferromagnétique des moments magnétiques atomiques, ce qui conduit à des matériaux ferrimagnétiques ou ferromagnétiques. Une combinaison de ce qui précède explique règle Slater-Pauling et la règle Kubler qui permet la prédication du ferrimagnétisme semi-métallique complètement compensé dans les alliages Heusler avec 24 électrons de valence [17].

Dans ces composés, les deux atomes sur le site X doivent compenser le moment magnétique de l'atome du site Y (surtout Mn). La condition préalable a Mn d'être situé dans la position Y, c'est qu'il est le métal de transition le plus électropositif dans le composé. Les seuls éléments possibles pour occuper la position X sont, par conséquent, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, ainsi que Mn lui-même. Le nombre total d'électrons de valence de 24 limite les combinaisons possibles pour les composés binaires  $Mn_2MnZ$ , avec Z étant un élément du troisième groupe principal de la classification périodique. Wurmehl et al. Étaient les premiers à concevoir le matériau  $Mn_2MnGa$  (ou bien  $Mn_3Ga$ ). Ceci a un matériau ferrimagnétique semi-métallique totalement compensé avec la structure Heusler  $L2_1$  dont  $Mn^{3+}$  occupe la position octaédrique (règle Kubler) [17]. Les deux moments magnétiques sur des positions tétraédriques annulent le moment de  $Mn^{3+}$  donnant une aimantation de valeur zéro.

#### I.3.1.4 Structure cristalline

Les alliages Heusler sont deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des Full-Heuslers. A cette famille les alliages appartenant ont une formule chimique de la forme  $X_2YZ$  ( $L2_1$ -type) ou X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi-conducteur ou Al. La deuxième famille appelé Half-Heuslers. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme  $XYZ$  ( $C1_b$ -type). La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). Schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half-Heusler sont présentées sur la figure (I.4).



**Figure. (I.4).** Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (**gauche**) et d'un Half-Heusler (**droite**).

Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous trois phases cristallographiques différentes.

La première phase, est la phase  $L2_1$  ou les atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase, est la phase  $B_2$  ou les sites correspondants aux atomes  $Y$  et  $Z$  sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. Finalement, la troisième phase, est la phase  $A_2$  ou tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes.

### I.3.1.5 les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre

Les propriétés des matériaux Heusler sont dépendantes de l'arrangement atomique des atomes. Un inter mixture partielle peut modifier la structure électronique distinctement. Le désordre structural conduisant à une occupation du site vacant de

réseau ne se produit que rarement dans les composés demi-Heusler, alors que les phases  $X_2YZ$  montrent souvent des états considérables de désordre atomique.

#### I.4 Les applications des alliages Heusler

Les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère semi-métallique. Ce caractère a été prédit par Groot et al. En 1983, pour les Half-Heusler [18]. Plus tard, en 2002, Galanakis et al. [19,20] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des **MTJ** permettent d'atteindre des valeurs élevées de **TMR**. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de  $Co_2FeAl$  [26], et Ishikawa et al. Une valeur de 182% avec des électrodes de  $Co_2MnSi$  et une barrière de  $MgO$  [27]. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages.

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacant, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage  $Co_2FeGa$ , supérieure à 1100K [28]. A différence d'autres demi-métaux comme la magnétite ( $Fe_3O_4$ ), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans dispositifs.

En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heuslers possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible. En effet, Liu et al. [29], ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage  $Co_2MnSi$  est de  $0.6 \times 10^{-4}$ . Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau, ainsi, ces alliages pourraient remplacer le YIG dans les dispositifs Hyperfréquences actuels. Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage  $Co_2FeAl$ , avec une valeur de  $1 \times 10^{-3}$ [30], et l'alliage  $Co_2MnSi$  avec une valeur de  $3 \times 10^{-3}$ [31]. Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages Heusler

sont loin des prédictions théoriques. Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionnée est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée *mémoire à forme magnétique*, a beaucoup été étudiée dans l'alliage  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champs relativement faibles.

### **I.5 Conclusion du chapitre**

Dans ce chapitre nous avons montré que les alliages de Heusler présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles comme une forte aimantation, faible amortissement magnétique. Cependant, une difficulté liée à l'utilisation des alliages de Heusler sous forme de couches minces provient de la nécessité qu'ils soient épitaxiaux et ordonnés (phase  $L2_1$ ) afin qu'ils présentent des propriétés ferromagnétiques convenables.

On note que malgré des nombreux travaux sur ces alliages de Heusler, beaucoup de mécanismes restent mal compris, comme montre par les écarts entre prédictions théoriques et résultats expérimentaux.

Cela justifie le fait que, après 115ans de sa découverte, le nombre de travaux sur ces alliages ne cessent de développer.

**Référence :**

- [1] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, 54 :225-226, 1975.
- [2] M. Johnson and R. H. Silsbee. Interfacial charge-spin coupling: injection and detection of spin magnetization in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 55 : 1790-1793, Oct 1985.
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001) Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61 : 2472-2475, Nov 1988.
- [4] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39 :4828-4830, Mar 1989.
- [5] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy. *Journal of Physical Society of Japan*, 19: 1494-1495, 1964.
- [6] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31 (1976) 1540.
- [7] H. hohl, A.P. Ramires, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J Phys condens Matter* 11 (1999) 1697.
- [8] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* 8 (2006) 560.
- [9] G.E. Bacon, J.S. Plant, *J Phys F Met Phys* 1 (1971) 524.
- [10] F. Casper, C. Felser, *Z Allgem Anorg Chem* 634 (2008) 2418.
- [11] W.E. Pickett, *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3185.
- [12] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* 68 (2003) 104330.
- [13] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* 79 (1997) 1909.
- [14] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, *phys Rev B* 69 (2004) 144413.
- [15] H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, C. Felser, *J Phys D Appl Phys* 40 (2007) 1587.
- [16] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, *Phys Rev B* 69 (2004) 094423.
- [17] S. Wurmehl, H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J Phys Condens Matter* 18 (2006) 6171.
- [18] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New class of materials: Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :2024-2027, Jun 1983.
- [19] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. *Phys. Rev. B*, 66 :134428,2002.
- [20] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. *Phys. Rev. B*, 66 :174429,2002.

# chapitre II

## II. La théorie de la Fonctionnelles de la Densité

### II.1. L'équation de Schrödinger

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes, elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Pour bien comprendre les propriétés des matériaux il faut étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger équation (II.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{II.1}$$

Ou :

$\hat{H}$  : Hamiltonien.

$\Psi$  : Fonction d'onde (fonction propre).

E : Energie totale du système.

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de N particules en interaction électromagnétique.

C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_{\text{noy}} + T_{\text{éle}} + V_{\text{noy-noy}} + V_{\text{noy-éle}} + V_{\text{éle-éle}} \quad \text{II.2}$$

Ou :

$T_{\text{noy}}$  : L'énergie cinétique des noyaux.

$T_{\text{éle}}$  : L'énergie cinétique des électrons.

$V_{\text{noy-noy}}$  : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$V_{\text{noy-éle}}$  : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{\text{éle-éle}}$  : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

La solution de cette équation conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, pour ce la on a besoin de faire les approximations. La première approximation qui peut être introduite et celle de *Born-Oppenheimer* [1].

## II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

D'après Born et Oppenheimer [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_{\text{éle}} + V_{\text{noy-éle}} + V_{\text{éle-éle}} \quad \text{II.3}$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont les méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine de 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* [2]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  au lieu de sa fonction d'onde.

## II.3. Approximation de Hartree (électron libre)

L'approximation de *Hartree* [3] consiste à chercher les fonctions propres de  $\hat{H}$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad \text{II.4}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{\text{éle-éle}}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de *Hartree-Fock* [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{II.5}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi_i(\mathbf{r})$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle \hat{H} \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ( $\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$ ) avec la correspondance 1u.a. longueur = 0.529177 Å et 1Ry = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i \quad \text{II.6}$$

Le premier terme de cette équation est le potentiel  $W(\mathbf{r})$ , il est issu directement du l'Hamiltonien  $\hat{H}$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme de l'équation (II.6),  $U_i(\mathbf{r})$  appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$  :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{\rho_j^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad \text{II.7}$$

Avec la densité électronique au point  $\mathbf{r}'$

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad \text{II.8}$$

Il existe  $N$  équations de la forme (II.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(\mathbf{r})$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par des approximations successives :

#### II.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de *Hohenberg et Kohn*.

Premièrement, *Hohenberg et Kohn* ont montré que l'énergie total d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.9}$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à

cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{II.10}$$

$\rho_0$  : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad \text{II.11}$$

Ou :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad \text{II.12}$$

La fonctionnelle  $F(\rho)$  est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

#### II.4.1. Les équations de Kohn et Sham

*Kohn et Sham* [5] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{\text{XC}}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{\text{Vext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{\text{Vext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_{\text{H}}[\rho] + V_{\text{XC}}[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] \quad \text{II.13}$$

Ou  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_{\text{H}}$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{\text{XC}}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{\text{ext}}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{\text{XC}}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad \text{II.14}$$

Tel que :  $i=1, 2, \dots, N$

Ou :

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial V_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{II.15}$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_i(\mathbf{r}) \quad \text{II.16}$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.14), appelé équations de *Kohn et Sham*. La somme des trois termes  $V_H + V_{XC} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

#### II.4.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

##### *L'effet d'échange*

Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* [4] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\phi$ .

##### *La corrélation de coulomb*

Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

##### *La correction de self-interaction*

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de *kohn-Sham* [5] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie

cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, a cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux : LSDA, GGA, LDA+U, GGA+U.....ect.

#### II.4.2.1. L'approximation de la densité locale(LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ ; C'est-a-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

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

Ou :

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante  $\rho$ . Ou le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}$  est obtenu par l'équation (II.18).

L'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est connue avec grande précision.

$$V_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta \rho} \quad \text{II.18}$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad \text{II.19}$$

Ou :

$\varepsilon_X[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_C[\rho(r)]$  : est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* [6], *Ceperly et Alder* [7], *Perdew et Zunger* [8], *kohn et Sham* [5], *Hedin et Lundqvist* [9] et *Perdew et Wang* [10].

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation).

#### II.4.2.2. L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique.

Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin haut et bas. Pour décrire ces systèmes, on a recours à l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA). La LSDA utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois densités de spin haut et de spin bas :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad \text{II.20}$$

Il y'a donc deux équations de *Kohn-Sham*, qui sont de la forme :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}^{\uparrow}\right] \Psi_i = \epsilon_i^{\uparrow} \Psi_i \quad \text{II.21}$$

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}^{\downarrow}\right] \Psi_i = \epsilon_i^{\downarrow} \Psi_i \quad \text{II.22}$$

Avec :

$$V_{\text{eff}}^{\uparrow}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho_{\uparrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad \text{II.23}$$

$$V_{\text{eff}}^{\downarrow}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho_{\downarrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad \text{II.24}$$

On peut ensuite définir l'aimantation  $M$  en tout point  $r$  de l'espace, laquelle est donnée par la différence entre les densités de spin haut et de spin bas :

$$M(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad \text{II.25}$$

la L(S)DA décrit correctement les systèmes physiques dont la densité électronique varie faiblement, comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la LDA a ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui un défaut bien connu de la DFT [11,12]. La L(S)DA est particulièrement insuffisante pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés. Pour ces systèmes, des techniques ont été élaborées.

#### II.4.2.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized

Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad \text{II.26}$$

Ou :  $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ , étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin, l'équation (II.19) s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad \text{II.27}$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de *Perdew et al.* (1992) [13], et *Perdew et al.* (1996) [14]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [15] et *Perdew* [16].

#### II.4.2.4. L'approximation LSDA+U

Par sa construction, il est clair que la LSDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes dont la densité électronique est presque homogène comme les métaux alcalins. Ce n'est pas le cas pour des composés comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquels la LSDA est insuffisante. La LSDA ne prend pas en compte des effets de corrélation existant dans les couches  $3d$  (métaux de transition) et  $4f$  (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la LSDA est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA l'interaction coulombienne de type Hubbard plus explicitement. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des couches  $d$  et  $f$  incomplètes.

Le modèle d'Hubbard est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension [17]. Depuis son introduction par Hubbard jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle robuste pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'Hubbard.

Ce paramètre de Hubbard [18,19] est ajouté à l'Hamiltonien de *Kohn-Sham* :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad \text{II.28}$$

Ou :

$E_U$  : ajouté au terme d'échange et de corrélation  $E_{XC}$ , de la DFT.

$n_i$  : Le nombre d'occupation des orbitales  $i=\{m_i, \sigma\}$  dans l'état  $l$ .

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom LDA+U, fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

### II.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de *Kohn-Sham* (KS) :

$$\Psi_j(K, r) = \sum C_{ji} \Phi_j(K, r) \quad \text{II.29}$$

Ou :

$\Phi_i(K, r)$  : sont les fonctions de base.

$C_{ji}$  : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'incrémentations auto cohérent figure(II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) \quad \text{II.30}$$

Ou :

$H$  : représente la matrice Hamiltonienne

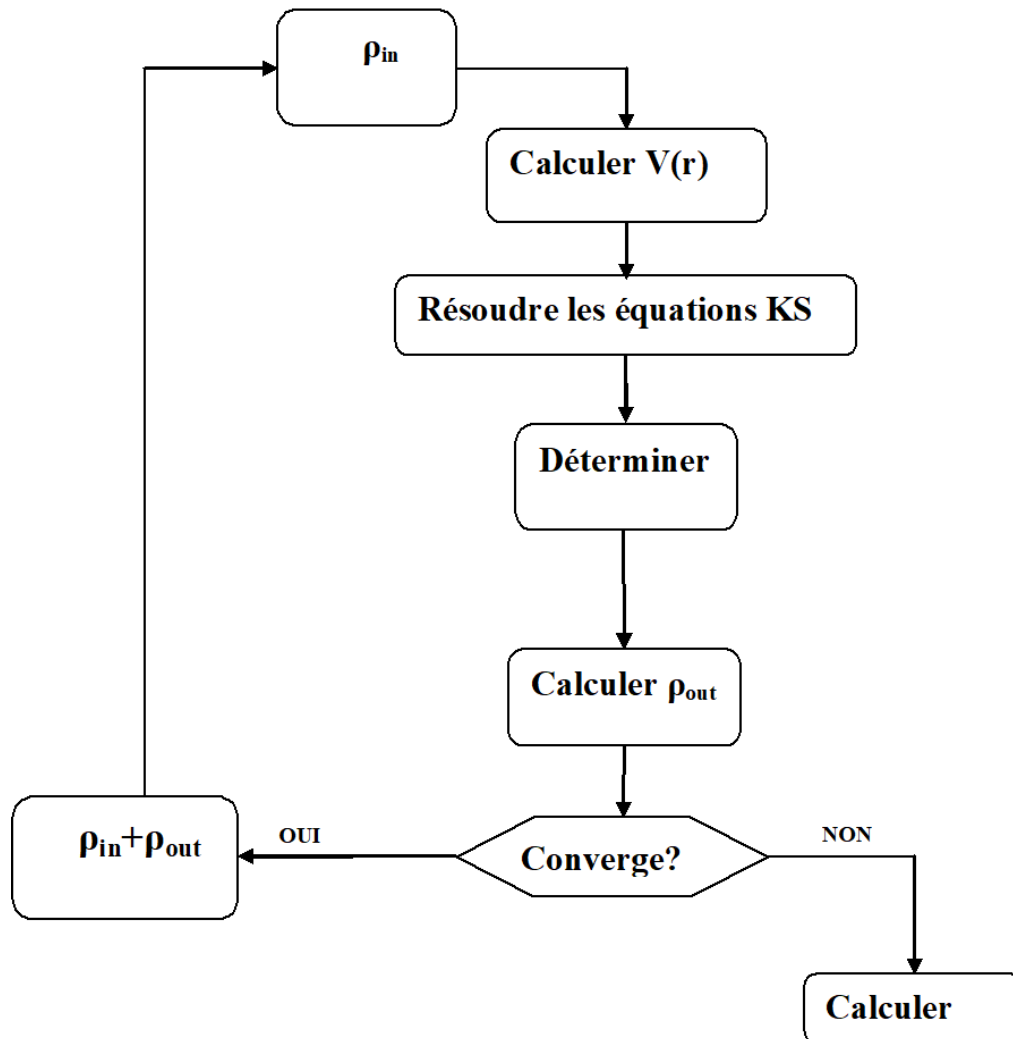
$S$  : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.16).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad \text{II.31}$$

$I$  représente la 1<sup>ème</sup> itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



**Figure. (II.1)** : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).

## II.6. Méthode des Ondes planes Augmentées et Linéarisées

### II.6.1. Introduction

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disposition de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

1. Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).

2. Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires.
3. Les méthodes *ab-initio* (premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [20,21], utilisable, par exemple, pour les bandes « *d* » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (OPW) [21,22] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « *s-p* » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [23] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Khon et Rostoker (KKR) [24,25] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [26] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

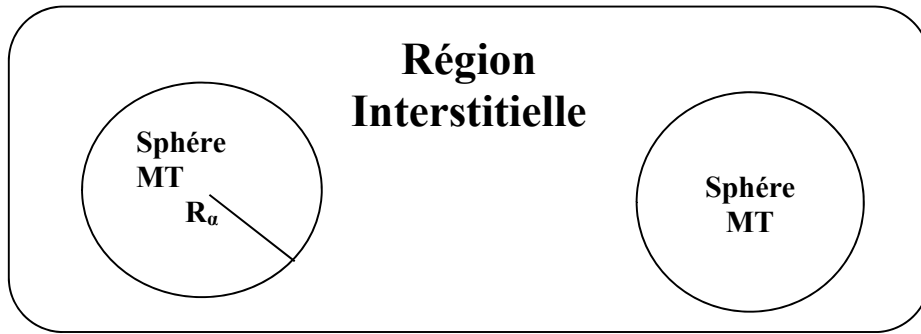
### II.6.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [24], [28], [29]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

### II.6.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [26]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solution radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).



**Figure. (II.2) :** Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.32}$$

Où,  $\Omega$  : le volume de la cellule.  $C_G$  et  $A_{lm}$  : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II.33}$$

Où :

$V(r)$  : représente le potentiel Muffin-Tin.

$E_l$  : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [26] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{II.34}$$

Où :

$U_1$  et  $U_2$  : sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Psi(r)$  à la surface de la sphère Muffin-Tin, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{II.35}$$

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

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un  $K$ -point) 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, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère Muffin-Tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* [29] et par *Andersen* [26]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $\dot{U}_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II.6.2.2. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères Muffin-Tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$   $Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r \dot{U}_l(r) \quad \text{II.36}$$

Dans les cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, a la surface de la sphère Muffin-Tin, la continuité avec les ondes planes a l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \left( \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) \right) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.37}$$

Ou :

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad \text{II.38}$$

Ou :

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère Muffin-Tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent de précision, par rapport a la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraine 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 LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui représente 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. Par

conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas la méthode LAPW.

*Takeda et Kubler* [30] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l_1}$  proche de  $E_{l_2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [31] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### II.6.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère Muffin-Tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non-orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même  $l$ .

### II.6.2.4. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [26]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [28,29] et les métaux de transition [32,33]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir

remédier a cette situation on a recours soit a l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit a l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### I.6.3. La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste a modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [31] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport a l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance a la méthode LAPW+LO :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad \text{II.39}$$

Où, les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

Le problème de 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, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *sjösted et al* [34] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base de APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\Phi(\mathbf{R}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{lm} C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.40}$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.41}$$

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 reste avec une base LAPW [35].

### II.6.3.1. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées a potentiel a potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [36] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau a l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est a l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel a la surface de la sphère Muffin-Tin et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II.42}$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II.43}$$

### II.6.4. Le code WIEN2K

Le code WIEN2K utilise la méthode FP-LAPW, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [37]. Il existe plusieurs versions du WIEN dont le WIEN 97 [38], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [39]. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le CSHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

#### II.6.4.1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires a l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

*nn* : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

*lstart* : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

*Symmetry* : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

*Kgen* : il génère le nombre de K-points dans la zone de Brillouin.

*dsart* : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

#### **II.6.4.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)**

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamentale sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

*Lapw0* : il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

*Lapw1* : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

*Lapw2* : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

*lcore* : il calcule les états et les densités de cœur.

*mixer* : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

#### **II.6.4.3. La détermination des propriétés**

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés élastique, propriétés optiques, ... etc.) sont alors déterminées.

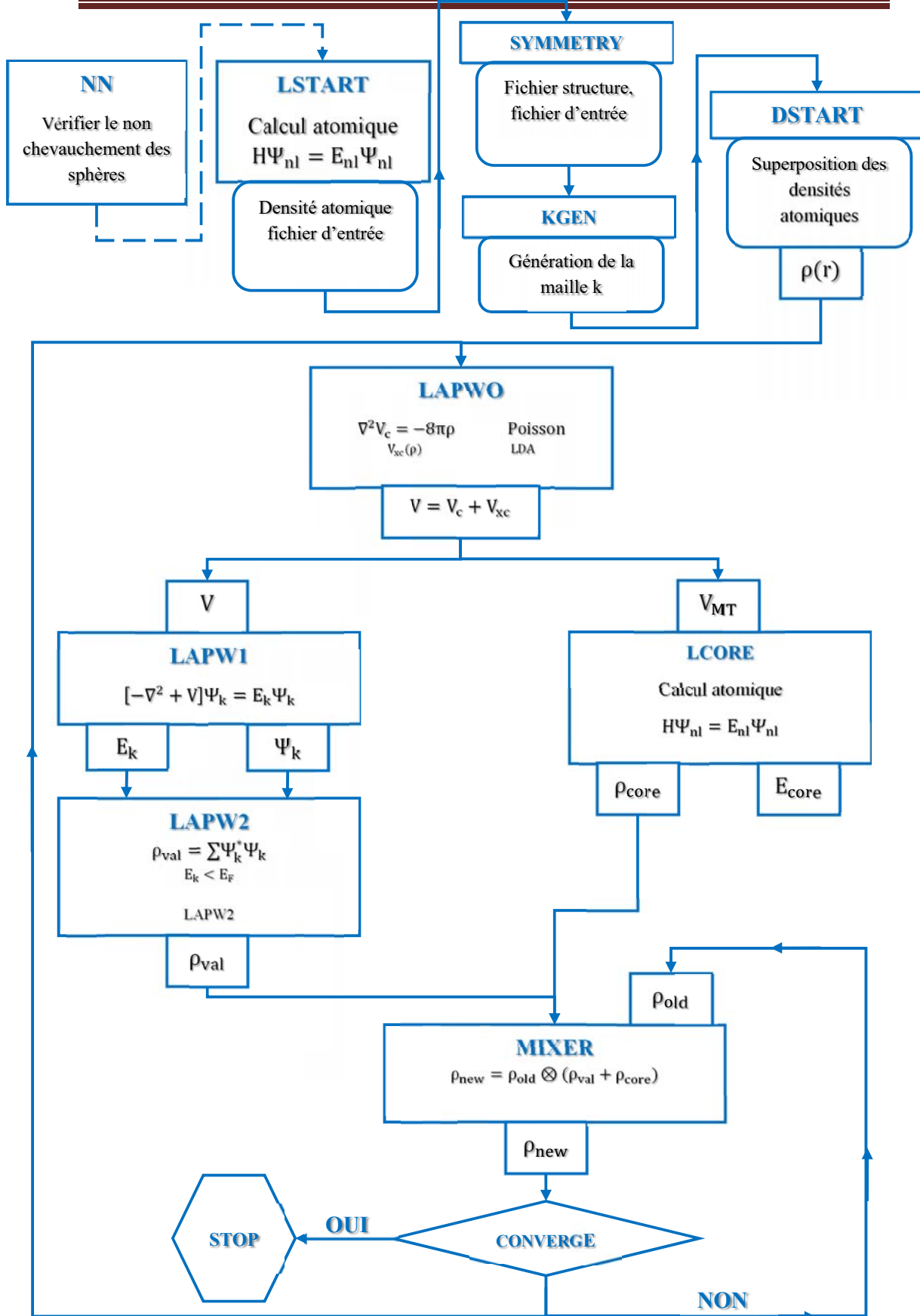


Figure. (II.3) :L'organigramme du code wien2K.

**Références**

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge philos.Soc.24,89 (1928).
- [4] V.Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); ibid 62,795(1930).
- [5] W.Kohn L.J.Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [6] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001(1934).
- [7] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [8] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1980).
- [9] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [10] J. P. Perdew and Y. M. Levy, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [11] J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. 51, 1884 (1983).
- [12] L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51,1888 (1983).
- [13] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [15] J.P. Perdew and Y.Wang, Phys. Rev. B 33,8800 (1986).
- [16] J.P. Perdew in “*Electronic structure of solids*”, Academic verlag, Berlin, 11 (1991).
- [17] E. H. Lieb, F. Y. Wu, phys. Rev. Lett. 20, 1445 (1968).
- [18] D. Singh and L. Nordstrom, planes waves, pseudopotentials and the LAPW method, second edition, Springer (2006).
- [19] V. Antonov, B. Harmon and A. Yarekon, Electronic structure and magneto-Optical properties of Solids. Kluwer Academic Publishers (2004).
- [20] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [21] J. C. Slater, “Quantum Theory of Molecules and Solids”, V2, Ch. 8 (1965).
- [22] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [23] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 864 (1937).
- [24] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [25] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [26] O. K. Andersen, Phys. B 12, 3060 (1975).
- [27] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [28] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [29] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B42, 8858 (1990).
- [30] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).

- [31] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [32] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B43, 1441 (1991).
- [33] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [34] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [35] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B 64, 195134 (2001).
- [36] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [37] P. Blaha and K. Schwarz, vol.23, pp. 1535-1552 (1983).
- [38] A. WIEN “Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz.”
- [39] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating Crystal properties: Vienna University of Technology, Austria, (2012).

# chapitre III

## Chapitre III : Résultats et discussion

### III. Propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques de $Ti_2YZ$ (Y=Fe, Co, Ni ; Z=Al, Ga, In).

#### III. 1. Introduction

Dans ce chapitre, une étude de premier principe est entreprise afin d'explorer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des composés Heusler-complet contenant les éléments Ti, Fe, Co, In. Nous avons considéré phase (Hg<sub>2</sub>CuTi-type) pour l'étude des composés  $Ti_2YZ$  (Y=Fe, Co, Ni ; Z=Al, Ga, In).

#### III. 2. Structure cristalline

La figure (III.1) nous renseigne sur la structure cristalline possible à avoir dans la stabilité des composés Heusler-complet  $Ti_2YZ$  (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In). une structure Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ( $Z^Y > Z^X$ ), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes.

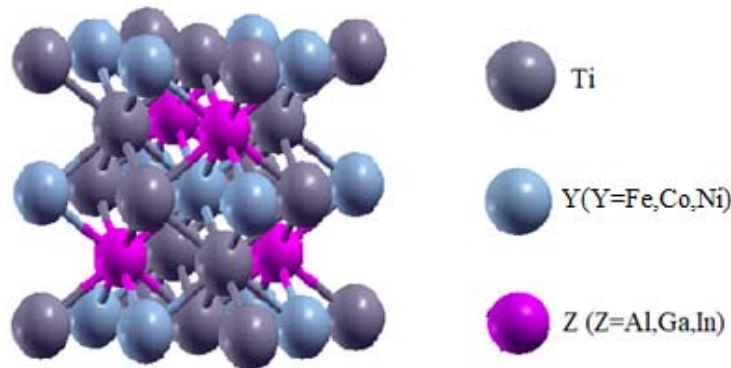
La phase Hg<sub>2</sub>CuTi-type noté x-type avec le groupe d'espace N° 216 (F43m) dans cette phase les éléments Ti<sub>2</sub> et Y changent entre eux leurs sites et la cellule unitaire aura les positions Wyckoff suivantes :

$$Ti_1 = (0, 0, 0),$$

$$Ti_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}),$$

$$Y = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}),$$

$$Z = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}),$$



**Figure. (III.1) :** Représentation schématique de la structure x-type pour les alliages.

#### III. 3. Détail de calcul

Les propriétés structurales ont été déterminées en utilisant le code Wien2K [3-5] qui est une application directe de la méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW, et cela en effectuant des calculs scalaires relativistes. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA [6-7], en utilisant le paramétrage Wu et Cohen (WC-GGA).

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés sous forme de combinaison d'harmoniques sphériques centrée autour des sites atomiques avec un cut-off égal à 10 et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Nous avons pris le paramètre  $R_{mt.K_{max}}$  qui contrôle la taille des bases égale à 8.

Dans ces calculs, nous avons utilisé un rayon  $R_{mt}$  dans le tableau (III.1). La valeur de  $G_{max}$  est 14, dont  $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes de la densité de charges. L'énergie de séparation entre les états de valence et du cœur est prise égale à -6.0 Ry. L'intégration K sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [8] avec 2500 point spéciaux.

En premier lieu nous avons effectué des calculs SCF (champ self consistant) en guise de Test de convergence et le procédé itératif est répété jusqu'à ce que l'erreur sur l'énergie totale calculée soit inférieure à 0.0001Ry.

**Tableau. (III.1) :** Rayon muffin-tain RMT d'élément constituant des composés  $Ti_2YZ$  (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).

Atome	$R_{MT}(\text{Bohr})$								
	$Ti_2FeAl$	$Ti_2FeGa$	$Ti_2FeIn$	$Ti_2CoAl$	$Ti_2CoGa$	$Ti_2CoIn$	$Ti_2NiAl$	$Ti_2NiGa$	$Ti_2NiIn$
Ti(1)	2.28	2.27	2.37	2.31	2.31	2.39	2.34	2.33	2.42
Ti(2)	2.28	2.27	2.37	2.31	2.31	2.39	2.34	2.33	2.42
Y	2.40	2.39	2.43	2.43	2.42	2.46	2.46	2.45	2.48
Z	2.17	2.27	2.43	2.20	2.31	2.46	2.22	2.33	2.48

#### III .4. Etude des Propriétés structurales des composés $Ti_2YZ$ (Y=Fe, Co, Ni ; Z=Al, Ga, In)

Les calculs ab-initio de la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés  $Ti_2YZ$  (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In) dans les deux phases possibles sont représentés dans les Figures III. (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10). Les paramètres de réseaux à l'équilibre tel que les paramètres de maille ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B_0$  et sa

dérivée  $B_0'$  ont été obtenu en ajustant l'énergie totale en fonction du volume  $E_{\text{tot}}(V)$  par l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [9],

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

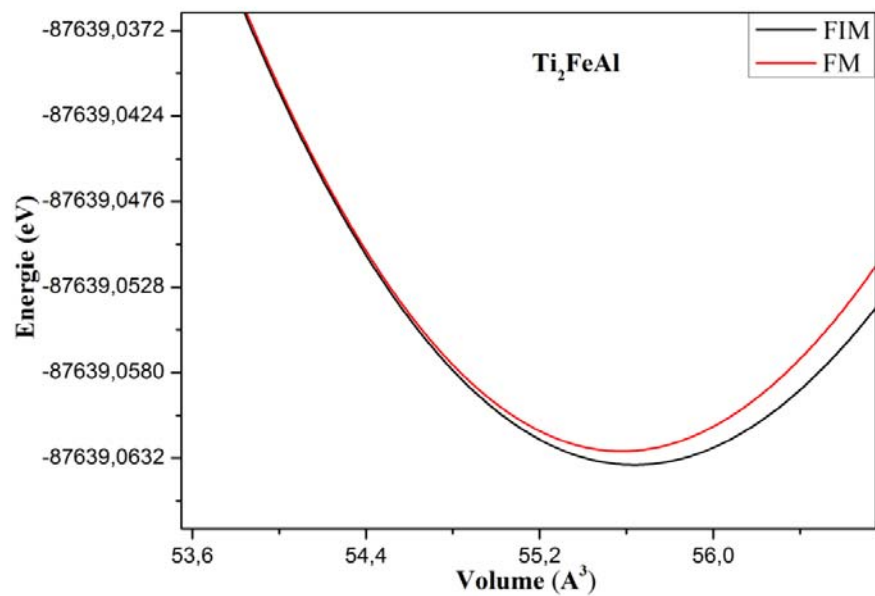
$$\Delta E(V) = E - E_{\text{eq}} \quad \text{III.2}$$

Le paramètre de Maille a l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(a)$ , le module de compressibilité  $B_0$  mesure la résistance a une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau a une pression hydrodynamique externe, la valeur  $B_0$  est liée a la courbure de la fonction  $E(V)$  :

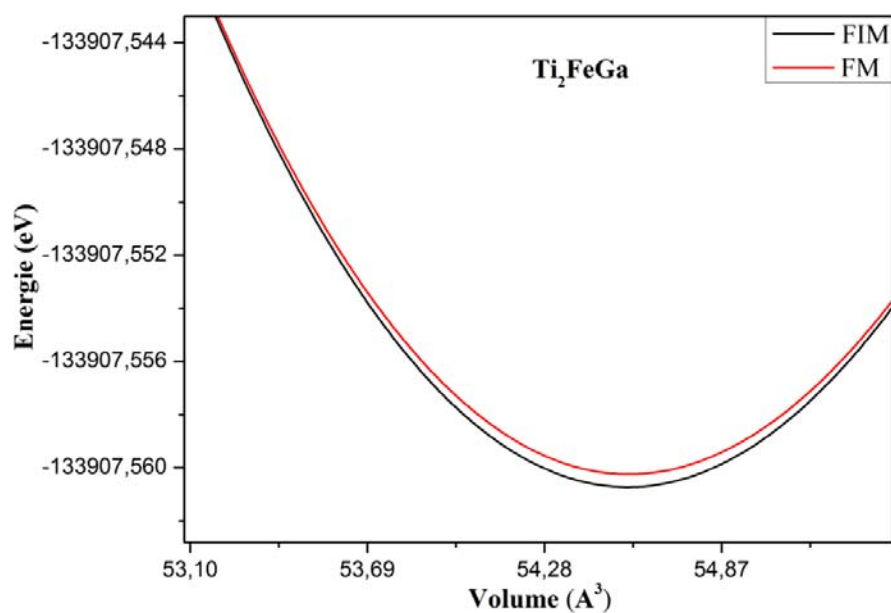
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad \text{III.3}$$

Avec  $V_0$  est le volume d'équilibre à l'état fondamental,  $E_{\text{eq}}$  est l'énergie d'équilibre et  $P(V)$  est la pression nécessaire pour maintenir la maille unité au volume  $V$ .

Les Figures III (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) présente la variation de l'énergie totale calculée en fonction du volume dans la configuration non spin polarisé (non magnétique NM) et deux configurations de spin polarisé : ferromagnétique et ferrimagnétique pour les composé Heusler  $\text{Ti}_2\text{YZ}$  ( $Y=\text{Fe, Co, Ni}$ ;  $Z=\text{Al, Ga, In}$ ) en utilisant l'approximation du potentiel d'échange et de corrélation WC-GGA « approximation du gradient généralisé ». Les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW, repris dans le Tableau (2), indiquent que la différence d'énergie totale obtenue  $E_{\text{FM}}-E_{\text{FIM}}$  pour  $\text{Ti}_2\text{YZ}$  ( $Y=\text{Fe, Co, Ni}$ ;  $Z=\text{Al, Ga, In}$ ), montrant que ces composée est stable dans la phase ferrimagnétique, tout à fait en bon accord avec d'autre travaux.



**Figure (III.2).** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $\text{Ti}_2\text{FeAl}$ .



**Figure (III.3).** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $\text{Ti}_2\text{FeGa}$ .

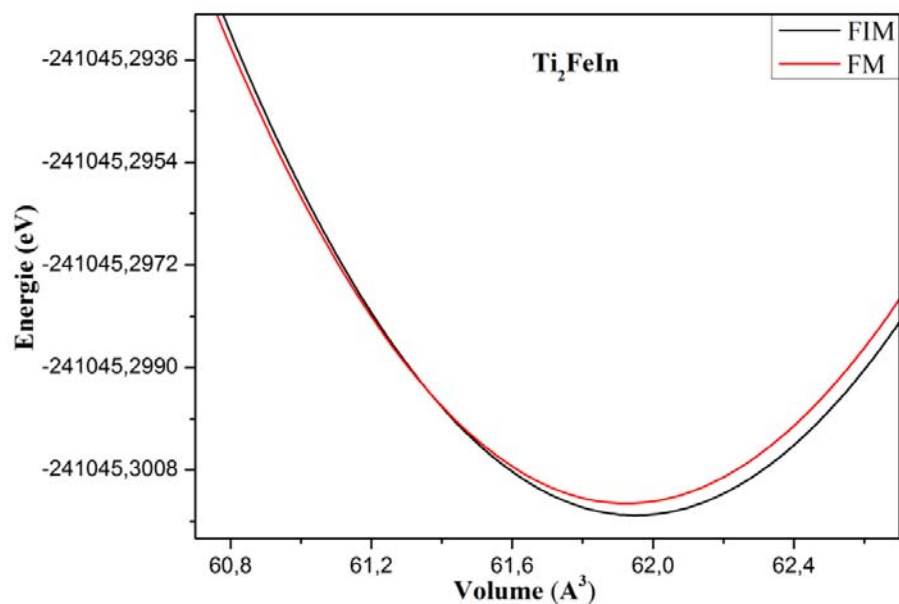


Figure (III.4). La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $\text{Ti}_2\text{FeIn}$ .

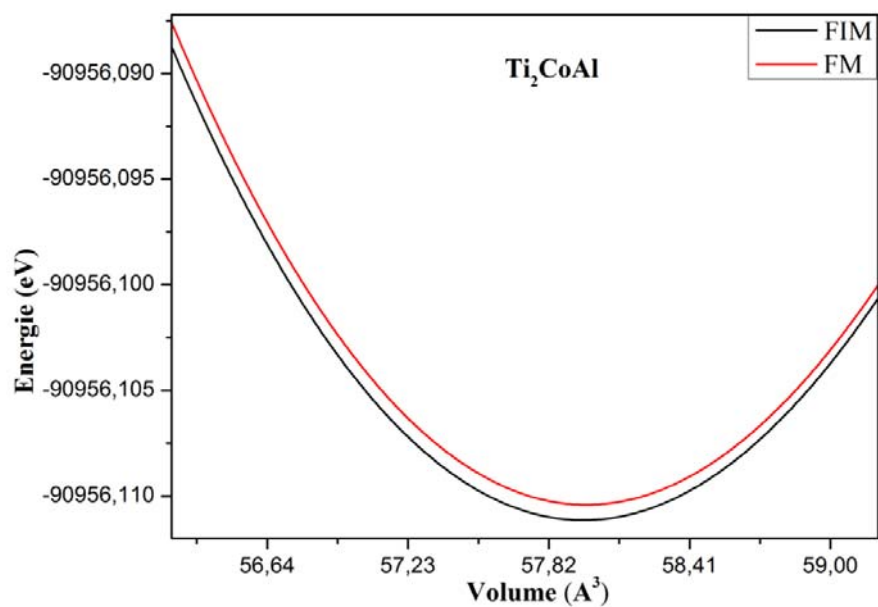
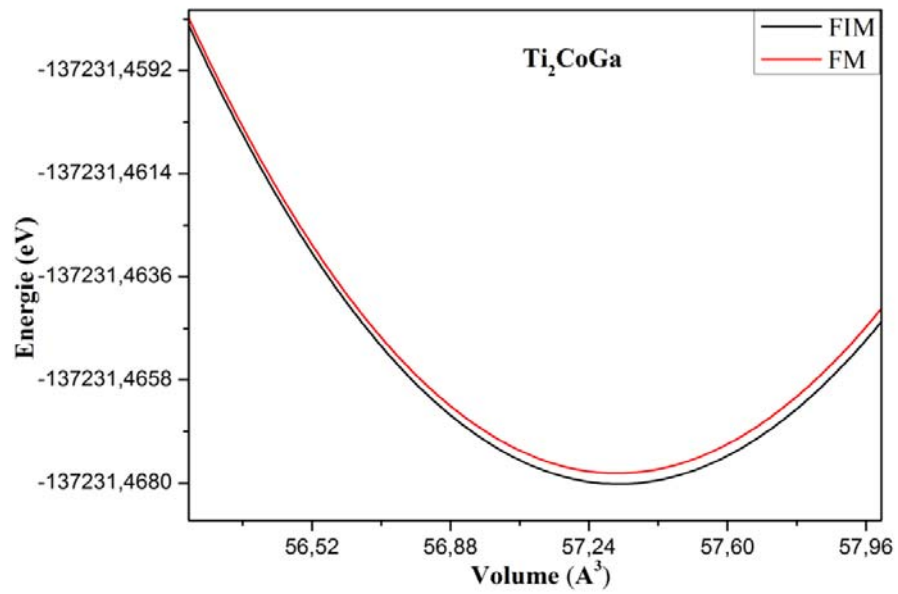
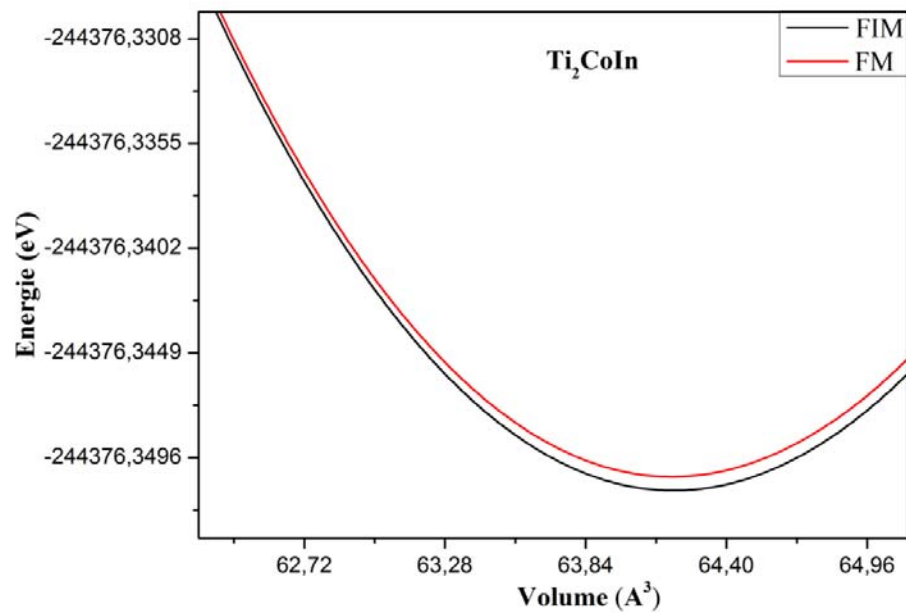


Figure (III.5). La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $\text{Ti}_2\text{CoAl}$ .



**Figure (III.6).** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $\text{Ti}_2\text{CoGa}$ .



**Figure (III.7).** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $\text{Ti}_2\text{CoIn}$ .

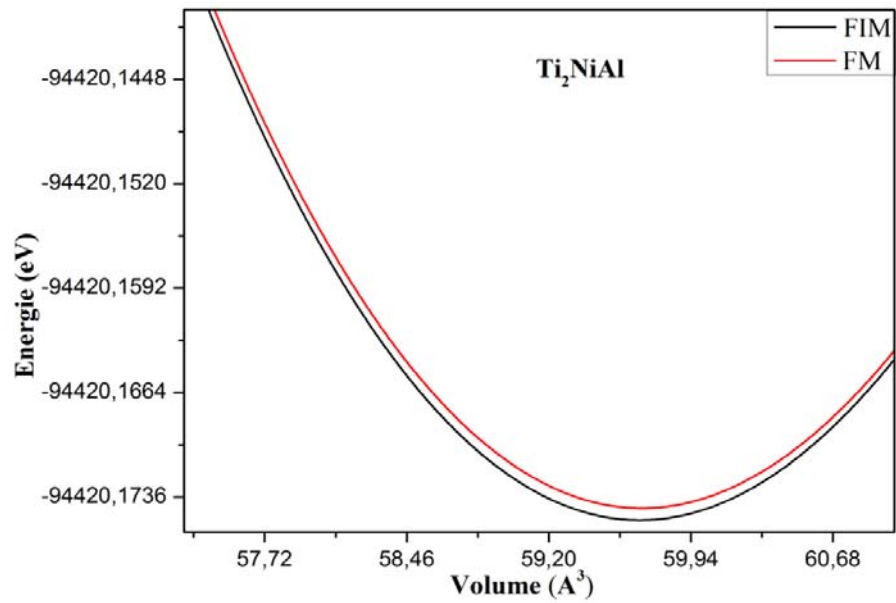


Figure (III.8). La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $\text{Ti}_2\text{NiAl}$ .

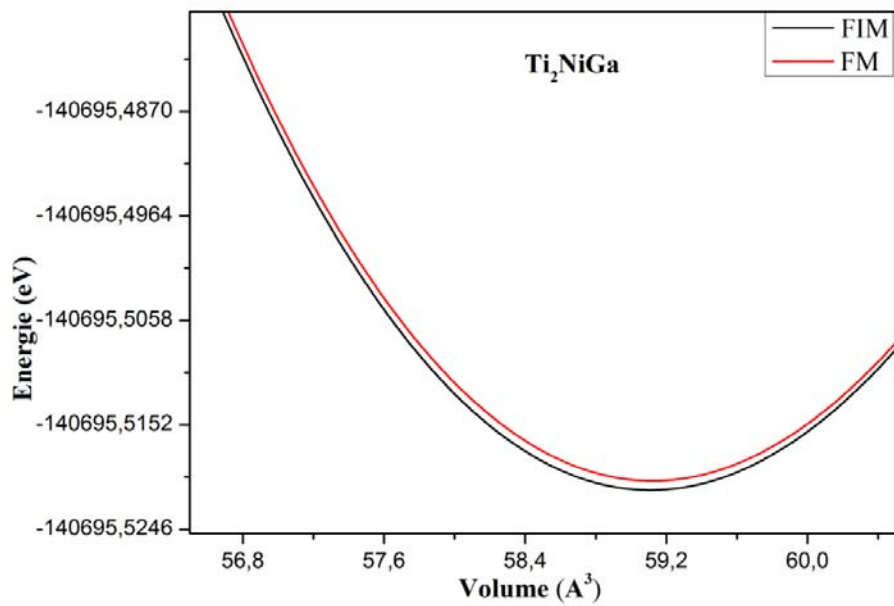
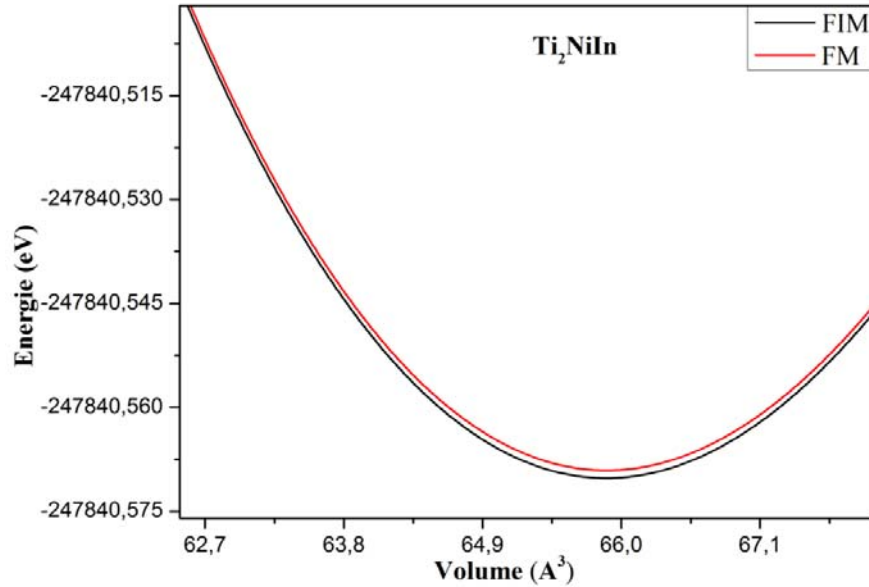


Figure (III.9). La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$ .



**Figure (III.10).** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $Ti_2NiIn$ .

**Tableau III.2 :** Calculs des paramètres de l'état fondamental (constante de réseau  $a$  (Å), module de masse  $B$  (GPa) et dérivée première  $B'$ ) Et de la différence d'énergie ( $E_{FiM} - E_{FM}$ ) pour  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In$ ).

Composé	$a$ (Å)		$B$ (GPa)		$B'$		$\Delta E$ ( $E_{FiM} - E_{FM}$ ) (mev)
	FiM	FM	FiM	FM	FiM	FM	
<b>Ti<sub>2</sub>FeAl</b>	6.062 5.99 [27]	6.059 6.069[26]	142.69 160.539[27]	151.15 134.138[26]	4.66 4.675[27]	3.72 6.091[26]	-0.483
<b>Ti<sub>2</sub>FeGa</b>	6.0226 6.096[27]	6.0227	156.56 172.637[27]	152.74	4.42 4.836[27]	4.96	-0.476
<b>Ti<sub>2</sub>FeIn</b>	6.2832	6.2828	122.49	121.13	4.56	4.95	-0.217
<b>Ti<sub>2</sub>CoAl</b>	6.1455	6.1459	132.58	133.57	4.10	3.85	-0.054
<b>Ti<sub>2</sub>CoGa</b>	6.1225	6.1223	138.90	139.12	4.15	4.22	-0.017
<b>Ti<sub>2</sub>CoIn</b>	6.3580	6.3578	126.92	126.32	3.94	4.06	-0.045
<b>Ti<sub>2</sub>NiAl</b>	6.2053	6.2053 6.200[16] 6.180[17]	124.92	124.37 127.5[16] 124.45[17]	3.98	3.99 3.87[17]	-0.81
<b>Ti<sub>2</sub>NiGa</b>	6.1856	6.1860 6.19[16] 6.15[17]	128.81	128.59 125.3[16] 127.7[17]	4.33	4.23 4.23[17]	-0.83
<b>Ti<sub>2</sub>NiIn</b>	6.4134	6.4134 6.42[16] 6.39 [17]	118.60	118.35 119.6[16] 117.9 [17]	4.42	4.44 4.29[17]	-1.11

### III. 5. Etude des Propriétés magnétiques des composés $Ti_2YZ$ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In)

Pour observe le comportement des moments magnétiques des spins dans les composée Heusler  $Ti_2YZ$  (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In), nous avons listés dans le tableau (III.3) les moments magnétiques totaux et partiels calculés avec spin polarisé dans les sphères Muffin-Tin et dans les sites interstitiels. En faite le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau, car il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent.

L'analyse de la distribution des densités de spin dans les structures indique que le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome du Titan Ti(1) et Ti(2) avec négligeable contribution sur les atomes Z, ce qui est en bonne accord avec d'autre résultat théorique.

**Tableau III.3** : Les moments magnétiques totales est partielles de  $Ti_2YZ$  (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).

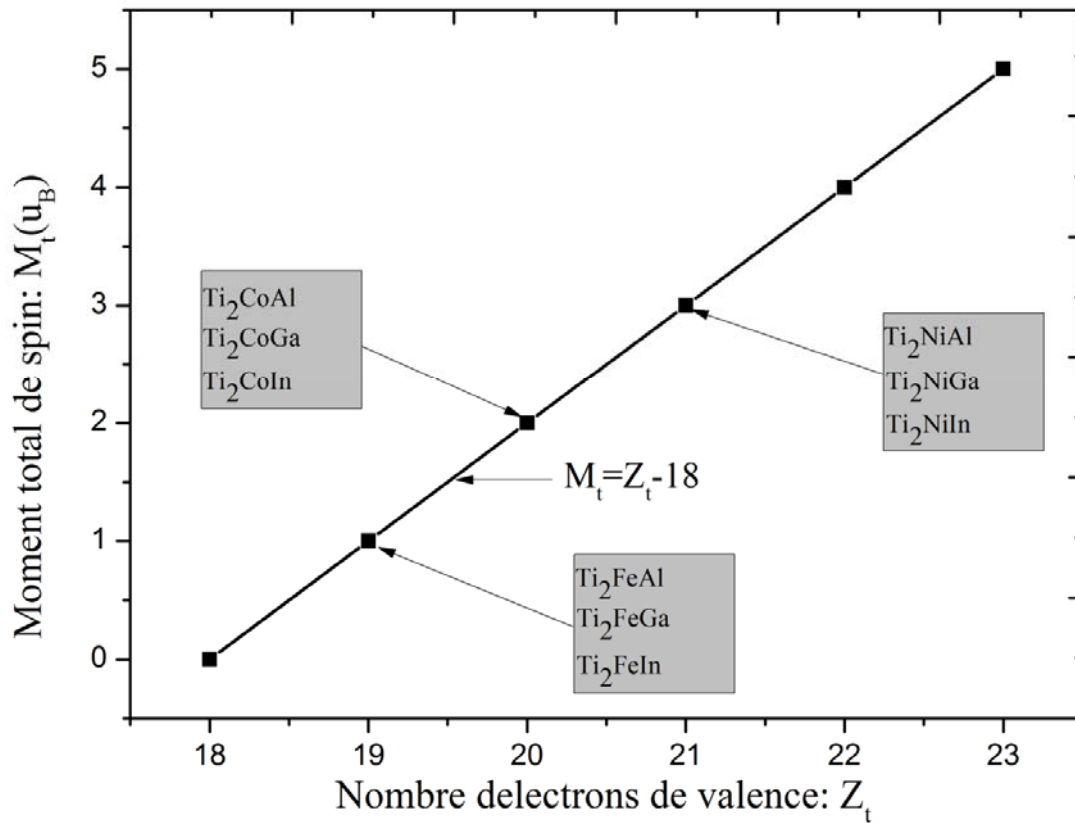
Composé	$M_{Ti(1)}(\mu_B)$	$M_{Ti(2)}(\mu_B)$	$M_Y(\mu_B)$	$M_Z(\mu_B)$	$M_{interstitiel}(\mu_B)$	$M_{tot}(\mu_B)$
<b>Ti<sub>2</sub>FeAl</b>	0.82851	0.48816	-0.60998	0.01284	0.28100	1.00
	0.86238 [26]	0.56666 [26]	-0.83923 [26]	0.00531 [26]	0.40475 [26]	0.99 [26]
	0.885 [28]	0.620 [28]	-0.963 [28]	0.021 [28]		1.00 [28]
	1.21 [29]	0.84 [29]	-1.02 [29]	-0.02 [29]		1.00 [29]
	0.987 [27]	0.639 [27]	-0.758 [27]	0.027 [27]		0.981 [27]
<b>Ti<sub>2</sub>FeGa</b>	0.78862	0.50259	-0.54750	0.00537	0.25253	1.00162
	1.22 [29]	0.93(29)	-1.09[29]	-0.06 [29]		1.00 [29]
	1.123 [27]	0.904(27)	-1.196[27]	0.008[27]		1.002 [27]
<b>Ti<sub>2</sub>FeIn</b>	1.03117	0.83504	-1.25954	0.01126	0.38702	1.00495
	1.32 [29]	1.06[29]	-1.29[29]	-0.08[29]		1.00[29]
<b>Ti<sub>2</sub>CoAl</b>	1.10286	0.60265	-0.18647	0.00331	0.47872	2.00
<b>Ti<sub>2</sub>CoGa</b>	1.08962	0.66982	-0.21699	-0.00654	0.46586	2.00
<b>Ti<sub>2</sub>CoIn</b>	1.14566	0.75272	-0.38876	-0.00134	0.49049	1.99
<b>Ti<sub>2</sub>NiAl</b>	1.43604	0.91586	0.15922	0.01484	0.47445	3.00
	1.83[16]	1.15[16]	0.10[16]	-0.08[16]	-	3.00[16]
	1.31469[17]	0.82187[17]	0.006[17]	-	0.69206[17]	3.00[17]
<b>Ti<sub>2</sub>NiGa</b>	1.40043	0.98380	0.16209	-0.00039	0.45040	3.00
	1.78[16]	1.24[16]	0.10[16]	-0.11[16]	-	3.00[16]
	0.92324[17]	1.33064[17]	0.17119[17]	-0.006[17]	0.58164[17]	3.00[17]
<b>Ti<sub>2</sub>NiIn</b>	1.39431	1.00071	0.51621	-0.00550	0.45731	3.00
	1.79[16]	1.28[16]	0.07[16]	-0.15[16]	-	3.00[16]
	1.34406 [17]	0.96383[17]	0.15075[17]	-0.003[17]	0.54553[17]	3.00[17]

Les valeurs calculées des moments magnétiques totales sont tous des entiers, ce qui est typique pour les matériaux ferrimagnétiques demi-métalliques avec une largeur de gap d'énergie dans états minoritaires au niveau de Fermi ( $E_F$ ). Selon la règle Slater Pauling [103,104], le moment magnétique adopte la valeur  $1\mu_B$  pour  $Ti_2FeZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ),  $2\mu_B$  pour les composés  $Ti_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) et  $3\mu_B$  pour  $Ti_2NiZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ). Basant sur les calculs des moments magnétiques propres a chaque atome, il est évident que les propriétés magnétiques sont principalement déterminées par le Ti(1) atomes, qui contribuent avec un moment magnétique plus élevés, le moment magnétique local des éléments Al, Ga et In sont négligeables et alignés antiparallèles aux moments du Ti(2), Fe, Co et Ni, il émerge de l'hybridation entre les métaux de transition et est provoquée par le chevauchement des fonctions d'onde des électrons comme il a été indiqué par Kandpal et al. [26].

Finalement, nous rapportons sur le calcul de la spin-polarisation ( $P$ ). Pour l'électron, la polarisation de spin ( $P$ ) au niveau de Fermi ( $E_F$ ) d'un matériau est définie par :

$$P = \frac{\rho^{\uparrow}(E_F) - \rho^{\downarrow}(E_F)}{\rho^{\uparrow}(E_F) + \rho^{\downarrow}(E_F)} \quad \text{III.5}$$

Où  $\rho^{\uparrow}(E_F)$  et  $\rho^{\downarrow}(E_F)$  sont les densités d'états dépendant du spin au niveau de Fermi  $E_F$ . Le  $\uparrow$  est attribué pour les états majoritaires (up) et les états minoritaires et les états minoritaires (down) respectivement. On remarque a partir des résultats de la polarisation de spin électronique au niveau  $E_F$ , que la polarisation de spin de nos composés est de 100% est obtenue lorsque les interactions de Coulomb sont considéré.



**Figure (III.11).** Les moments magnétiques calculés pour les composés  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni$ ;  $Z=Al, Ga, In$ ). La ligne droite représente la courbe Slater-Pauling.

### III. 6. Etude des Propriétés Mécaniques des composés $Ti_2YZ$ ( $Y=Fe, Co, Ni$ ; $Z=Al, Ga, In$ )

Dans l'étude des forces mécaniques, l'élasticité des solides doit être prise en compte. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en terme de changements relatifs en dimensions ou en forme sont appelés déformations et sont aussi données par des tenseurs. Le rapport contrainte/déformation est appelé constantes élastiques.

Les Constantes élastiques  $C_{ij}$  déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent des informations sur les caractéristiques des liaisons entre plan atomiques adjacents sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type

particulier de déformation de la maille unitaire. Les  $C_{ij}$  sont des coefficients de proportionnalité qui relie les déformations ( $\varepsilon_i$ ) au contraintes subies ( $\sigma_i$ ),  $\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j$  :

$$(\sigma_i) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \text{ Et } (\varepsilon_i) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad \text{III.6}$$

Il y a 21 constantes élastiques  $C_{ij}$  indépendantes, mais la symétrie du Cubique, réduisent se nombre a trois constantes élastiques seulement ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) pour le cubique.

La détermination des constantes élastiques exige la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies de la cellule unité.

Les formules et la procédure de calcul des constantes élastiques sont données et discutées dans la référence [11].

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  sont déterminées par les calculs de premier principe pour nos matériaux dans leur phase la plus stable. Nos matériaux sont en générale polycristalline, par conséquent il est important d'évalué le module de cisaillement. Dans ce cas, on applique les approximations de Voigt-Reuss-Hill [12, 13, 14] et le module de cisaillement est calculé par la formule suivante :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad \text{III.7}$$

Avec :

- $G_V$  : Le module de cisaillement calculé par la méthode de Voigt
- $G_R$  : Le module de cisaillement calculé par la méthode de Reuss

Les Modules  $G_V$  et  $G_R$  ainsi que le module de compressibilité  $B_V$  et  $B_R$  pour les cristaux cubiques sont définis comme suit :

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{III.8}$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{III.9}$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad \text{III.10}$$

Nous avons aussi calculé le module de Young ( $E$ ), le rapport de poisson ( $\nu$ ) et l'anisotropie lesquels sont fréquemment calculés pour les matériaux poly-cristallins afin d'examiné leurs dureté. Ces quantités sont en rapport avec le module de compressibilité  $B_0$  et le module de cisaillement  $G$  par les équations suivantes [15] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad \text{III.11}$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad \text{III.12}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad \text{III.13}$$

**Tableau. III.4 :** les valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}$  (GPa) et des modules élastiques (module de cisaillement  $G$  (GPa), module de Young  $E$  (GPa), rapport de poisson  $\nu$  et coefficient d'anisotrope) pour les composés  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In$ ).

Matériau	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G$	$E$	$\nu$	$A$	$B$	$B/G$
$Ti_2FeAl$	159.67	138.95	101.72	43.81	111.59	0.37>0.26	9.81	147.67	3.37>1.75
$Ti_2FeGa$	166.56	141.10	127.17	54.53	145.07	0.33>0.26	9.98	149.78	2.74>1.75
$Ti_2FeIn$	143.67	126.65	119.56	43.44	117.63	0.35>0.26	13.24	134.31	3.09>1.75
$Ti_2CoAl$	175.43	111.95	112.75	68.09	174.50	0.28>0.26	3.55	133.09	1.95>1.75
$Ti_2CoGa$	177.34	118.74	111.39	65.55	169.81	0.29>0.26	3.80	138.25	2.10>1.75
$Ti_2CoIn$	158.18	105.41	94.67	56.94	147.98	0.30>0.26	3.57	122.99	2.15>1.75
$Ti_2NiAl$	215.14	134.68	122.97	78.66	203.01	0.29>0.26	3.05	161.5	2.05>1.75
$Ti_2NiGa$	224.88	148.28	120.68	76.29	199.65	0.41>0.26	3.16	173.81	2.27>1.75
$Ti_2NiIn$	238.69	158.88	139.71	84.81	220.77	0.30>0.26	3.50	185.48	2.18>1.75

Les valeurs calculées des constantes élastiques et les modules élastiques des matériaux poly-cristallins ( $G$ ,  $E$ ,  $\nu$  et  $A$ ) par l'approximation (WC-GGA) sont regroupés dans le Tableau (III.5) pour nos composés.

Suivant les critères de stabilité formulée par M.Born et K.Huang [6,7], ces critères sont définis comme suit  $C_{11}>0$ ,  $C_{44}>0$ ,  $C_{11}>C_{12}$ ,  $(C_{11}+2C_{12})>0$  pour les structures cubiques, nous constatons d'après le tableau (5) que nos composés sont élastiquement stables dans des conditions ambiantes. On remarque aussi que les composés sont élastiquement stables dans des conditions ambiantes. On remarque aussi que les composés  $Ti_2NiZ$  aux modules de Young et cisaillement plus grand que les composés  $Ti_2FeZ$  et  $Ti_2CoZ$ .

Puisque les constantes élastiques dépendent fortement de la valeur du module de compressibilité et que le calcul de ce dernier est très proche de la valeur déterminée par l'équation d'état, ceci implique que notre méthode donne de bons résultats. Nous essayons maintenant de donner plus de détails sur la nature ductile ou fragile de ces composées. Les comportements de ductilité et de fragilité de matériaux peuvent être expliqués à partir de la relation proposée par Pugh [16]. Cette relation empirique relie les propriétés plastiques des matériaux avec leurs modules élastiques. Le module de cisaillement  $G$  représente la résistance à la déformation plastique, tandis que le module

de compressibilité  $B$  représente la résistance de la fracture. La valeur élevée du rapport  $B/G$  correspond à la ductilité, l'inverse correspond à la fragilité. La valeur critique qui sépare la ductilité et la fragilité est environ 1.75 ; si le rapport  $B/G$  est supérieur à 1.75 le matériau se comporte de manière ductile et si le rapport est inférieur à 1.75 le matériau se comporte de manière fragile. Le rapport de  $B/G$  de nos matériaux est supérieur à 1.75, par conséquent  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni$ ;  $Z=Al, Ga, In$ ) peuvent être classés comme matériaux ductiles.

La valeur des constantes élastique unidirectionnelle  $C_{11}$ , qui est liée a la compression unidirectionnelle le long des principales directions cristallographiques, est très supérieur a celle de  $C_{44}$ , dans ce contexte, il est a noté que le module compressibilité et de module d'Young élevée, suggérant une forte incompressibilité pour ces composé.

Principalement, la valeur typique du rapport de Poisson ( $\nu$ ) pour les matériaux ioniques est de 0.26 [17]. Les valeurs calculées du coefficient de Poisson pour les composés sont plus de 0.26, indiquant une contribution métallique dans les liaisons inter atomique.

Par l'intermédiaire du module de Young  $E$ , le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$ , nous pouvons obtenir la température de Debye  $\theta_D$ , qui est un paramètre important, fondamentale et étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique ou la température de fusion. A basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Par conséquent, la détermination de la température de Debye a partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée a partir de la mesure spécifique à basse température. Une des méthodes standard pour calculer la température de Debye  $\theta_D$  déduites des constantes élastiques, est le lien qui existe entre la vitesse du son moyenne  $v_m$  et  $\theta_D$  obtenues à partir de la relation Anderson [18]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad \text{III.14}$$

Avec  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  le nombre d'atome par unité et  $V_a$  le volume atomique. La vitesse du son moyenne  $v_m$  des matériaux poly-cristallins est définie par la formule suivante :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{III.15}$$

Avec  $v_s$  et  $v_l$  sont les vitesses de compression et de cisaillement, respectivement qui peuvent être obtenues à partir de l'équation de Navier [19] :

$$v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{Et} \quad v_l = \sqrt{\frac{B + \frac{4G}{3}}{\rho}} \quad \text{III.16}$$

Nous illustrons dans le tableau (III.5) les valeurs calculées de  $v_s$ ,  $v_l$ ,  $v_m$  et  $\Theta_D$  pour les phases stables de nos composés. En constatant de ce tableau que le composé  $\text{Ti}_2\text{NiAl}$  a une température de Debye plus élevée que les autres composés.

À ce jour, autant que nous savons, il n'y a pas de données théorique ou expérimentale disponibles relativement à ces propriétés dans la littérature pour nos composés, pour cela un travail expérimental à venir sera de clarifier et prouver nos résultats calculés.

**Tableau (III.5) :** les valeurs calculées de  $v_s$ ,  $v_l$ ,  $v_m$  et  $\Theta_D$  pour les composés  $\text{Ti}_2\text{YZ}$  (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In).

Material (T=0), (P=0)	$V_s$ (m/s)	$V_l$ (m/s)	$V_m$ (m/s)	$\Theta_D$ (Kelvin)
<b>Ti<sub>2</sub>FeAl</b>	3494.58	6629.62	3907.16	302.87
<b>Ti<sub>2</sub>FeGa</b>	3480.26	6199.86	3872.93	302.20
<b>Ti<sub>2</sub>FeIn</b>	3241.77	5726.84	3605.05	269.62
<b>Ti<sub>2</sub>CoAl</b>	3927.02	6790.08	4359.08	333.35
<b>Ti<sub>2</sub>CoGa</b>	3440.31	6050.72	3824.43	295.85
<b>Ti<sub>2</sub>CoIn</b>	3106.86	5522.28	3456.78	255.49
<b>Ti<sub>2</sub>NiAl</b>	4226.58	7477.94	4700.83	355.97
<b>Ti<sub>2</sub>NiGa</b>	3744.13	6816.55	4173.73	317.07
<b>Ti<sub>2</sub>NiIn</b>	3838.10	6857.30	4272.16	313.03

### III.7. Etude des Propriétés électroniques des composés $\text{Ti}_2\text{YZ}$ (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In)

La physique moderne est capable de fournir une description théorique des propriétés électroniques de solides à partir des lois microscopiques qui gouvernent le comportement des électrons, en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes. Ceux-ci nous permettent de comprendre la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments d'un matériau. Ici, nous nous intéressons aux propriétés électroniques pour les composés Heusler  $\text{Ti}_2\text{YZ}$  (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In). En ce sens, nous avons

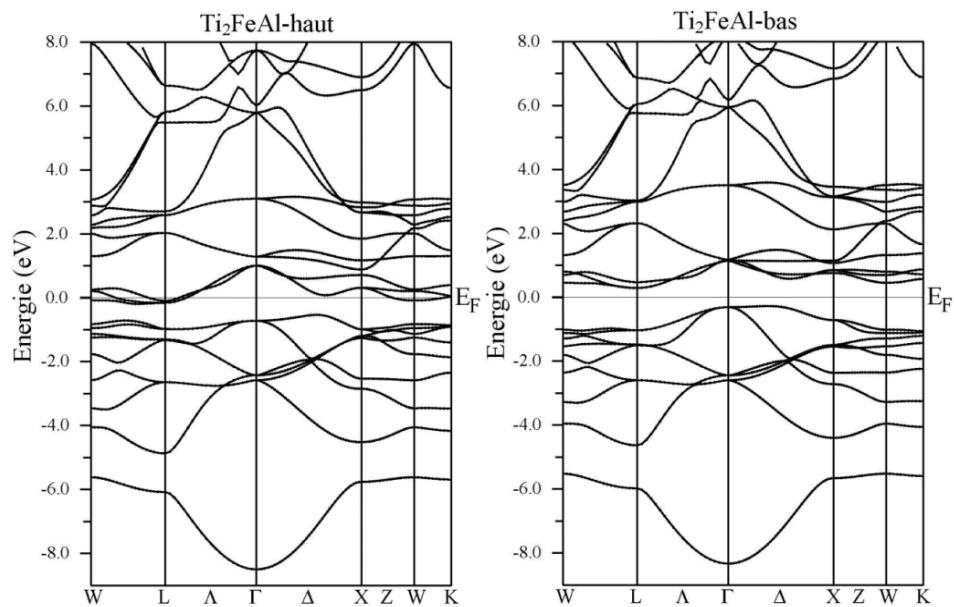
calculé plusieurs propriétés physiques du système ferrimagnétique telles que la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et la densité de spin.

### III.7. 1. Structure de bande

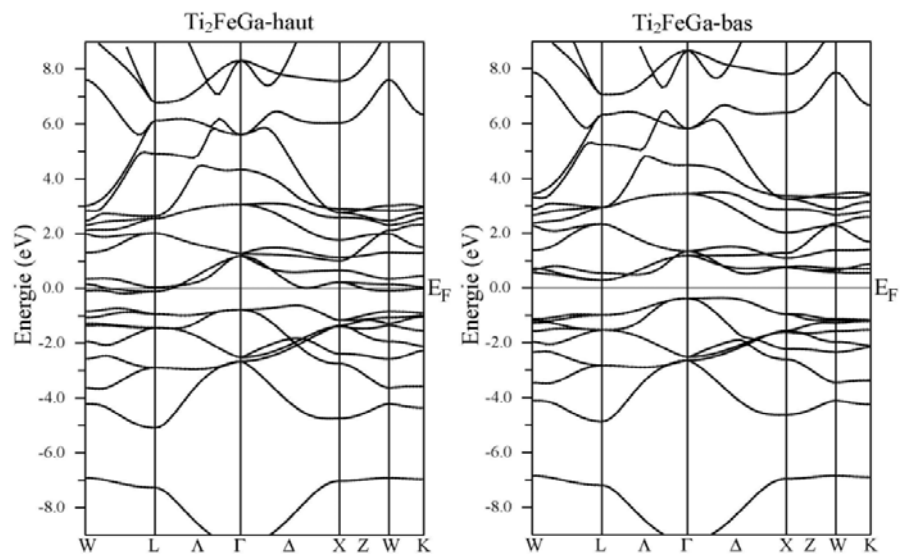
Dans cette partie, on va calculer la structure de bande pour nos composés étudiés. On a prouvé que ces matériaux se préfèrent les phases ferrimagnétiques. Dans cette section on présente les structures de bande dans les Figures III (12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19,20) et le tableau (III.6) on utilisant l'approximation GGA pour le potentiel d'échange et de corrélation qui donne une bonne description dans notre cas.

**Tableau III.6** : Calcul de la largeur de bande interdite de HM  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni$ ;  $Z=Al, Ga, In$ ).

Composé	$E_g(eV)$	
	Nos travaux	Autre travaux
<b>Ti<sub>2</sub>FeAl</b>	0.56	0.53 [28] 0.555 [27] 0.57795 [26]
<b>Ti<sub>2</sub>FeGa</b>	0.64	0.590 [27]
<b>Ti<sub>2</sub>FeIn</b>	0.60	-
<b>Ti<sub>2</sub>CoAl</b>	0.686	-
<b>Ti<sub>2</sub>CoGa</b>	0.690	-
<b>Ti<sub>2</sub>CoIn</b>	0.637	-
<b>Ti<sub>2</sub>NiAl</b>	0.44	0.46[16] 0.49 [17]
<b>Ti<sub>2</sub>NiGa</b>	0.51	0.50[16] 0.44 [17]
<b>Ti<sub>2</sub>NiIn</b>	0.38	0.39[16] 0.25[17]



**Figure (III.12).** Structure de bande électronique du composé  $\text{Ti}_2\text{FeAl}$ .



**Figure (III.13).** Structure de bande électronique du composé  $\text{Ti}_2\text{FeGa}$ .

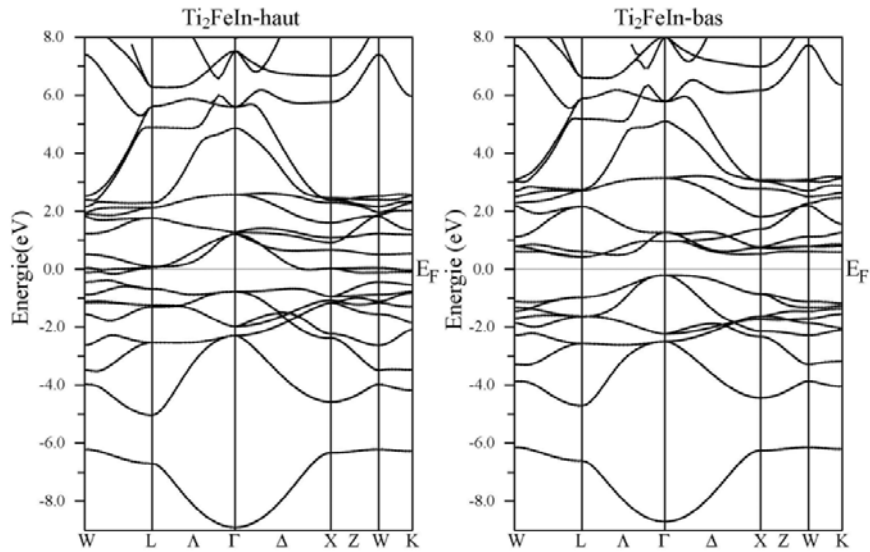


Figure (III.14). Structure de bande électronique du composé  $\text{Ti}_2\text{FeIn}$ .

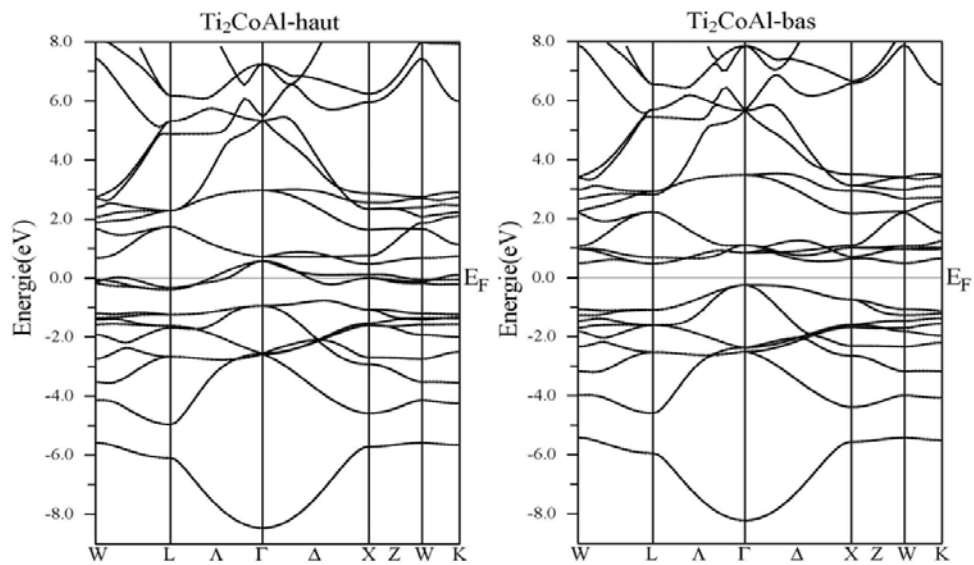
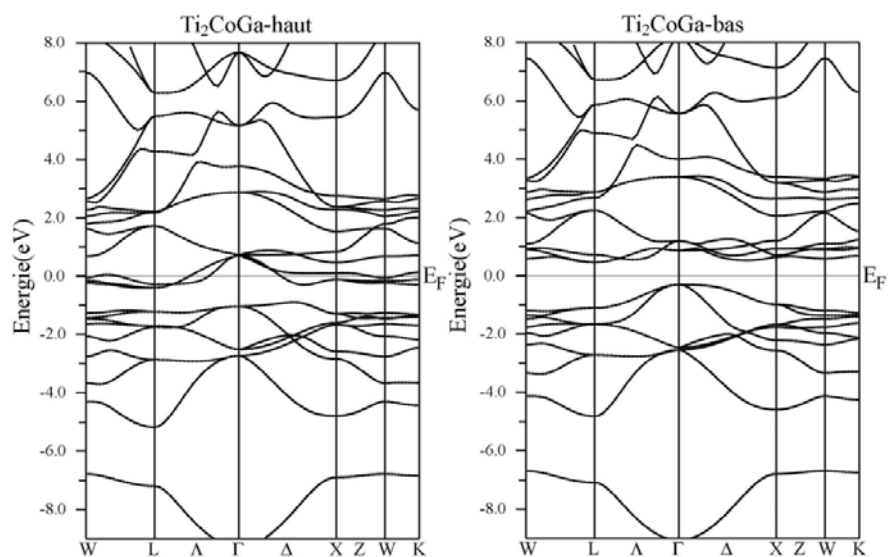
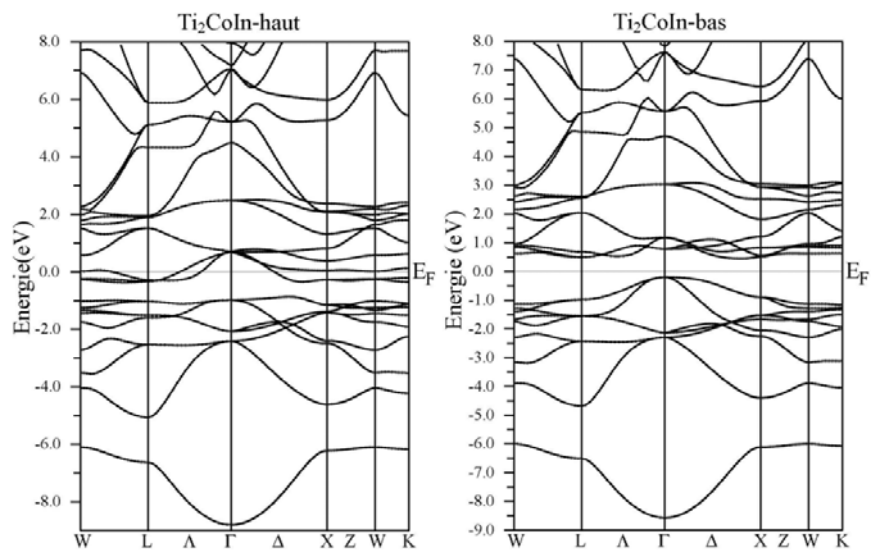


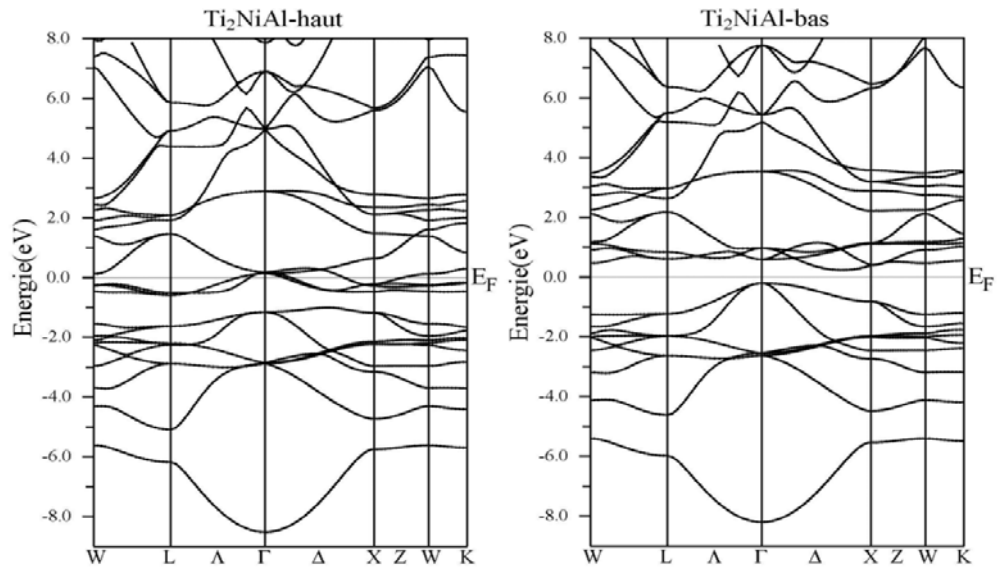
Figure (III.15). Structure de bande électronique du composé  $\text{Ti}_2\text{CoAl}$ .



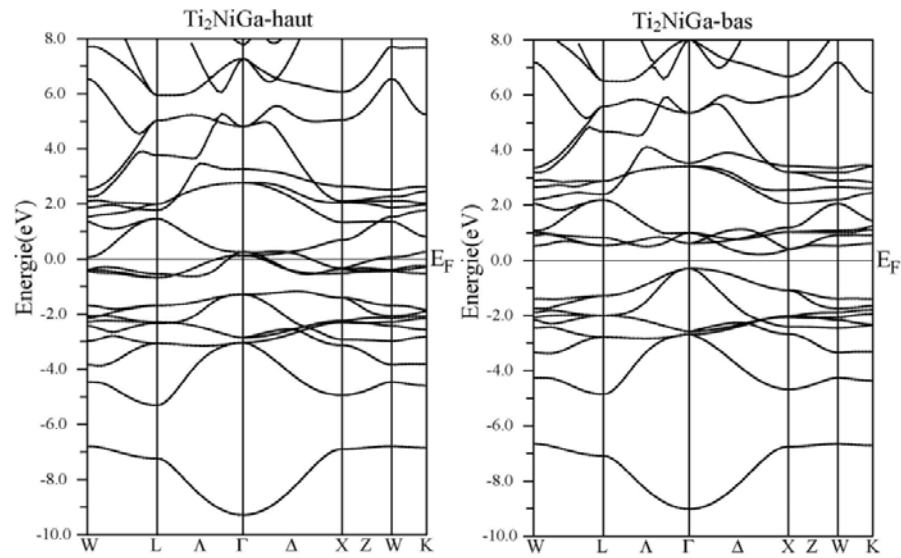
**Figure (III.16).** Structure de bande électronique du composé  $\text{Ti}_2\text{CoGa}$ .



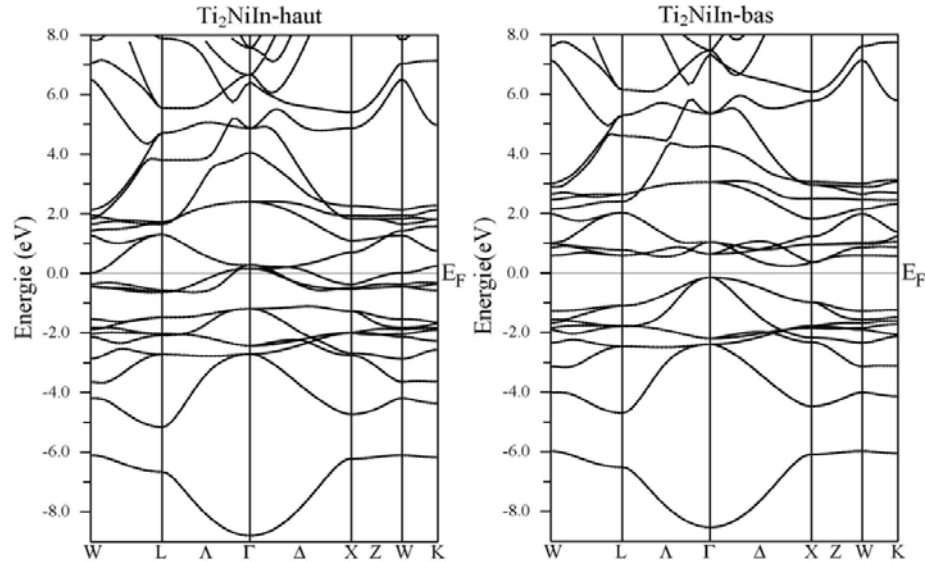
**Figure (III.17).** Structure de bande électronique du composé  $\text{Ti}_2\text{CoIn}$ .



**Figure (III.18).** Structure de bande électronique du composé  $\text{Ti}_2\text{NiAl}$ .



**Figure (III.19).** Structure de bande électronique du composé  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$ .



**Figure (III.20).** Structure de bande électronique du composé  $\text{Ti}_2\text{NiIn}$ .

Ces courbes ont été obtenues dans la configuration ferrimagnétique avec les paramètres de maille théoriques obtenues par nos calculs. Pour mieux montrer leurs structures de bandes on va donner les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Dans cet état de magnétisation, nous avons calculé la structure de bandes des notre composés en utilisant l'approche GGA pour les spins majoritaires et minoritaires.

On peut évaluée a partir des Figures III (12, 13, 14,15,16,17,18,19,20) que les bandes des deux régions valence et conduction se touchent sans être chevauchés, c.-à-d un semi-conducteur a gap nul pour les spins majoritaires, alors que dans la direction des spins minoritaires on peut remarquer la présence d'un gap indirect de valeur (0.56,0.64 0.60,0.686,0.696,0.637,0.44,0.51,0.38)eV respectivement pour les composée Heusler  $\text{Ti}_2\text{YZ}$  (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In). Ce qui est bon accord avec les résultats obtenus par d'autres travaux.

A partir de la on peut constater que les composés Heusler  $\text{Ti}_2\text{YZ}$  (Y=Fe, Co, Ni; Z=Al, Ga, In) est demi-métal ferrimagnétique.

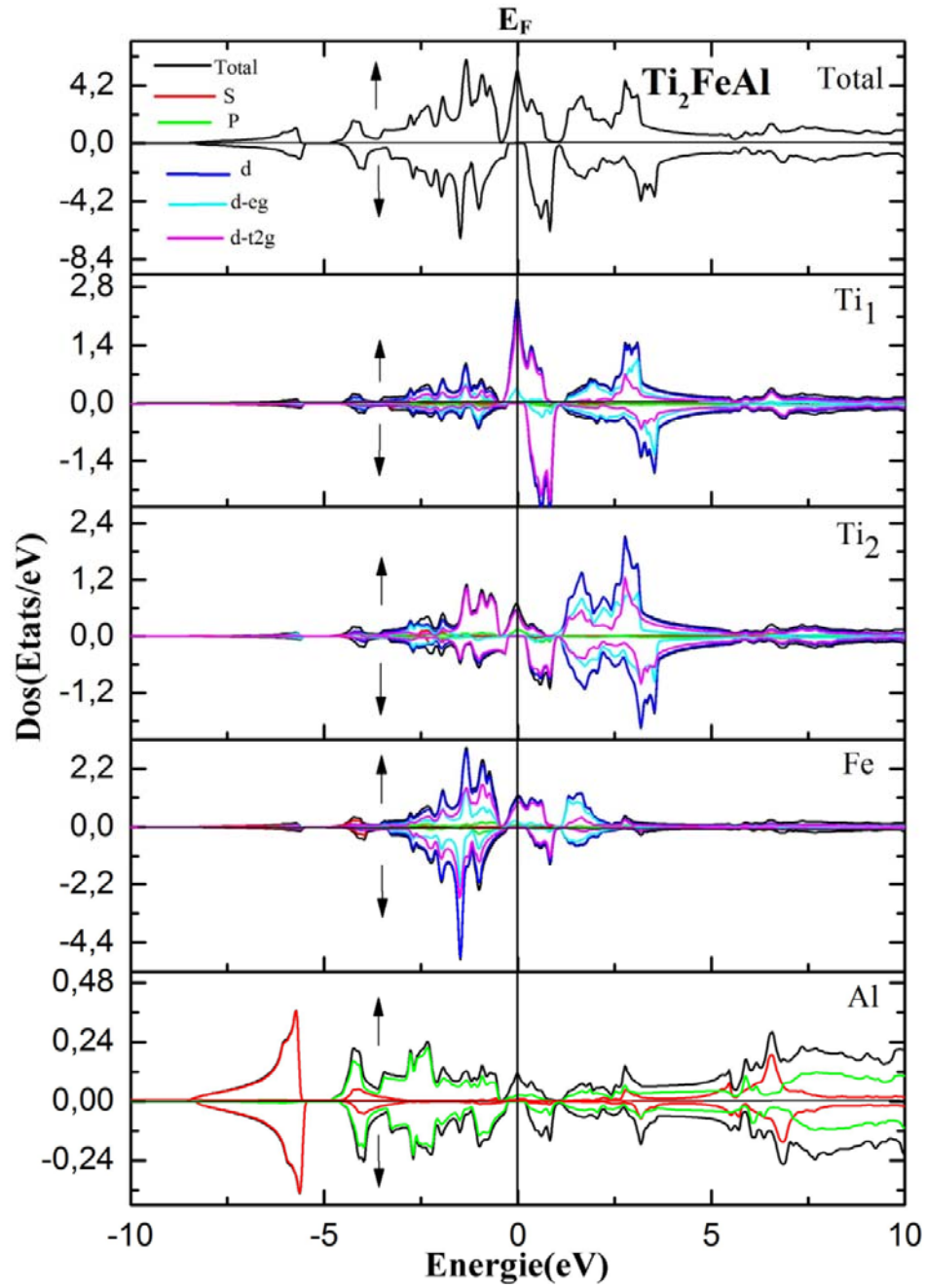
### III.7. 2. Densité d'état

La densité d'états DOS (Density Of States) apparait dans de nombreux domaines de la physique. Par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés de transport ou encore le spectre de photoémission des solides qui exigent la connaissance de DOS. Du point de vue théorique, la densité d'état contribue à l'explication d'un certain nombre de phénomènes de mécanique quantique comme par exemple l'énergie électronique totale du solide, la position du niveau de Fermi. Ces phénomènes réclament des calculs détaillés de la densité d'état électronique.

Pour l'élucidation de la nature structurale des bandes électroniques, nous avons calculé la densité d'états (DOS) totale et partielle pour les spins up et spins down de nos composés par la méthode du Tétraèdre [20], qui nécessite une grille contenant un grand nombre de points dans la zone Brillouin. Les états électroniques de valence pour ces alliages sont comme suit :

- Les elements **Ti** [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, **Fe** [Ar] 3d<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup>, **Al** [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>1</sup>, **Ga** [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>1</sup>, **In** [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>1</sup>, **Ni** [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>8</sup>, **Co** [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>7</sup>.

Cette méthode est modifiée et développée par Blöchl et ces collaborateurs [21]. Nos résultats sont illustrés dans les Figures (21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29).



**Figure (III.21).** Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{Ti}_2\text{FeAl}$ .

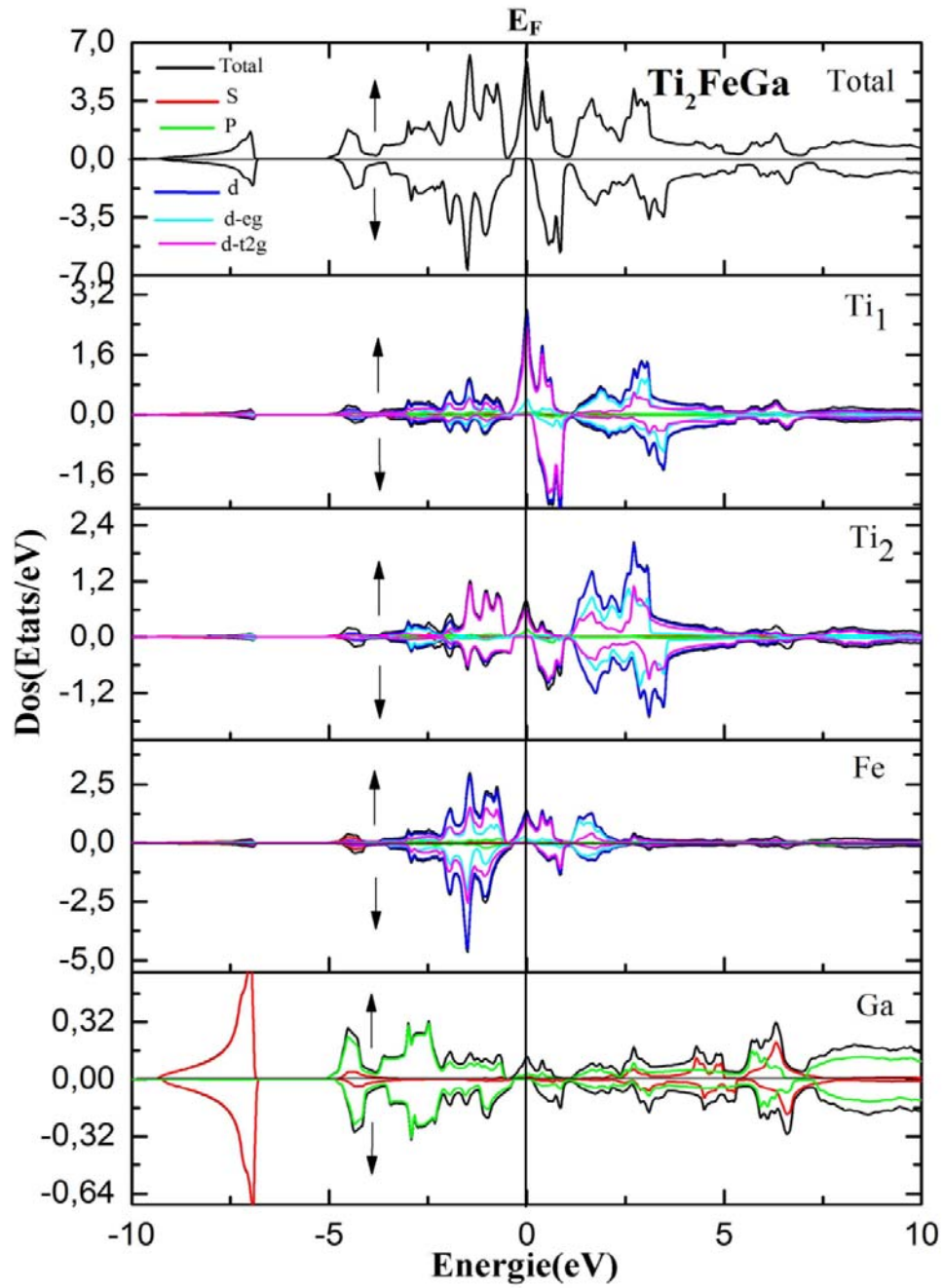


Figure (III.22). Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{Ti}_2\text{FeGa}$ .

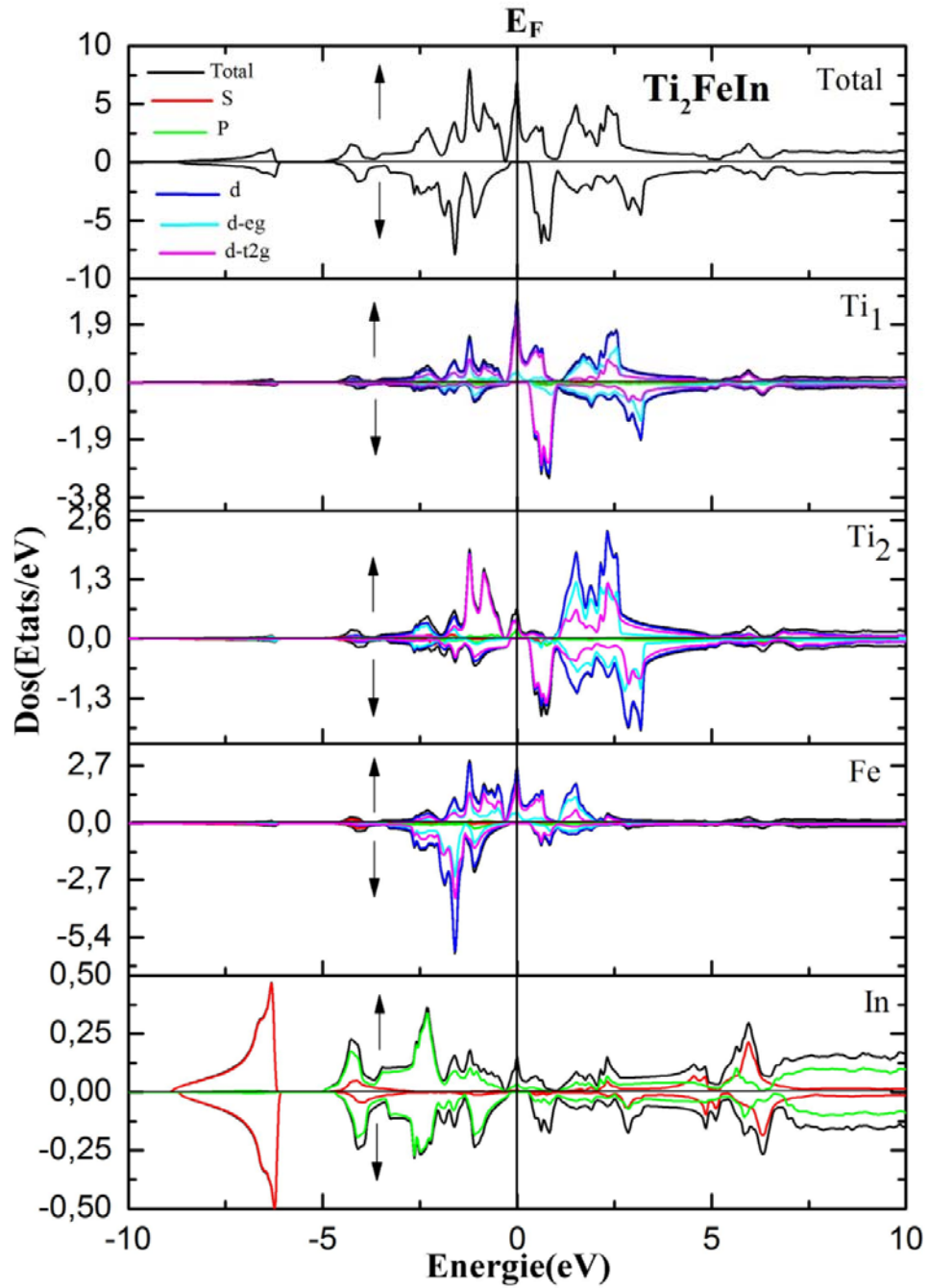


Figure (III.23). Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{Ti}_2\text{FeIn}$ .

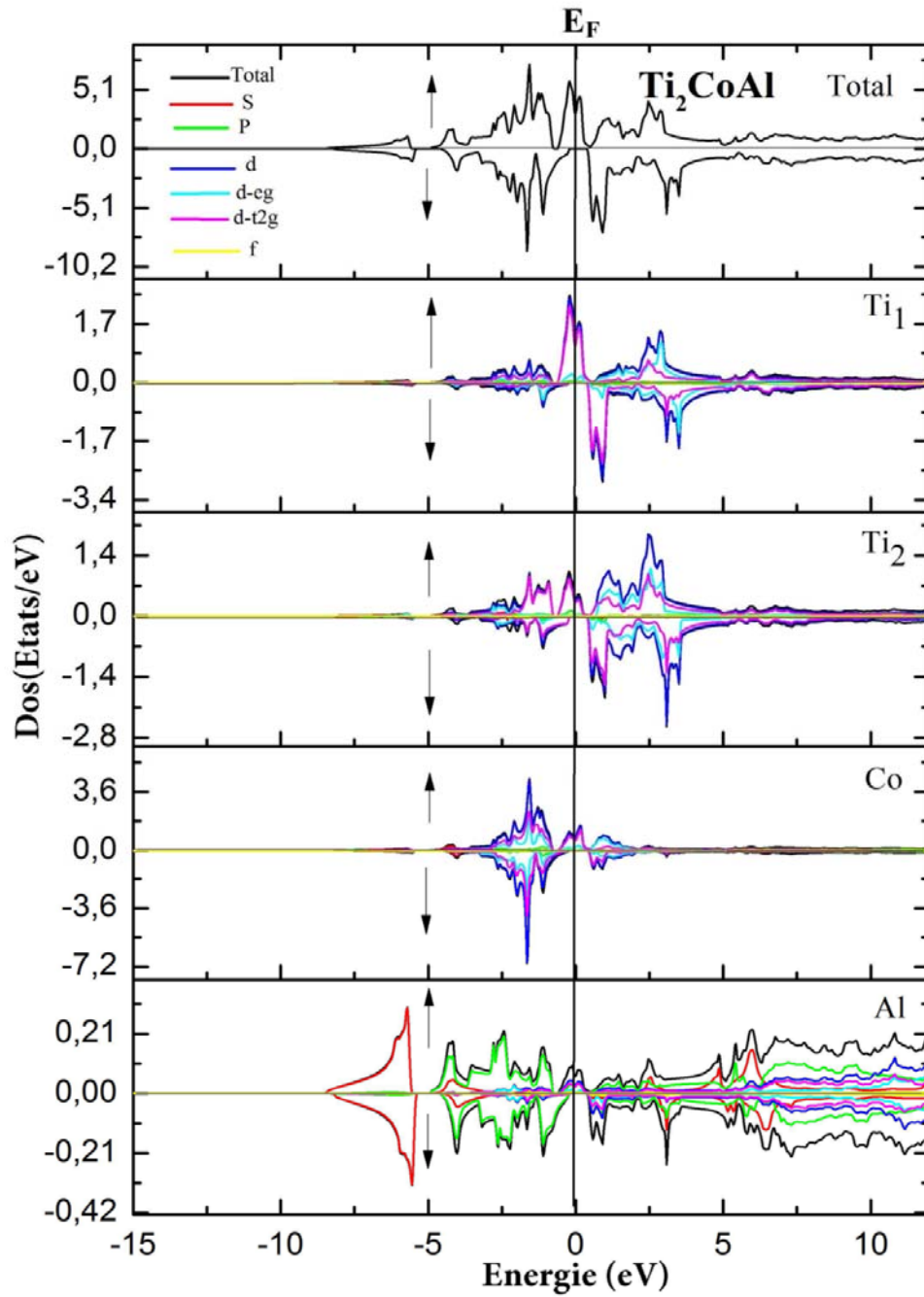


Figure (III.24). Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{Ti}_2\text{CoAl}$ .

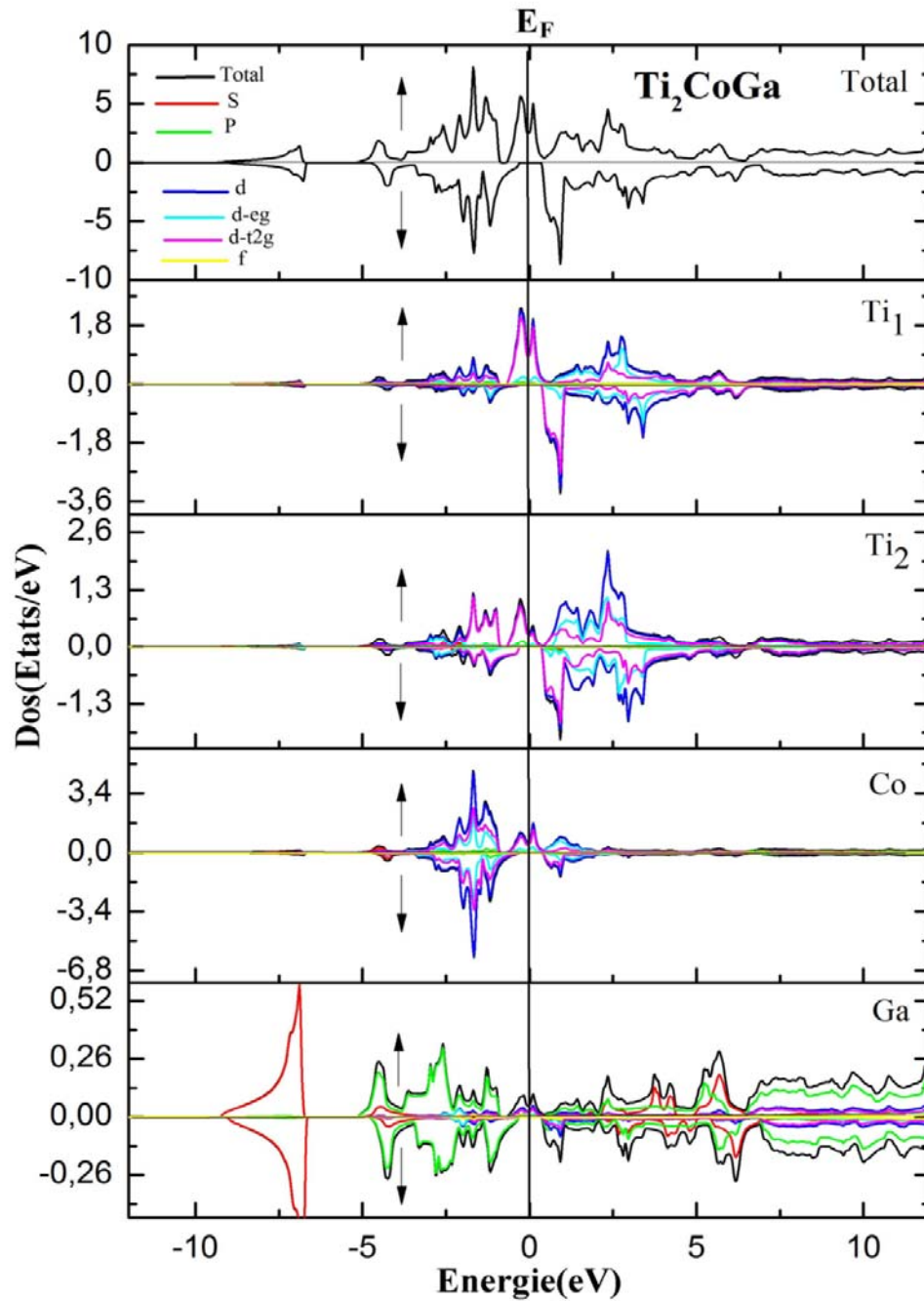


Figure (III.25). Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{Ti}_2\text{CoGa}$ .

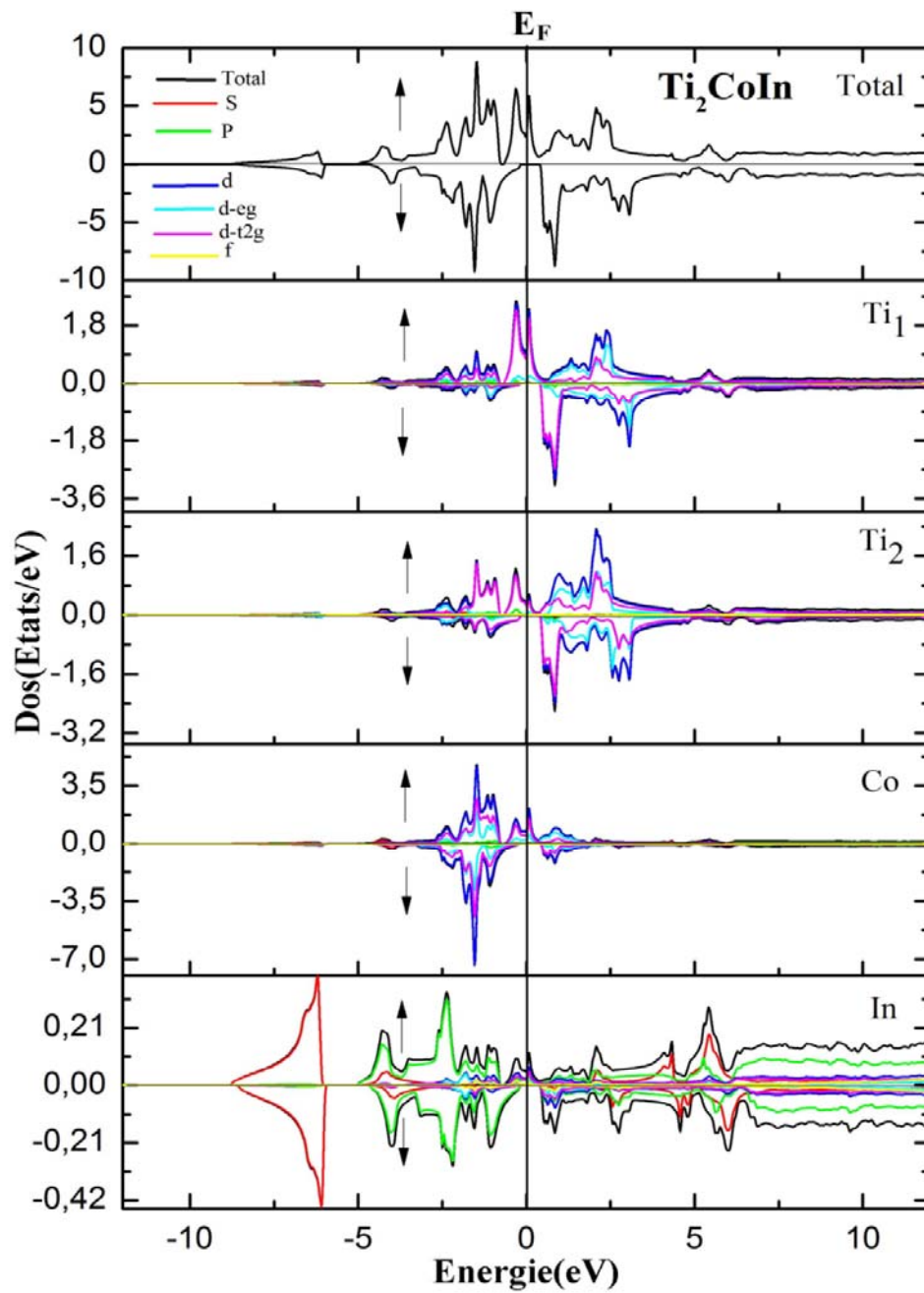


Figure (III.26). Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{Ti}_2\text{CoIn}$ .

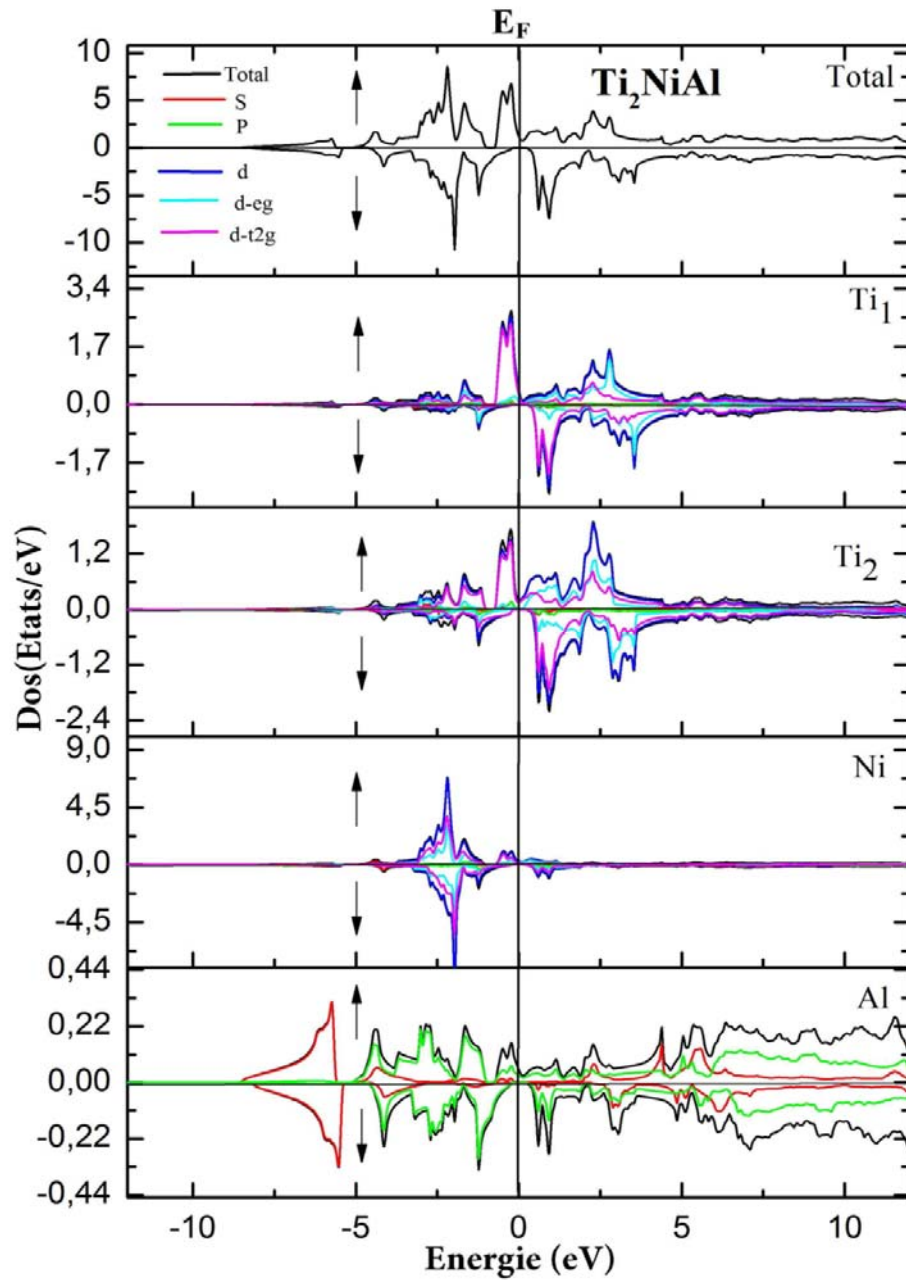
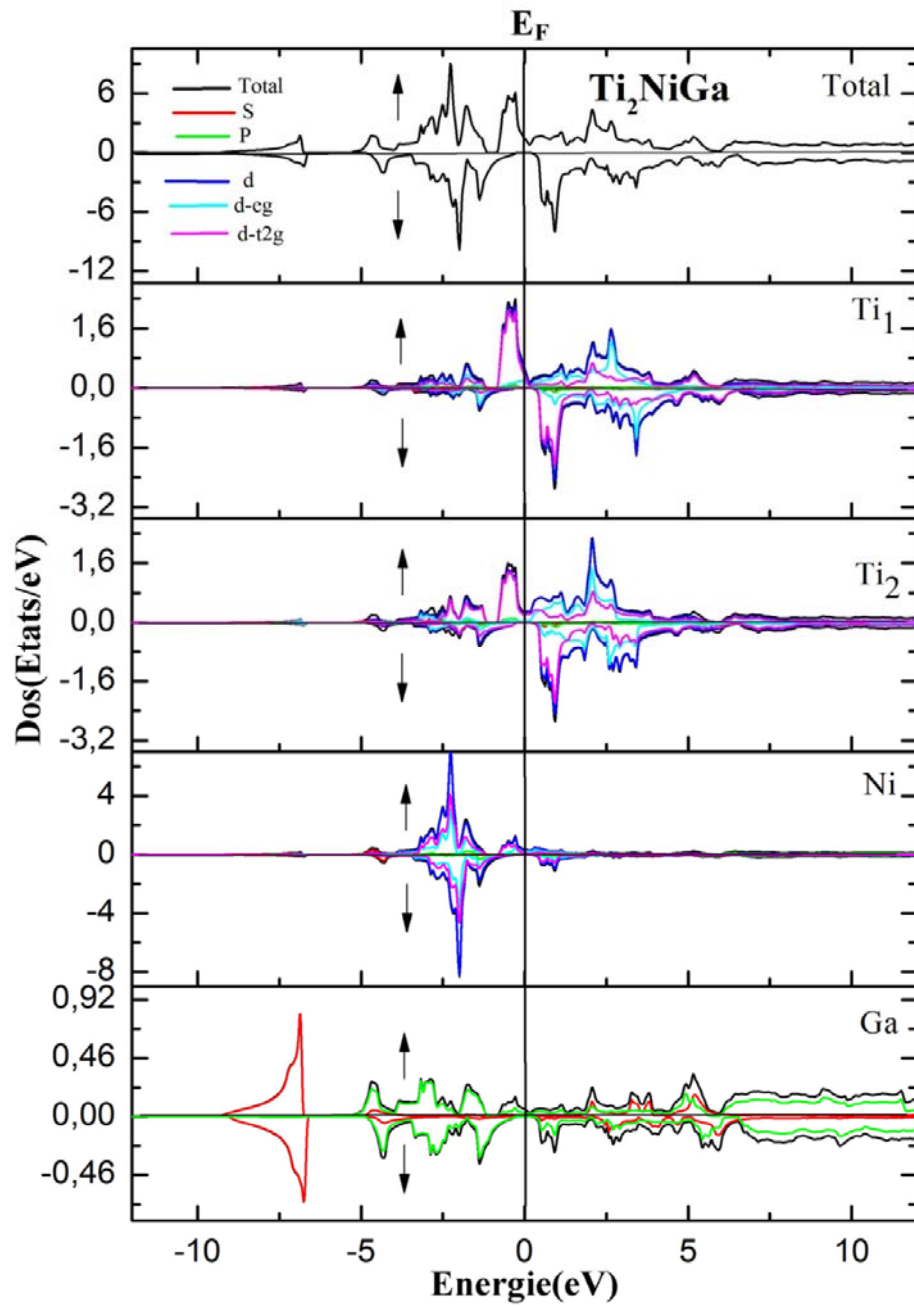
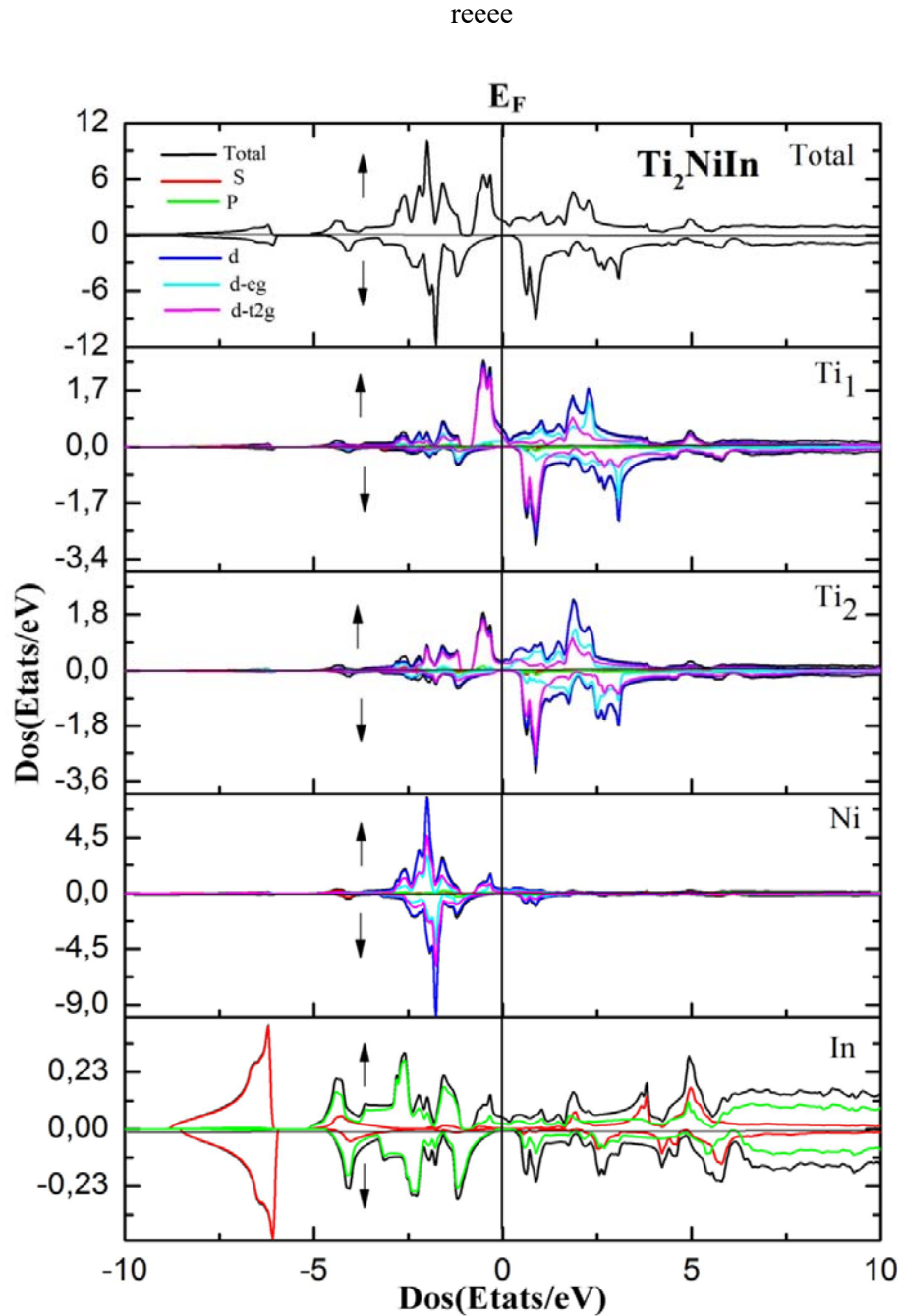


Figure (III.27). Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{Ti}_2\text{NiAl}$ .



**Figure (III.28).** Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{Ti}_2\text{NiGa}$ .



**Figure (III.29).** Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{Ti}_2\text{NiIn}$ .

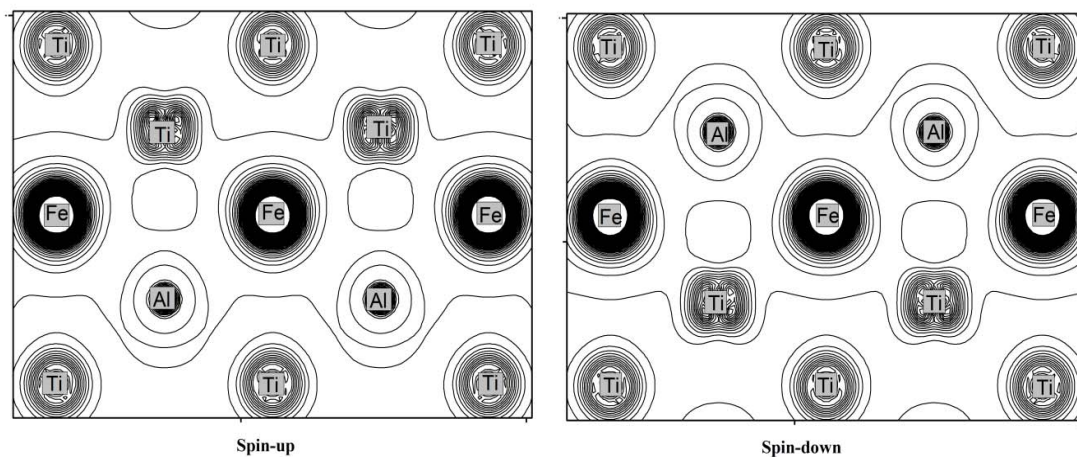
On voit qu'il a un gap d'énergie dans les états de spin minoritaire autour de niveau de fermi pour les composés Heusler  $\text{Ti}_2\text{YZ}$  ( $\text{Y}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{Z}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ), ce qui indique que ces composés présentent un caractère demi-métallique ferrimagnétique à l'état d'équilibre, des résultats similaires pour  $\text{Ti}_2\text{YZ}$  ( $\text{Y}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{Z}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) a été rapporté par d'autres travaux.

Les Dos de nos composés montrent deux régions principales, ou la première région, en dehors de la zone limitée entre  $[-5,4]$  eV, qui sont dominées essentiellement par les états (s, p) du Al, Ga et In alors que pour la région restant entre  $[-5,4]$  eV elle montre une forte hybridation des états 3d des métaux de transitions Ti, Fe, Co et Ni.

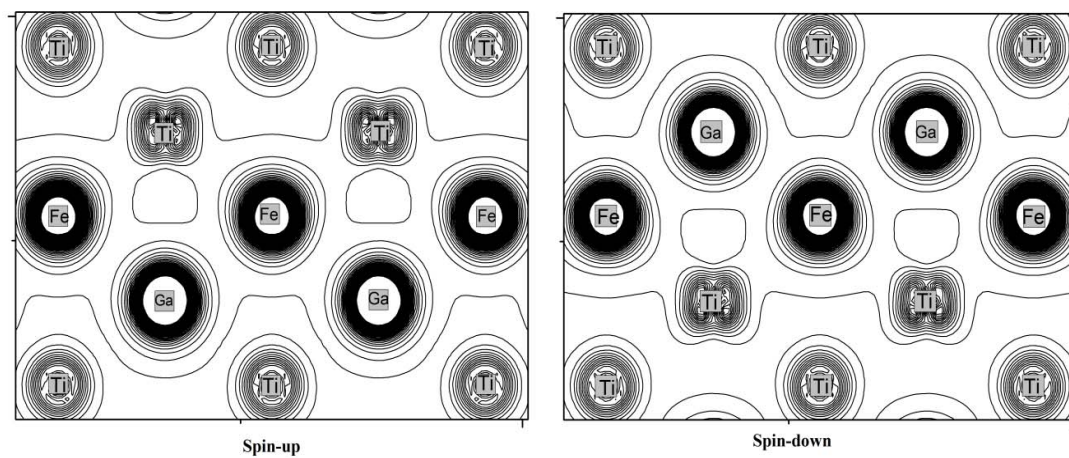
### III.7. 3. Densité de charge

La densité de charge électronique permet d'avoir une meilleure connaissance de la répartition des électrons dans le solide. En particulier, la distribution de la densité de charge selon un plan cristallographique associée à la bande de valence est un aspect important de la nature des liaisons qui s'établit entre les constituants d'un matériau. La délocalisation d'une partie du nuage électronique vers l'espace entre deux atomes est caractéristique d'une liaison covalente : les deux atomes concernés mettent en commun des électrons de valence, qui sont les électrons des dernières sous-couches en commun et forment une ou plusieurs paires d'électrons liantes. Au contraire, une répartition sphérique des électrons autour de chaque atome indique que la liaison est purement ionique, ce type de liaisons se forment entre ions de signes contraires et mettent en jeu la force électrostatique classique. Il existe tous les intermédiaires, pour lesquels on parle de liaison iono-covalente, c'est-à-dire partiellement ionique et partiellement covalente. Elle se produit lors de l'union d'un élément électro-négatif avec un élément d'électro-négativité inférieure.

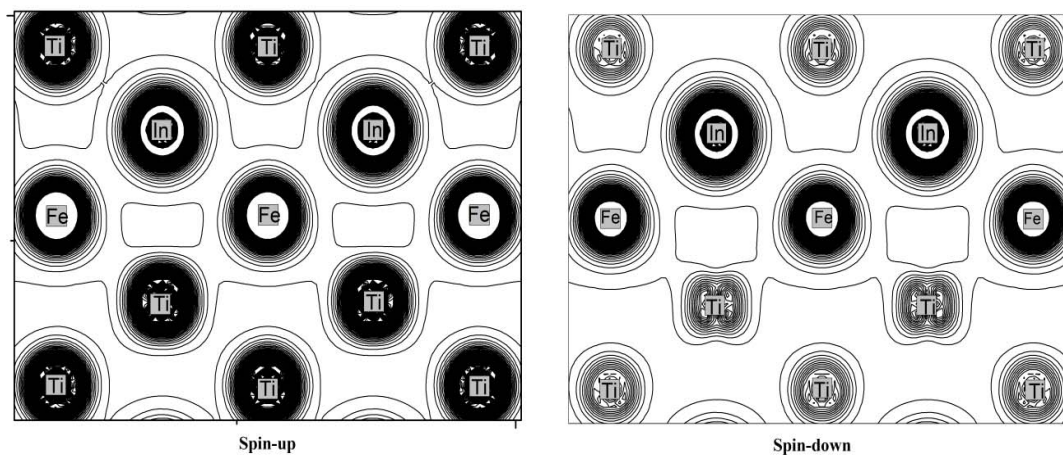
Afin de comprendre la nature de la liaison chimique, les contours des densités de charge des électrons de valence suivant le plan (110) composés sont défichés dans les figures III (30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38) pour les composés Heusler  $Ti_2FeAl$ ,  $Ti_2FeGa$ ,  $Ti_2FeIn$ ,  $Ti_2CoAl$ ,  $Ti_2CoGa$ ,  $Ti_2CoIn$ ,  $Ti_2NiAl$ ,  $Ti_2NiGa$ ,  $Ti_2NiIn$  respectivement.



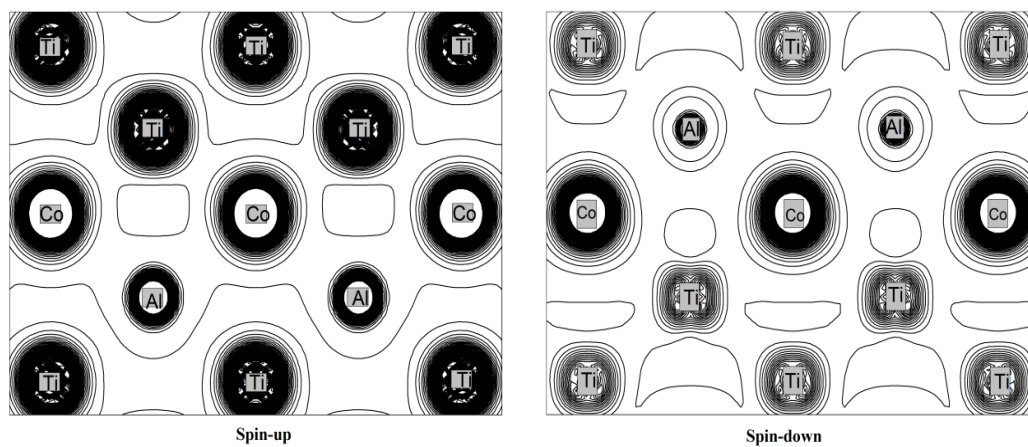
**Figure (III.30).** La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé  $Ti_2FeAl$ .



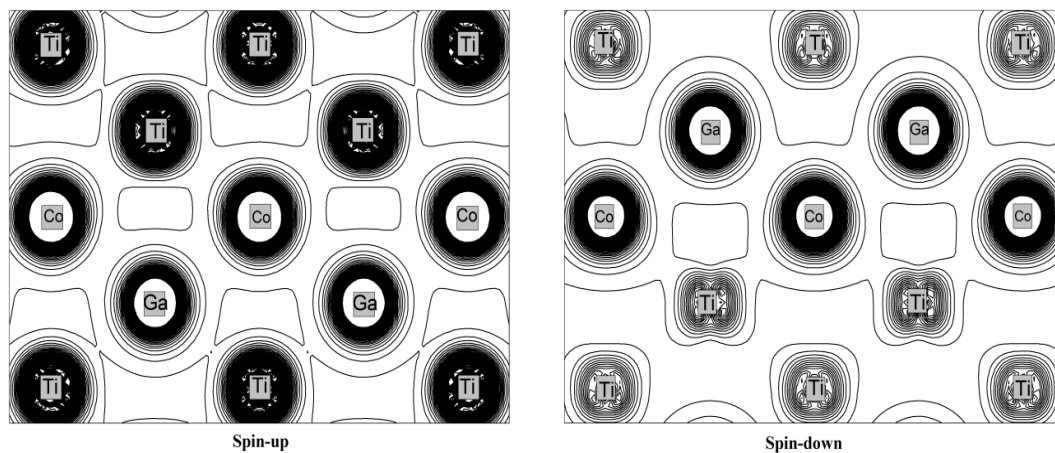
**Figure (III.31).** La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé  $Ti_2FeGa$ .



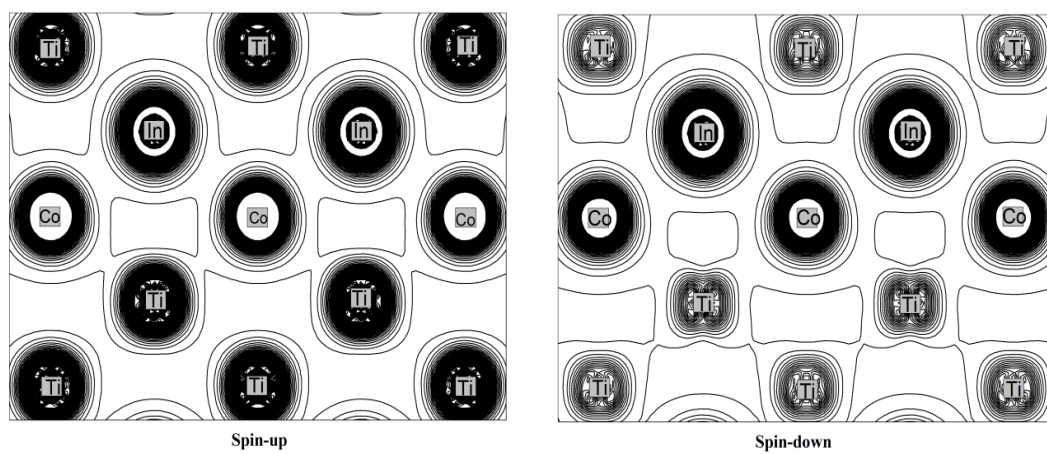
**Figure (III.32).** La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé  $Ti_2FeIn$ .



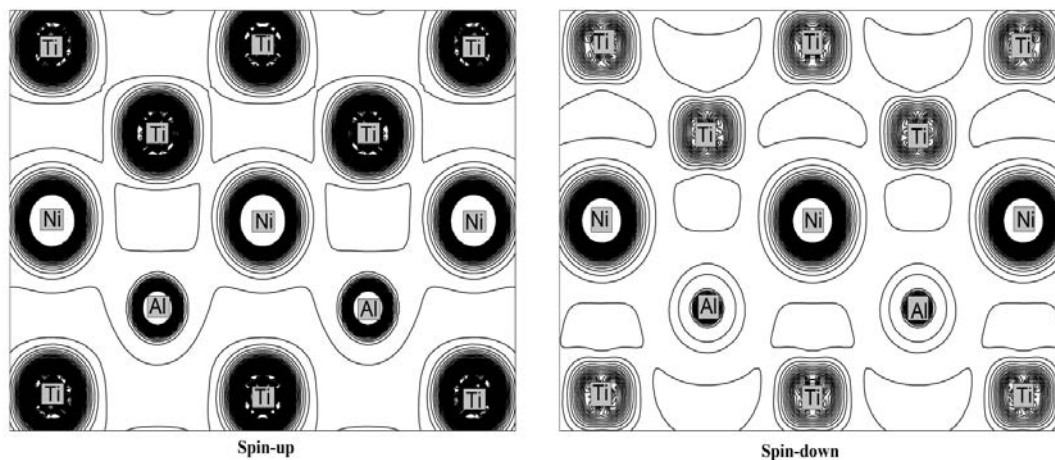
**Figure (III.33).** La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé  $Ti_2CoAl$ .



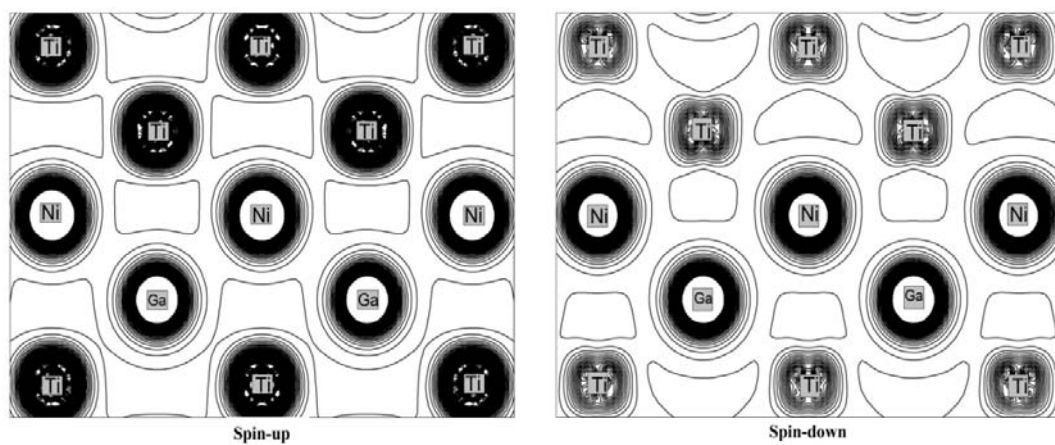
**Figure (III.34).** La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé  $Ti_2CoGa$ .



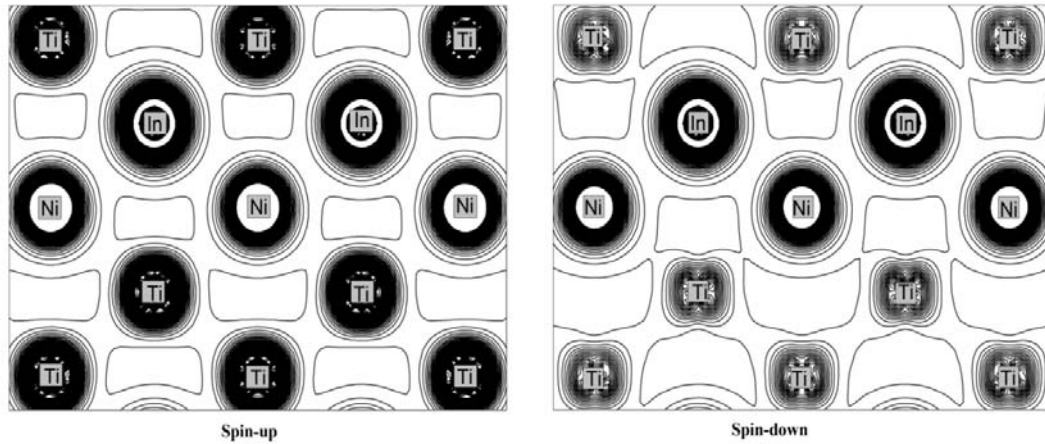
**Figure (III.35).** La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé  $Ti_2CoIn$ .



**Figure (III.36).** La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé  $Ti_2NiAl$ .



**Figure (III.37).** La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé  $Ti_2NiGa$ .



**Figure (III.38).** La distribution de la densité de charge dans le plan(110) pour le composé  $Ti_2NiIn$ .

A partir des contours de charge pour les composés Heusler  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni$ ;  $Z=Al, Ga, In$ ), nous pouvons voir que la quasi-sphérique répartition de charge autour des atomes  $Al, Ga$  et  $In$  est considéré comme négligeable, ce qui démontre que les liaisons  $Fe-Al/ Fe-Ga/ Fe-In$ ,  $Co-Al/ Co-Ga/ Co-In$ ,  $Ni-Al/ Ni-Ga/ Ni-In$  devrait être de caractère ionique, mais entre les métaux de transition, les atome de Titane  $Ti(1)/Ti(2)$  hybrident avec les atomes  $Fe/Co/Ni$  pour les spins minoritaire et majoritaire, ce qui indique une interaction covalente se produit entre  $Ti(1)/Ti(2)$  avec les atomes du  $Fe/Co/Ni$ .

On constate que la liaison établi entre  $Ti/Y$  ( $Y=Fe, Co, Ni$ ) a un faible caractère covalent a cause du transfère des charge régulier entre les deux atomes plus précisément entre les électrons  $3d$  des deux atomes ; alors les deux atomes de Titane  $Ti(1)-Ti(2)$  partage la charge entre eux d'une manière en formant une liaison qui possède le caractère ionique.

**Référence :**

- [1] J. Drews, U.Eberz, H. Schuster, J. Less Common Met. 116: 271, 1986.
- [2] X. Dai, G.Lui, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J.Appl. Phys. 105: 07E901, 2009.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ISBN: 3-9501031-1-2, 2001.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Comput. Phys. Commun. 59, 399, 1990.
- [5] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147:71,2002.
- [6] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77: 3865,1996.
- [7] J.P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54: 16533,1996.
- [8] H. J. Monkhorst, J. D. Park, Phys. Rev. B 13:5188,1976.
- [9] F.D. Murnaghan, the compressibility of media under extreme pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. 30: 244-247, 1944.
- [10] H. Rached, D. Rached, R. khenata, Ali H. Reshak and M. Rabah. Phys. Status Solidi B 246, No. 7 :1580-1586, 2009.
- [11] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [12] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech., 9:49, 1929.
- [13] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London, 65:350, 1952.
- [14] H. Rached, D. Rached, M. Rabeh, R. khenata, H. Ali,B. Reshak , Physica B, Condens. Matter 405 :3515-3519, 2010.
- [15] S. F. Pugh, Philos. Mag. 45: 823-845,1954.
- [16] J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. 31:1,2001.
- [17] G. Lehmann and M. Tant, phys. Stat. sol. (b) 54: 469, 1972.
- [18] O.L. Anderson, J.Phys.Chem.Solids 24, 1963, P909.
- [19] E.Schreiber, O.L.Anderson and N.Soga, Elastic Constants and their measurements, McGraw-Hill, New Yourk, 1973.
- [20] A.R. Williams, V.I. Moruzzi, A.P. Malozemoff, K. Terakura, IEEE Trans. Magn. 19(1983) 1983.
- [21] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66: 174429,2002.
- [22] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Falser, J. Phys. D 40: 1507-1523,2007.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Nous avons appliqué la méthode FP-LAPW (Full Potential Linear Augmented Plane Wave) avec l'approche GGA pour étudier les propriétés physiques et plus particulièrement les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et magnétiques d'une série des alliages Full-Heusler  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni$ ;  $Z=Al, Ga, In$ ). Dans le but de déterminer leurs stabilités structurales et mécaniques, afin de connaître leurs tendances dans les propriétés structurales, mécaniques et électroniques et pour identifier les qualités de ces matériaux qui peuvent nous informer sur la possibilité d'être des bons candidats pour les applications spintronique.

D'après notre calcul, les résultats obtenus sont comme suit :

### ✓ Les propriétés structurales.

Nous avons vérifié à travers les calculs des propriétés de l'état fondamental de ces matériaux, les paramètres de maille d'équilibre, les modules de compressibilité et leurs dérivées, nous résultats trouvés par l'approximation GGA et en utilisant le paramétrage Wu et Cohen (WC) sont en bon accord avec celles obtenues par d'autres travaux. Nous avons trouvé que la stabilité de ces alliages Half-Heusler  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni$  ;  $Z=Al, Ga, In$ ) est plus favorable dans la phase  $Hg_2CuTi$ -type noté  $L2_1$ -type plus précisément ferrimagnétique.

### ✓ Les propriétés mécaniques.

Dans ce travail nous avons aussi calculé les constantes élastiques  $C_{ij}$  en utilisant la technique de l'énergie en fonction de la contrainte à volume conservés dans la phase la plus stable de chaque composé. A partir de ces constantes, nous avons aussi calculé les modules élastiques des matériaux poly-cristallins tels que le module de cisaillement ( $G$ ), le module de Young ( $E$ ) et le rapport de poisson( $\nu$ ) ainsi que la température de Debye en fonction de la vitesse du son moyenne.

Nous avons constaté suivant les critères de stabilités que nos composés sont stables contre toute déformation élastique. Nos résultats sont en bon accord avec celles trouvés par d'autres études.


### ✓ Les propriétés électroniques et magnétiques.

Les structures électroniques ont été calculées pour chaque composé avec la méthode FP-LAPW.

Les résultats montrent que ces composés présentent un gap d'énergie dans les états minoritaires et sont ferrimagnétiques clairement demi-métalliques sur exception du composé Full-Heusler  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni$ ;  $Z=Al, Ga, In$ ). Enfin, nous élucidons que ces composés sont identifiés comme des potentiels candidats pour les applications spintronique.

Cette étude du premier principe fait partie des grand efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des alliages Full-Heusler  $Ti_2YZ$  ( $Y=Fe, Co, Ni$ ;  $Z=Al, Ga, In$ ) sera certainement très utile pour l'interprétation des futures données expérimentales.

# First-Principle Study of Half-Metallic Ferrimagnet Behavior in Titanium-Based Heusler Alloys $Ti_2FeZ$ ( $Z = Al, Ga, \text{ and } In$ )

M. Drief<sup>1</sup> · Y. Guermit<sup>1</sup> · N. Benkhetou<sup>1</sup> · D. Rached<sup>1</sup> · H. Rached<sup>1,2</sup>  · T. Lantri<sup>3</sup>

Received: 30 May 2017 / Accepted: 2 August 2017  
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

**Abstract** Using density functional theory with the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW), we have study the structural, electronic, and magnetic properties of  $Ti_2FeZ$  ( $Z = Al, Ga, \text{ and } In$ ) alloys with  $Hg_2CuTi$ -type structure. The magnetic stabilities reveal that all our compounds exhibit ferrimagnetic (FiM) behaviors. The electronic structure report the existence of a gap energy equal to 0.56, 0.60, and 0.64 eV for  $Ti_2FeAl$ ,  $Ti_2FeGa$ , and  $Ti_2FeIn$ , respectively, in the spin-down state and divulge metallic intersections at the Fermi level for the spin-up state. These results indicate that our compounds have a half-metallic (HM) nature. In addition to this, the total magnetic moments are in agreement with the obtained one by the Slater-Pauling rule ( $M_{tot} = Z_{tot} - 18$ ), which indicates the 100% spin polarization for these compounds.

**Keywords** Heusler alloys · First-principle calculations · Electronic structure · HM-FiM characters

✉ H. Rached  
habib\_rached@yahoo.fr

<sup>1</sup> Magnetic Materials Laboratory, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University, Sidi Bel-Abbes, Algeria

<sup>2</sup> Department of Physics, Faculty of Exact Sciences and Informatics, Hassiba Ben Bouali University, Chlef, Algeria

<sup>3</sup> Laboratory of Technology and Solid Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem, Algeria

## 1 Introduction

With possible applications in spintronic devices such as magnetic sensors with random access [1–3], half metals (HM) are materials which have a complete spin polarization (100%) at the Fermi level that have great appeal to researchers. The half-metal properties have been observed in many materials, such as Heusler compounds [4–9], metal oxides [10–12], dilute magnetic semiconductors [13, 14], and zinc-blende pnictides and chalcogenides [15–19] of transition metal compounds. Intermetallic ternary Heusler alloys are of the  $X_2YZ$  form, where X and Y are transition metals and Z is an element of the main group [20]. The  $X_2YZ$  Heusler compounds crystallize in the cubic  $Cu_2MnAl$ -type structure with the space group  $Fm\bar{3}m$ . X, Y, and Z in this structure are placed on Wyckoff positions 8c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0), and 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectively. If the number of 3d electrons in atom Y is greater than X, the Heusler compounds crystallize in  $Hg_2CuTi$ -type structure with the space group  $F\bar{4}3m$ . In this structure, the X atoms occupy the 4a antivalent (0, 0, 0) and 4c (1/4, 1/4, 1/4) positions, while Y and Z are located on 4b (1/2, 1/2, 1/2) and 4d (3/4, 3/4, 3/4) sites, respectively.

Recently, many Heusler compounds have been theoretically predicted to be half metals [20–26]. Yet  $Ti_2$ -based Heusler compounds have not been widely studied via electronic structure calculations to date. Our work presents a systematic study of the electronic and magnetic properties of a structure  $Ti_2FeZ$  series ( $Z = Al, Ga, In$ ) alloy with  $Hg_2CuTi$ -type structure using the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW).

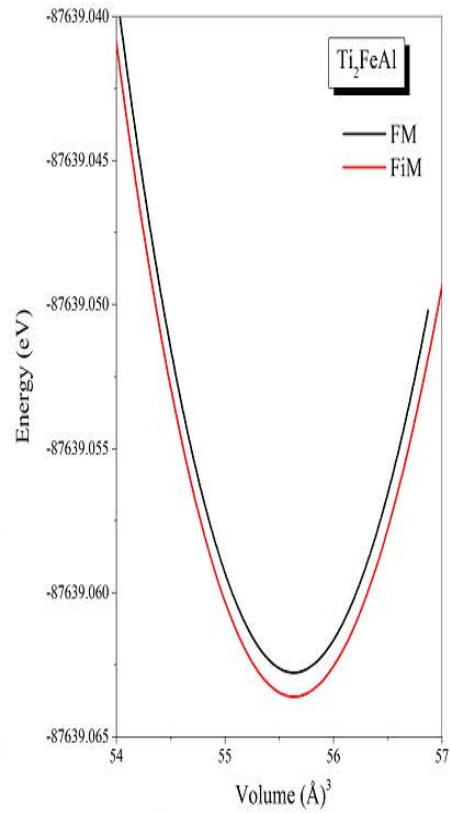
**Table 1** The muffin-tin radii ( $R_{MT}$ ) used in  $Ti_2FeAl$ ,  $Ti_2FeGa$ , and  $Ti_2FeIn$  compounds

Atom	$R_{MT}$ (Bohr)		
	$Ti_2FeAl$	$Ti_2FeGa$	$Ti_2FeIn$
Ti(1)	2.28	2.27	2.37
Ti(2)	2.28	2.27	2.37
Fe	2.40	2.39	2.43
Al/Ga/In	2.17	2.27	2.43

The paper is organized as follows: Section 2 includes the methods and calculation models, Section 3 includes the results on the structural, magnetic, and electronic properties with discussions. Finally, in Section 4, we summarize our results and conclusions.

### 2 Computational Methods

The electronic structure calculations were performed using the FP-LAPW [30] method within the density functional theory (DFT) [31, 32] implemented in the WIEN2k code [33]. The exchange-correlation potential was treated with the generalized gradient approximation of Wu and Cohen (WC-GGA) [34] which gave good results, consistent with earlier calculations. In the FP-LAPW method, the real space is divided into two regions: non-overlapping spheres of muffin-tin radius ( $R_{MT}$ ) around the atomic sites (region 1) and the interstitial region (region 2). In region 1, the wave functions, electron density, and potential are expanded in combination of spherical harmonics up to  $l_{max} = 10$ , and in region 2 in Fourier series, or plane waves, with a cut-off radius  $R_{MT}K_{max} = 8$ . The values of  $R_{MT}$  used in the present work are listed in Table 1. The magnitude of the



**Fig. 1** Total energy of  $Ti_2FeAl$  compound as a function of volume for the FM and FiM phases

largest vector responsible in the Fourier expansion of density ( $G_{max}$ ) was chosen to be equal to 14. The number of special  $k$  points in the first Brillouin zone is 84. The power-cut zone, which defines the separation of valence and core states, was chosen as  $-6.0$  Ry. The self-consistent calculations were considered to have converged when the total energy was stable to within 0.1 mRy.

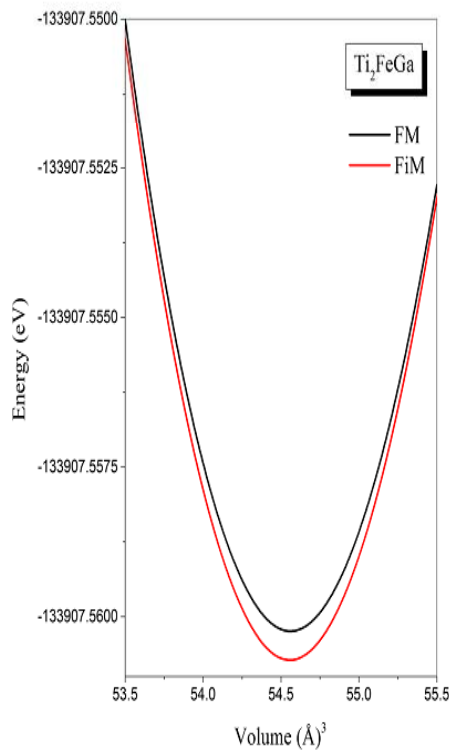
**Table 2** Calculations of the ground state parameters (lattice constant  $a$  (Å), bulk modulus  $B$  (GPa), and first derivative  $B'$ ) and the energy difference ( $E_{FiM} - E_{FM}$ ) for  $Ti_2FeZ$  ( $Z = Al, Ga, \text{ and } In$ )

Compound	$a$ (Å)		$B$ (GPa)		$B'$		$\Delta E = (E_{FiM} - E_{FM})$ (meV)
	FiM	FM	FiM	FM	FiM	FM	
$Ti_2FeAl$	6.062	6.059	142.69	151.15	4.66	3.72	-0.483
	5.99 [27]	6.069 [26]	160.539 [27]	134.138 [26]	4.675 [27]	6.0915 [26]	
$Ti_2FeGa$	6.0226	6.0227	156.56	152.74	4.42	4.96	-0.476
	6.096 [27]		172.637 [27]		4.836 [27]		
$Ti_2FeIn$	6.2832	6.2828	122.49	121.13	4.56	4.95	-0.217

### 3 Results and Discussions

#### 3.1 Structural Properties

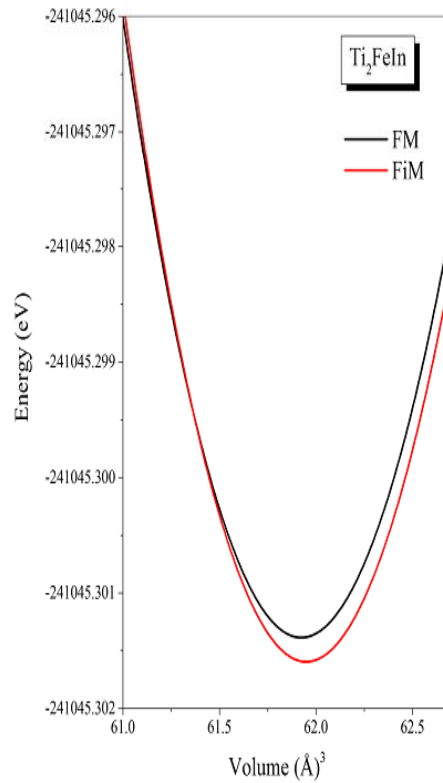
The Heusler alloys produced with the formula  $X_2YZ$  crystallize either in  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -type or  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ -type form. In our  $\text{Ti}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{and In}$ ) compound, the atomic number of Fe is greater than that of Ti atom. This is why the  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  type is more suitable for this work. The ground-state properties of  $\text{Ti}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{and In}$ ) alloys for ferrimagnetic (FiM) and ferromagnetic (FM) configurations are obtained by calculating the total energy of these systems as a function of the volume of the unit cell and using the Murnaghan equation of state [35] to fit the energies. The results of the structural parameters are shown in Table 2. It is seen from Figs. 1, 2, and 3 that all our compounds are more stable in the FiM state. The energy difference between FiM and FM are  $-0.483$ ,  $-0.476$ , and  $-0.217$  meV for  $\text{Ti}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Ti}_2\text{FeGa}$ , and  $\text{Ti}_2\text{FeIn}$ , respectively.



**Fig. 2** Total energy of  $\text{Ti}_2\text{FeGa}$  compound as a function of volume for the FM and FiM phases

#### 3.2 Electronic Properties

In Figs. 4, 5, and 6, we present the calculated spin-resolved band structures of  $\text{Ti}_2\text{FeZ}$  with ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{and In}$ ) alloys. Since the Fermi level is pinned at majority spin states, the band structure has a metallic character while in the minority spin state, we see that the Fermi level is located in a band gap. The values of HM band gap are summarized in Table 3. The band structures thus have a semiconducting characteristic. Therefore, a spin polarization of 100% is located at the Fermi level and a full HM character for  $\text{Ti}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{and In}$ ) alloys. From the partial density of states (PDOS) for  $\text{Ti}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{and In}$ ) alloys shown in Figs. 7, 8, and 9, we see that the energy bands in the  $\text{Ti}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{and In}$ ) alloys are divided into three parts in both majority and minority spin states: energy bands around the Fermi level from about  $-5$  to  $4$  eV are mainly related to  $d$  states ( $t_{2g}$ ) at Ti(1), Ti(2), and the Fe atoms from  $-9$  to  $-6$  eV belong mainly to  $s$  and  $p$  states of the Al, Ga, and In atoms. The presence of the majority spin states at the Fermi level



**Fig. 3** Total energy of  $\text{Ti}_2\text{FeIn}$  compound as a function of volume for the FM and FiM phases

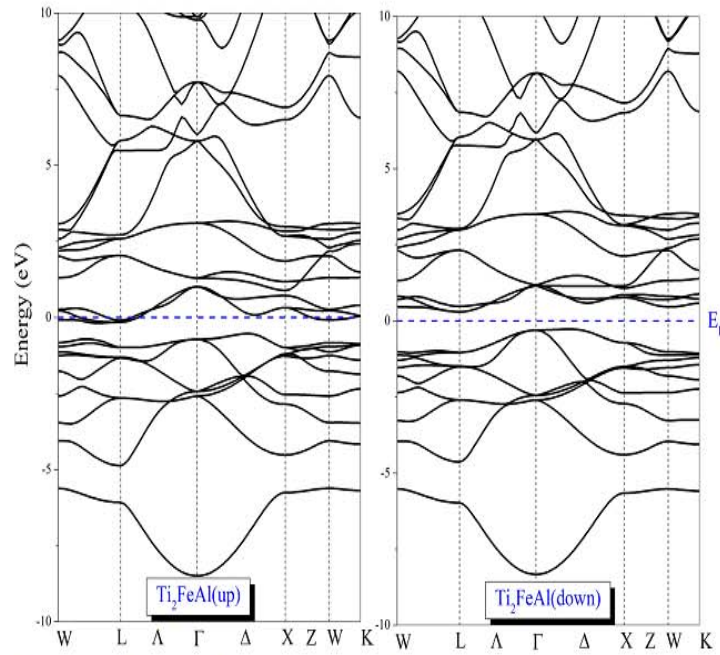


Fig. 4 The band structure of  $\text{Ti}_2\text{FeAl}$  compound for spins up and down with Fermi level is at 0 eV

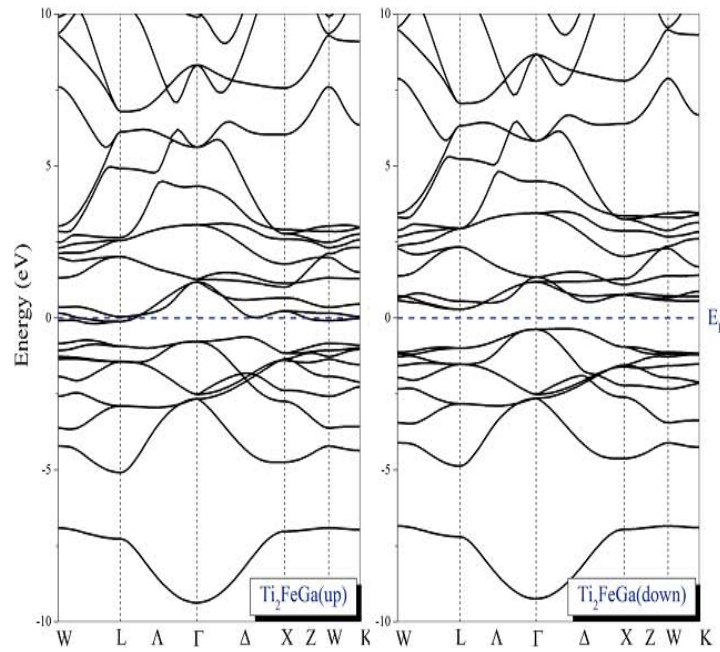


Fig. 5 The band structure of  $\text{Ti}_2\text{FeGa}$  compound for spins up and down with Fermi level is at 0 eV

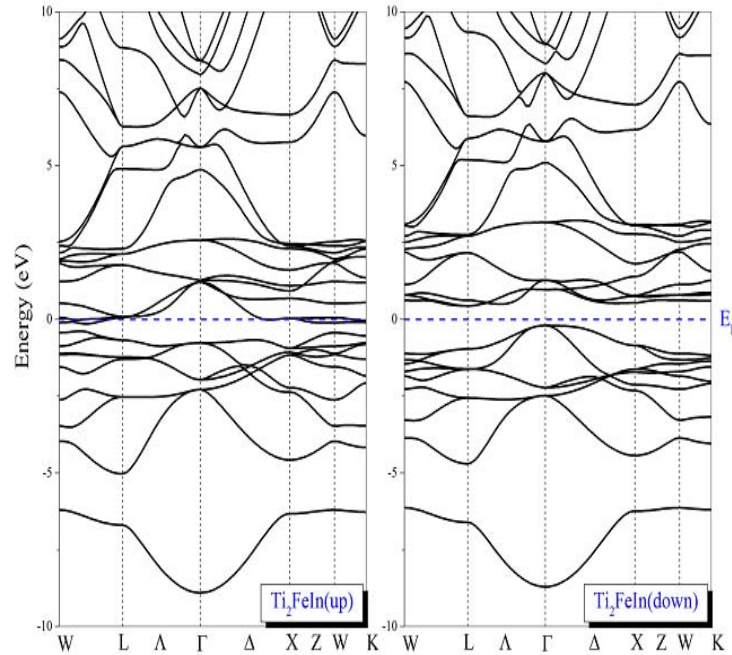


Fig. 6 The band structure of  $Ti_2FeIn$  compound for spins up and down with Fermi level is at 0 eV

and the presence of a band gap in the minority spin state confirms the HM nature of the  $Ti_2FeZ$  ( $Z = Al, Ga,$  and  $In$ ) alloys. This gap in the HM strip specially comes from the strong hybridization between the  $Ti(1)/Ti(2)$  atoms and the  $Fe$  atom.

### 3.3 Magnetic Properties

The calculated atomic magnetic moments are shown in Table 4. The  $M_{tot}$  of these alloys is a stationary value of  $1 \mu_B$ , making it consistent with the Slater-Pauling equation (SP) or set and ( $M_{tot} = Z_{tot} - 18$ ) in which the  $Z_{tot}$  is the total number of valence electrons. The  $M_{tot}$  in the  $Ti_2FeZ$  ( $Z = Al, Ga,$  and  $In$ ) alloy contains four contributions from each  $Ti(1)$ ,  $Ti(2)$ ,  $Fe$ , and  $Z$  ( $Z = Al, Ga,$  and  $In$ ) atoms. We follow the interstitial region, and these values show that

**Table 3** Calculation of the HM band gap of  $Ti_2FeZ$  ( $Z = Al, In,$  and  $Ga$ )

Compound	$E_g$ (eV)	
	Present work	Other works
$Ti_2FeAl$	0.56	0.53 [28] 0.555 [27] 0.57795 [26]
$Ti_2FeIn$	0.60	
$Ti_2FeGa$	0.64	0.590 [27]

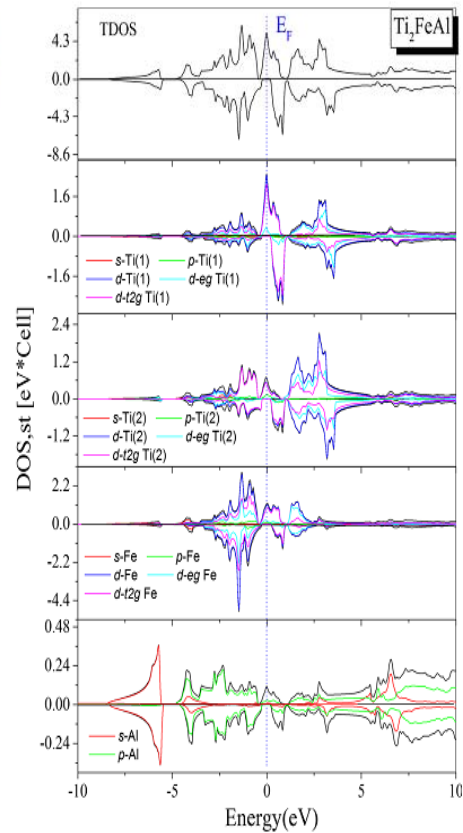


Fig. 7 Spin-polarized total densities of states (DOS) and atom-projected DOS for  $Ti_2FeAl$  compound

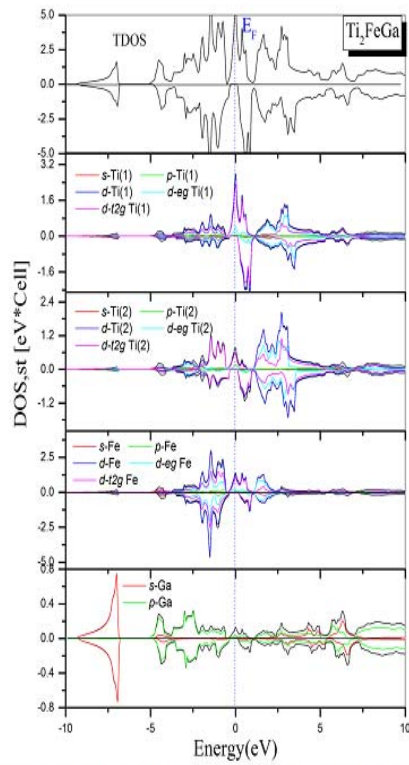


Fig. 8 Spin-polarized total densities of states (DOS) and atom-projected DOS for  $\text{Ti}_2\text{FeGa}$  compound

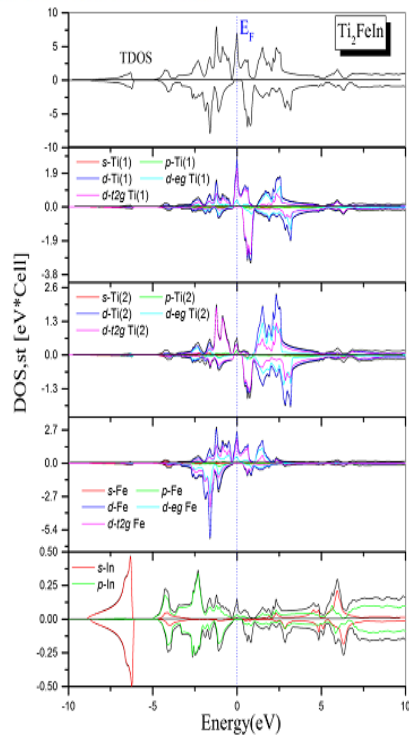


Fig. 9 Spin-polarized total densities of states (DOS) and atom-projected DOS for  $\text{Ti}_2\text{FeIn}$  compound

Table 4 The total and partial magnetic moments of  $\text{Ti}_2\text{FeZ}$  (Z = Al, In, and Ga)

Compound	$M_{\text{Ti}(1)}$	$M_{\text{Ti}(2)}$	$M_{\text{Fe}}$	$M_{\text{Z}}$	$M_{\text{interstitial}}$	$M_{\text{tot}}$
$\text{Ti}_2\text{FeAl}$	0.82851	0.48816	-0.60998	0.01284	0.28100, 0.40475 [26]	1.00053
	0.86238 [26]	0.56666 [26]	-0.83923 [26]	0.00531 [26]		0.99987 [26]
	0.885 [28]	0.620 [28]	-0.963 [28]	0.021 [28]		1.000 [28]
$\text{Ti}_2\text{FeIn}$	1.21 [29]	0.84 [29]	-1.02 [29]	-0.02 [29]		1.00 [29]
	0.987 [27]	0.639 [27]	-0.758 [27]	0.027 [27]	0.38702	0.981 [27]
	1.03117	0.83504	-1.25954	0.01126		1.00495
$\text{Ti}_2\text{FeGa}$	1.32 [29]	1.06 [29]	-1.29 [29]	-0.08 [29]	0.25253	1.00 [29]
	0.78862	0.50259	-0.54750	0.00537		1.00162
	1.22 [29]	0.93 [29]	-1.09 [29]	-0.06 [29]		1.00 [29]
	1.123 [27]	0.904 [27]	-1.196 [27]	0.008 [27]		1.002 [27]

the main contribution comes from the  $M_{\text{tot}}$  Ti atoms (1). The Ti(1) and Ti(2) atoms have positive magnetic moments while the Fe atom has a negative magnetic moment.  $M_{\text{tot}}$  of the atoms Z (Z = Al, Ga, and In) has a very small value in all the three alloys.

#### 4 Conclusion

We have studied the structural, electronic, and magnetic properties of  $\text{Ti}_2\text{FeZ}$  (Z = Al, Ga, and In) alloy of the  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ -type structure within the density functional theory. Our study was done by using the first-principle plane-wave method (FP-LAPW). The ground-state properties including the lattice parameter, bulk modulus, and its pressure derivatives are calculated. The magnetic stabilities reveal that our compounds are stable in the FiM configuration. The electronic structures expose that these compounds reveal HM-FiM. The magnetic moments are in reasonable agreement with the Slater-Pauling rule, which indicate the 100% spin polarization at the Fermi level, which is required for spintronic applications.

#### References

- de Groot, R.A., Buschow, K.H.J.: *J. Magn. Magn. Mater.* **54–57**, 1377 (1986)
- Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnar, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M.: *Science* **294**, 1488 (2001)
- Žutić, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004)
- Chen, X.-Q., Podloucky, R., Rogl, P.: *J. Appl. Phys.* **100**, 113901 (2006)
- Özdoğan, K., Galanakis, I., Şasıoğlu, E., Aktaş, B.: *Solid State Commun.* **142**, 492 (2007)
- Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1507 (2007)
- Liu, G.D., Dai, X.F., Lui, H.Y., Chen, J.L., Li, Y.X., Xiao, G., Wu, G.H.: *Phys. Rev. B* **77**, 14424 (2008)
- Özdoğan, K., Galanakis, I.: *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, L34 (2009)
- Sharma, V., Solanki, A.K., Kashyap, A.: *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 2922 (2010)
- Szotek, Z., Temmerman, W.M., Svane, A., Petit, L., Stocks, G.M., Winter, H.: *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 1816 (2004)
- Song, W., Wang, J., Wu, Z.: *Chem. Phys. Lett.* **482**, 246 (2009)
- Lv, S., Li, H., Han, D., Wu, Z., Liu, X., Meng, J.: *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 416 (2011)
- Zhang, Y., Liu, W., Niu, H.: *Solid State Commun.* **145**, 590 (2008)
- Saeed, Y., Nazir, S., Shaukat, A., Reshak, A.H.: *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 3214 (2011)
- Galanakis, I., Mavropoulos, P.: *Phys. Rev. B* **67**, 104417 (2003)
- Xu, Y.-Q., Liu, B.-G., Pettifor, D.G.: *Physica B* **329–333**, 1117 (2003)
- Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: *Solid State Commun.* **133**, 301 (2005)
- Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L., Li, Y.L.: *Physica B* **366**, 62 (2005)
- Ge, X.-F., Zhang, Y.-M.: *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 198 (2009)
- Heusler, F.: *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **5**, 219 (1903)
- Xing, N., Li, H., Dong, J., Long, R., Zhang, C.: *Comput. Mater. Sci.* **42**, 600 (2008)
- Luo, H., Zhu, Z., Liu, G., Xu, S., Wu, G., Liu, H., Qu, J., Li, Y.: *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 421 (2008)
- Xing, N., Gong, Y., Zhang, W., Dong, J., Li, H.: *Comput. Mater. Sci.* **45**, 489 (2009)
- Yao, Z., Gong, S., Fu, J., Zhang, Y.-S., Yao, K.-L.: *Solid State Commun.* **150**, 2239 (2010)
- Kanbur, U., Gököğlü, G.: *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1156 (2011)
- Dahmane, F., Benalia, S., Djoudi, L., Tadjer, A., Khenata, R., Doumi, B., Aourag, H.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 3099–3104 (2015)
- Liping, M., Yongfan, S., Yu, H.: *J. Magn. Magn. Mater.* **369**, 205–210 (2014)
- Nan, Z., Yingjiu, J.: *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3099–3104 (2012)
- Wei, X.-P., Deng, J.-B., Mao, G.-Y., Chu, S.-B., Hu, X.-R.: [arXiv:1110.5411](https://arxiv.org/abs/1110.5411) *Cond-Mat* (2011)
- Andersen, O.K.: *Phys. Rev. B* **42**, 3060 (1975)
- Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
- Kohn, W., Sham, L.J.: *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: *WIEN2K, Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. University of Technology, Vienna (2008)
- Wu, Z., Cohen, R.E.: *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006)
- Murnaghan, F.D.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1947)

## Half-Metallic Ferrimagnetism in the $Ti_2YAl$ ( $Y=Fe, Ni$ ) Heusler Alloys

Mohamed Drief<sup>1,2</sup>, Youcef Guermit<sup>1</sup>, Nour-Eddine Benkhetton<sup>1</sup> and Djamel Rached<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabés de Sidi Bel-Abbés 22000, Algeria

E-mail: driefed80@gmail.com

**Abstract.** Using density functional theory with the full-potential linearized augmented plane wave method, we study the structural, electronic and magnetic properties of  $Ti_2FeAl$  and  $Ti_2NiAl$  alloys with  $Hg_2CuTi$ -type structure. These alloys are found to be half-metallic ferrimagnets. In addition, the total magnetic moments of Heusler alloys are  $Ti_2YAl$  ( $Y = Fe, Ni$ ) agree with the Slater-Pauling rule ( $M_{tot} = Z_{tot} - 18$ ) with respective gap energies of 0.56 eV and 0.44 eV in the spin down channel.

### 1. Introduction

Given their possible applications in spintronic devices, such as Magnetic Random Access Memory (MRAM) [1-3], half-metals (HM) are materials having a complete spin polarization (100 %) at the Fermi level, attracting then a great interest in the research field. The half-metal properties have been observed in many materials, such as Heusler compounds [4-9], metal oxides [10-12], dilute magnetic semiconductors [13, 14] and zinc-blende pnictides and chalcogenides of transition metal compounds [15-19]. Intermetallic ternary Heusler alloys are of the  $X_2YZ$  form, where X, Y are transition metals and Z is an element of the main group [20]. The  $X_2YZ$  Heusler compounds crystallize in the cubic  $AlCu_2Mn$ -type structure with the space group  $Fm\bar{3}m$ . In this structure, X, Y and Z atoms are respectively placed on the Wyckoff positions 8c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0,0,0) and 4b (1/2, 1/2, 1/2).

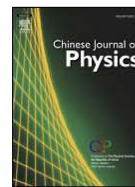
If the number of 3d electrons in the atom Y is greater than X,  $CuHg_2Ti$ -type structure with the 216 F-43m space group will be observed. In this structure, the X atoms occupy the 4a (0, 0, 0) and 4c (1/4, 1/4, 1/4) positions, while Y and Z are located respectively in 4b (1/2, 1/2, 1/2) and 4d (3/4, 3/4, 3/4) sites. Many Heusler compounds have been theoretically predicted to be half-metals [5-10, 22-26].

Since calculations of electronic structure compounds based on Heusler  $Ti_2$  have not been widely studied until now, our work presents a systematic study of the electronic and magnetic properties of a structure  $Ti_2YAl$  series ( $Y=Fe, Ni$ ) alloys with  $Hg_2CuTi$ -type structure using the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method [30].

In following, we begin by explaining the methods and the calculation models, and then we present and discuss the obtained results on the structural, magnetic and electronic properties.

<sup>2</sup> To whom any correspondence should be addressed.





## Phase stability, electronic, magnetic and elastic properties of $\text{Ni}_2\text{CoZ}$ ( $Z = \text{Ga}, \text{Sn}$ ): A first principles study with GGA method and GGA + U approach



Youcef GUERMIT<sup>a,\*</sup>, Mohammed DRIEF<sup>a</sup>, Nour-eddine BENKHETTOU<sup>a</sup>,  
Tayeb LANTRI<sup>b</sup>, Boualem ABIDRI<sup>a</sup>, Djamel RACHED<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Djilali LIABES de Sidi-Bel-Abbès, Sidi Bel Abbès 22000, Algeria

<sup>b</sup> Laboratory of Technology and Solid's Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, BP 227, Mostaganem 27000, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

FP-LAPW  
GGA + U  
Stability  
Elastic properties  
Electronic and magnetic properties

### ABSTRACT

First principles calculations based on density functional theory are used to investigate the phase stability, electronic, magnetic and elastic properties of ferromagnetic metallic full-Heusler  $\text{Ni}_2\text{CoZ}$  ( $Z = \text{Ga}, \text{Sn}$ ) alloys via the FP-LAPW method by the generalized gradient GGA and GGA + U approximations for the exchange and correlation energy, within the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE 96) parameterization. The results of calculating electronic structures and magnetic properties reveal that the both  $\text{Ni}_2\text{CoGa}$  and  $\text{Ni}_2\text{CoSn}$  crystallize in  $L2_1$  phase with regular cubic structure. The two investigated compounds exhibit metallic ferromagnetic behaviors for the GGA + U calculation. The computation of elastic constants with GGA + U approach shows that our compounds are mechanically stable.

### 1. Introduction

The revolution of a class of the most spectacular materials can be traced back to the year 1903 when Freitz Heusler [1] discovered an alloy with a  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  formula behaves as a ferromagnetic element, even if none of its component is magnetic. The family of these remarkable materials, that currently over 1000 compounds, now knows Heusler alloys [2]. The compounds of Heusler alloys are ternary inter-metallic constituent's two major groups:

1 Full-Heusler with stoichiometric composition  $X_2YZ$  [2,3] crystallize in the  $L2_1$  phase with two structures:

- Regular cubic structure of Heusler ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -type) with space group  $Fm\bar{3}m$  ( $N$  225) [4–6]. If the atomic number of  $X$  is greater than  $Y$  to the period  $Z$  ( $X > Z$  ( $Y$ ), the two atoms of  $X$  are positioned tetrahedral sites that is to say, the locations  $(0, 0, 0)$  and  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , whereas the  $Y$  and  $Z$  atoms are at the octahedral sites and the positions  $(1/4, 1/4, 1/4)$  for the  $Y$  atoms and  $(3/4, 3/4, 3/4)$  for the  $Z$  atoms Fig. 1(a).
- The inverse cubic structure of Heusler ( $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ -type) with space group  $F\bar{4}3m$  ( $N$  216) [7]. If  $Z$  ( $Y$ )  $>$   $Z$  ( $X$ ) The  $X$  atoms are placed on the positions  $4a$   $(0, 0, 0)$  and  $3d$   $(3/4, 3/4, 3/4)$  while the atoms  $Y$  and  $Z$  are located to  $4b$   $(1/2, 1/2, 1/2)$  and  $4c$   $(1/4, 1/4, 1/4)$ , respectively Fig. 1(b).

\* Corresponding author.

E-mail address: [gyoucef75@gmail.com](mailto:gyoucef75@gmail.com) (Y. GUERMIT).

<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.05.015>

Received 9 May 2017; Received in revised form 19 March 2018; Accepted 4 May 2018

Available online 24 May 2018

0577-9073/ © 2018 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

## Electronic and elastic properties of $Ba_2HgSn$ and $Ca_2HgSn$ Rattling Heusler

Y Guermit<sup>1,2</sup>, M Drief<sup>1</sup>, N Benkhetto<sup>1</sup>, T Lantri and D Rached<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabés de Sidi Bel-Abbés 22000, Algeria

E-mail: gyoucef75@gmail.com

**Abstract.** Semiconductor electronic components are the active elements of integrated circuits, and they are at the origin of all advances in electronics. A new semiconductor class consists in Rattling Heusler. The purpose of this work is to study the structural, electronic and elastic properties of  $X_2HgSn$  ( $X=Ba, Ca$ ) Heusler alloys by using the first-principle projector augmented wave potential within the generalized gradient approximation. Our calculations show that these compounds are all semiconductor and are ductile manner.

### 1. Introduction

Currently, the new technology seeks its raw material in the elements periodic table, based on the fact that the combination of two different materials does not present a combination of their properties but rather gives rise to new specific features to the formed alloy. This motivation was a driving force of the development of materials science and engineering as an important branch like chemistry, physics and metallurgy. Materials science aims to determining the relationships between structures and material properties, while materials engineering is focused on the development and the design of materials with known structures and properties. Heusler  $X_2YZ$  alloys are among the materials that are attracting growing interest since the pioneer discovery, made by the German chemist Friedrich Heusler in 1903, of ferromagnetism in Cu-Mn-Al alloys in which the constituent elements are not ferromagnetic [1]. Indeed, compounds of Heusler form present a remarkable class of materials due to their various physical properties and potential applications. Whereas, the properties of these  $X_2YZ$  compounds, with alkaline earth elements (Ba, Sr, Ca) in the X sublattice, whereas Y are noble metals (Au, Hg) and Z are main group elements (Sn, Pb, As, Sb, Bi) [2], have not yet been reported in literature. In this paper, we present a detailed study on the site preference, electronic and elastic properties of Heusler alloys  $X_2HgSn$  ( $X=Ba, Ca$ ) using first-principles calculations.

### 2. Computational Method

The first-principles calculations are performed using the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method as implemented in WIEN2K code [3]. The exchange-correlation potential

<sup>2</sup> To whom any correspondence should be addressed.

