

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBES

THESE

DE DOCTORAT

Présenté par : BENKABOU Mohamed

Spécialité: PHYSIQUE

Option: PHYSIQUE DES NANO-STRUCTURES ET NANO-MATÉRIAUX

Intitulé

Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques des alliages Heusler $CoRhMnZ$ ($Z = Al, Ga, Ge$ et Si)

Soutenu le 10/12/2015

Devant le jury composé de :

| | | | |
|--------------------|--|-------|------------------------|
| <i>Président:</i> | M ^r RACHED Djamel | Pr | UDL de Sidi Bel-Abbès. |
| <i>Examineurs:</i> | M ^r . BENALIA Sallah Eddine | MC(A) | UDL de Tisimsilt |
| | M ^r . RACHED Habib | MC(A) | UDL de CHLEF |
| <i>Encadreur :</i> | M ^r BENKHATOU Noureddine | Pr | UDL de Sidi Bel-Abbès |

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté, patience et santé, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Le travail décrit dans ce mémoire s'est déroulé au sein du laboratoire de des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, sous la direction de Monsieur BENKHETTOU Nour-Eddine, à qui je témoigne ma sincère reconnaissance, pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire Je tiens à lui rendre un respectueux hommage pour son encouragement, la confiance, sa patience et l'aide qu'il n'a cessé de m'accorder au long de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur RACHED Djamel, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes et membre du laboratoire pour avoir dirigé avec beaucoup de dévouement ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes plus sincères reconnaissances pour la bienveillance qu'il n'a cessé de manifester à mon égard, son écoute et sa gentillesse et l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse ; Je lui adresse mes remerciements

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur RACHED Habib Maître de conférences à l'université de CHLEF et BENALIA Sallah Eddine Maître de conférences à Université de Tisimsilt, pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

ZB Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

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

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

GGA Approximation du gradient généralisée (*Generalized gradient approximation*)

PP Pseudo-potentiel (*Pseudo-potential*)

US Ultra-doux (*Ultra-Soft*)

PAW Pseudo-potentiel et onde augmentée (*Projector augmented wave*)

E_f Niveau de Fermi (*Fermi level*)

VASP Vienna *ab initio* Simulation Package

DOS Densité d'états (*Density of States*)

PW91 Perdew-Wang 91

W_{ad} Travail d'adhésion (*Work of adhesion*)

B Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

NM Non-magnétique (*Non-magnetic*)

FM Ferrimagnétique (*Ferrimagnetic*)

ΔH_{form} enthalpies de formation (*Formation enthalpy*)

C_{ijkl} Tenseur des constantes élastiques

S_{ijkl} Tenseur des constantes de déformabilités

A_Z Facteur d'anisotropie de Zener (*Zener anisotropy factor*)

A_E Facteur d'anisotropie de Every (*Every anisotropy factor*)

SG Groupe d'espace (*Space Group*)

G Module de cisaillement (*Shear modulus*)

E Module de Young (*Young Modulus*)

ζ Coefficient de Poisson (*Poisson coefficient*)

Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| I. Généralités sur les alliages Heusler | |
| I.1- Introduction..... | 4 |
| I.2. Nomenclature des alliages Heusler..... | 6 |
| I.2.2. Alliage Heusler..... | 6 |
| I.2.1. Alliages semi-Heusler..... | 6 |
| I.3. Structure cristalline..... | 7 |
| I.4. Les semi conducteurs..... | 12 |
| I.4.1. Phases Nowotny-Juza..... | 14 |
| I.4.2. Composés semi-Heusler..... | 16 |
| I.4.3. Composés Heusler..... | 20 |
| I.5. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre..... | 22 |
| I.5.1. Composés semi-Heusler..... | 23 |
| I.5.2. Composés Heusler..... | 24 |
| I.6. Le magnétisme et alliages Heusler..... | 26 |
| I.6.1. Ferromagnétisme semi-métallique..... | 28 |
| I.6.1.1. La règle de Slater-Pauling..... | 29 |
| I.6.1.2. La relation entre le désordre et la polarisation de spin..... | 35 |
| I.6.2. Les ferrimagnétiques compensés..... | 37 |
| I.6.2.1. Composés semi-Heusler..... | 38 |
| I.6.2.2. Composés Heusler..... | 38 |
| I.7. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications en spintronique..... | 40 |
| II. Aperçu sur le cadre théorique | |
| II.1. La méthode DFT..... | 48 |
| II.1.1. Introduction..... | 48 |
| II.1.2. Equation de Schrödinger..... | 48 |
| II.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité..... | 50 |
| II.1.3.1. Principes de base..... | 50 |
| II.1.3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn..... | 51 |
| II.1.3.3. Les équations de Kohn et Sham..... | 51 |
| II.1.3.4. Formulation de l'échange-corrélation $V_{xc} r$ | 52 |
| II.1.3.5. Fonctionnelles de la densité électronique..... | 53 |
| II.1.4. Méthode utilisée..... | 55 |
| II.1.4.1. Pseudo-potentiels et ondes planes..... | 55 |
| II.1.4.1.1. Théorème de Bloch et ondes planes..... | 56 |
| II.1.4.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k..... | 57 |
| II.1.4.1.3. Approximations générales..... | 57 |
| III. Description du code CASTEP et details de calculs | 62 |
| III. 1 Présentation du code..... | 63 |
| III. 2 Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP..... | 63 |
| III. 3 L'optimisation de la géométrie avec CASTEP..... | 64 |
| III. 4 Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états..... | 66 |

Table des matières

| | |
|---|------------|
| III. 4.1 Structure de bandes électroniques..... | 66 |
| III. 4.2 Densité d'états électroniques..... | 68 |
| III. 4.3 Calcul des charges..... | 69 |
| III. 4.4 Méthode de calcul des constantes élastiques..... | 69 |
| III. 5 Paramètres de calculs..... | 70 |
| III. 6 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques..... | 71 |
| III. Références..... | 75 |
| IV. Résultats et discussions..... | 76 |
| IV.1 Introduction..... | 77 |
| IV.2 Propriétés structurales..... | 77 |
| IV.2.1 Propriétés structurales à pression nulle..... | 78 |
| IV.2.2 Équation d'état des Alliages Heusler..... | 79 |
| IV.3 Propriétés électroniques..... | 83 |
| IV.3.1 Propriétés électroniques à pression nulle..... | 84 |
| IV.3.1.1 Densité d'états électroniques..... | 84 |
| IV.3.1.2 Densité de charges électroniques..... | 89 |
| IV.3.1.4 Effet de la pression sur l'enthalpie..... | 91 |
| IV.4 Propriétés mécaniques des Alliages Heusler..... | 93 |
| IV.4.1 Introduction..... | 93 |
| IV.4.2 Propriétés élastiques à pression nulle..... | 94 |
| IV.4.3 Stabilité mécanique..... | 94 |
| IV.4.4 Anisotropie élastique..... | 95 |
| IV.4.5 Liaison atomique..... | 96 |
| IV.4.6 Duretés et fragilité..... | 97 |
| IV.5 la température de Debye..... | 98 |
| IV.6 Propriétés magnétiques..... | 99 |
| Conclusion générale..... | 104 |
| Annexe..... | 107 |

Table des figures

| | | |
|---------------|---|-----------|
| I.1 | Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs..... | 4 |
| I.2 | (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) | 8 |
| I.3 | (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible..... | 10 |
| I.4 | Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn ₂ dépendant de la position de l'élément Y | 11 |
| I.5 | Structure Heusler inverse CuHg ₂ Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b)..... | 12 |
| I.6 | La distribution de densité de charge de Si, et les structures tétraédriques remplies..... | 13 |
| I.7 | Illustration schématique de l'hybridation des phases Nowotny-Juza semi-conductrices de LiAlSi..... | 14 |
| I.8 | Illustration schématique de l'hybridation de TiCoSb. (a) Le sous réseau de type zinc blende [CoSb] ⁴⁺ , (b) les orbitales hybrides [CoSb] ⁴⁺ interagissent avec Ti ⁴⁺ | 17 |
| I.9 | Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler | 20 |
| I.10 | Illustration schématique de l'hybridation de Fe ₂ VAl. (a) Représentation de l'hybridation des atomes Fe et Al. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de V et le second atome Fe | 22 |
| I.11 | Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF ₂ , (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu ₂ MnAl, (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène..... | 24 |
| I.12 | Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler: (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF ₃ de type (c) désordre de type NaTl, et (d) désordre de type tungstène..... | 25 |
| I.13 | (a) alliage semi-Heusler de type XYZ, (b) Les alliages Heusler de X ₂ YZ..... | 27 |
| I.14 | Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique | 28 |
| I.15 | (a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de Co ₂ . (b). Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d..... | 31 |
| I.16 | Illustration schématique de l'hybridation de MnNiSb. (a) le sous réseau covalent zinc blende [NiSb] ³ est formé à partir des états atomiques de Ni et Sn, (b) les orbitales hybrides [NiSb] ³ interagissant avec les Mn ³⁺ | 32 |
| I.17 | Distribution de densité de charge et densité de spin pour MnNiSb | 33 |
| I.18 | Diagramme d'orbitale moléculaire pour Co ₂ MnSi | 34 |
| I.19 | La température de Curie des composés Heusler à base de Co ₂ | 35 |
| I.20 | (a) composés semi-Heusler XYZ, (b) composés Heusler X ₂ YZ..... | 38 |
| I.21 | Illustration des dispositifs de base pour la spintronique..... | 42 |
| II.1.1 | Illustration schématique du potentiel et du pseudo-potentiel, ainsi que de leurs fonctions d'onde associées..... | 58 |
| III.1 | Première zone de Brillouin pour le réseau cubique simple (Pm-3m) et les points-k de haute symétrie. (g ₁ , g ₂ et g ₃) sont les vecteurs du réseau réciproque | 67 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| III.2 | Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique (Pbnm) et les points-k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque)..... | 67 |
| IV.1 | La structure de LiMgPbSb-type pour des alliages de quaternaryHeusler | 78 |
| IV.2 | Variation de l'énergie totale de CoRhMnSi en fonction du volume..... | 79 |
| IV.3 | Variation de l'énergie totale de CoRhMnAl en fonction du volume..... | 80 |
| IV.4 | Variation de l'énergie totale de CoRhMnGe en fonction du volume..... | 80 |
| IV.5 | Variation de l'énergie totale de CoRhMnGa en fonction du volume..... | 81 |
| IV.6 | Variation de l'énergie totale de CoRhMnSi en fonction du volume..... | 81 |
| IV.7 | Variation de l'énergie totale de CoRhMnAl en fonction du volume..... | 82 |
| IV.8 | Variation de l'énergie totale de CoRhMnGe en fonction du volume..... | 82 |
| IV.9 | Variation de l'énergie totale de CoRhMnGa en fonction du volume..... | 83 |
| IV.10 | Densité totale partielle de CoRhMnAl..... | 85 |
| IV.11 | Densité totale partielle de CoRhMnGa..... | 86 |
| IV.12 | Densité totale partielle de CoRhMnGe..... | 87 |
| IV.13 | Densité totale partielle de CoRhMnSi..... | 88 |
| IV.14 | Distribution de densité Charge dans le plan (110) pour le composé CoRhMnAl..... | 89 |
| IV.15 | Distribution de densité Charge dans le plan (110) pour le composé CoRhMnGa..... | 90 |
| IV.16 | Distribution de densité Charge dans le plan (110) pour le composé CoRhMnGe..... | 90 |
| IV.17 | Distribution de densité Charge dans le plan (110) pour le composé CoRhMnSi..... | 91 |
| IV.18 | L'enthalpie des composés de CoRhMnZ (Z=Al, Ga, GE, Si) en structure de l'Y-type I et de l'Y-type II..... | 92 |
| IV.10 | Le schéma Blackman..... | 96 |

Liste des tableaux

| | | |
|-------------|--|-----------|
| I.1 | Différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$ | 7 |
| I.2 | Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler..... | 23 |
| I.3 | Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler..... | 26 |
| IV.1 | Constante d'équilibre du réseau a_0 , le module de rigidité B_0 et sa dérivée première B' , avec la comparaison des résultats théoriques disponibles..... | 79 |
| IV.2 | constante élastique C_{11} , C_{12} , C_{44} (GPa), le module de Young et de cisaillement (GPa), les coefficients de Poisson (ν), le facteur d'anisotropie, pour le composé $CoRhMnZ$ | 94 |
| IV.3 | Les vitesses de cisaillement, longitudinales et moyennes (en m/s) et la température de Debye (en K) calculées par la GGA pour le composé de $CoRhMnZ$ ($Z=Al, Ga, Ge$ et Si)..... | 99 |
| IV.4 | Les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_B et la polarisation de spin pour le composé $CoRhMnZ$ ($Z=Al, Ga, Ge$ et Si)..... | 99 |

Introduction
générale

Introduction Générale:

Récemment, une nouvelle classe de matériaux a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications en spintronique, qui sont appelés ferromagnétiques semi-métalliques (HMF). Cette notion est dérivée de leur structure électronique, qui présente un comportement typiquement métallique pour une des densités de spins tandis que l'autre est semi-conductrice. La polarisation de spin de 100% à l'énergie de Fermi (EF) est l'une des propriétés les plus exceptionnelles pour ces classes de matériaux et est censé maximiser l'efficacité des dispositifs magnéto-électroniques, tels que magnétorésistance tunnel (TMR) et la magnétorésistance géante (GMR) [1-4]. En 1983, Groot et al. [5] prédit la présence de HMF dans le demi-Heusler alliage NiMnSb. Après cette découverte, une série d'efforts théoriques a été lancée pour prédire un nouveau HMF dans d'autres systèmes d'alliage Heusler. Plusieurs alliages Heusler ont été synthétisés avec succès. Calculs ab initio et les observations expérimentales indiquent qu'il ya possibilité d'obtenir HMF dans ces alliages. Alliages Heusler sont généralement séparés en deux catégories: les alliages Heusler ternaires et quaternaires. Le premier est décrit par la formule X₂YZ. Lorsque l'un des deux atomes X est substitué par un autre métal de transition X', un alliage de Heusler quaternaire de la formule XX'YZ est généré. Une nouvelle variété de la recherche liée aux alliages Heusler quaternaires montre qu'ils présentent HMF [6-9]. Les deux caractérisations théoriques et expérimentales ont identifié HMF avec une température élevée de Curie (TC) pour la Heusler quaternaire alliages CoFeMnZ (Z = Al, Ga, Si, Ge) [10, 11]. CoRhMnZ (Z = Ga, Sn, Sb) et l'alliage Co_{0.5}Rh_{1.5}MnSb ont été étudiés en détail par des techniques expérimentales et des méthodes théoriques. Le calcul ab initio prédire les composés CoRhMnZ être HMF [12]. Dans le travail actuel, nous présentons les résultats des stabilités structurales, électroniques et magnétiques, des alliages quaternaire Heusler CoRhMnZ (Z = Al, Ga, Ge et Si). Notre calcul a été effectué en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (FP-LAPW) par le code wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation GGA.

Objectif de la thèse

Grâce à l'accroissement rapide et continue de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, contribuant à l'évolution des techniques de modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique, il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision différentes propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de

l'électrostatique. En particulier, les simulations quantiques de premiers principes « ab-initio » employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) développée par Hohenberg-Kohn [13] et Kohn-Sham [14] permettent d'explorer et modéliser avec des précisions croissantes une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière sans besoin de données expérimentales, i.e., sans paramètres ajustables, a priori des systèmes étudiés. La plus importante caractéristique de la modélisation de premier principe à base de DFT est qu'elle peut explorer le comportement physicochimique de la matière dans des conditions extrêmes inaccessible à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à prédire de nouveaux matériaux, dans l'attente de la confirmation par l'expérience. La simulation numérique des propriétés physico-chimiques des matériaux de tous types par l'intermédiaire des calculs de structure électroniques est actuellement un domaine de recherche extrêmement actif. La plupart des progrès récents dans ce domaine est due à la réussite de l'approximation de la densité locale (LDA) de la DFT dans la description des systèmes à plusieurs électrons. Une des techniques les plus efficaces pour effectuer des calculs de structure électronique et de l'énergie totale au sein de la DFT est basée sur la description pseudo potentielle de l'interaction électron-ion et l'utilisation du jeu de bases d'ondes planes pour l'expansion des orbitales mono électroniques. C'est cette méthode, DFT + pseudo potentiels + ondes planes, que nous avons utilisé pour réaliser la présente étude. L'objectif principale du travail de recherche mené au cours de cette thèse, réalisé au sein du laboratoire de des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbés, sous la direction de Monsieur BENKHETTOU Nour-Eddine et Monsieur RACHED Djamel, est l'étude modélisatrice en utilisant le formalisme des pseudo potentiels et ondes planes basé sur la DFT comme elle est implémentée dans le code CASTEP, des propriétés structurales, élastiques, électroniques, les liaisons chimiques et les propriétés thermodynamiques des alliages Heusler quaternaire CoFeMnZ (Z = Al, Ga, Si, Ge). Dans cette étude, les différentes propriétés étudiées pour ces matériaux investis ont été examinées l'équilibre (i.e., à 0GPa et 0 K). Les propriétés thermodynamiques ont été explorées dans la gamme de température 0 – 500 K en utilisant le modèle quai-harmonique de Debye moyennant le programme GIBBS[15].

Structuration de la thèse

La suite du présent manuscrit est devisée en deux parties. La première incluant les chapitres 1,2 et 3, décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude. : le chapitre I

présente des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés. Le chapitre II donne une idée générale sur l'ensemble des outils numériques, notamment les méthodes basées sur la DFT. Ainsi la description des deux approches employées pour résoudre les équations mono électroniques de Kohn-Sham, l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales mono électroniques de Kohn-Sham et l'approche du pseudo potentiel pour traiter l'interaction coulombienne électrons-noyau (potentiel externe). Le troisième chapitre rapporte une description approfondie des codes de calcul utilisés dans le présent travail ; le code CASTEP employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et magnétiques des systèmes considérés et le programme GIBBS utilisé pour calculer la température de Debye. La deuxième partie de ce manuscrit est le chapitre IV, qui portent sur la présentation des différents résultats obtenus en utilisant les méthodes décrites dans la première partie. Il est consacré à la présentation des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et magnétiques des alliages Heusler. Enfin une conclusion récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Bibliographies

- [1] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma. *Rev. Mod. Phys.*, 76, 323 (2004).
- [2] J. de Boeck, W. van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, and G. Borghs. *Semicond.Sci.Technol.*, 17, 342 (2002).
- [3] I. Galanakis. *Phys. Rev. B.*, 71, 012413 (2005).
- [4] I. Galanakis, G.A. Dederichs, N. Papanikolaou, *J.Phys D.*, 39, 765-775 (2006).
- [5] R.A. De Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J Buschow, *Phys.Rev.Lett.*, 50, 2024.
- [6] Jabbar M. Khalaf Al-zyadi, G.Y. Gao, Kai-Lun Yao, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 378, 1-6 (2015).
- [7] Yu Feng, Hong Chen, Hongkuan Yuan, Ying Zhou, Xiaorui Chen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 378, 7 (2015).
- [8] Saadi Berri, D. Maouche, M. Ibrir, F. Zerarga, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 354, 65-69 (2014).
- [9] Madhumita Halder, M.D. Mukadam, K.G. Suresh, S.M. Yusuf, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 377, 220-225 (2015).
- [10] Vajiheh Alijani, Siham Ouardi, Gerhard H. Fecher, Jürgen Winterlik, S. ShahabNaghavi, Xeniya Kozina, Gregory Stryganyuk, Claudia Felser, Eiji Ikenaga, Yoshiyuki Yamashita, Shigenori Ueda, and Keisuke Kobayashi, *Phys. Rev. B.*, 84, 224416 (2011).
- [11] P. Klaer, B. Balke, V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, H.J. Elmers, *Phys. Rev. B.*, 84, 144413 (2011).
- [12] Vajiheh Alijani, Juergen Winterlik, Gerhard H Fecher, S ShahabNaghavi, Stanislav Chadov, Thomas Gruhn and Claudia Felser, *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 046001
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- [14] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [15] Blanco MA, Francisco E, Luaña V. *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57

C *hapitre I*

**ALLIAGES HEUSLER
GENERALITE SUR LES**

I.1- Introduction

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux mêmes [1,2].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01. La figure I.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

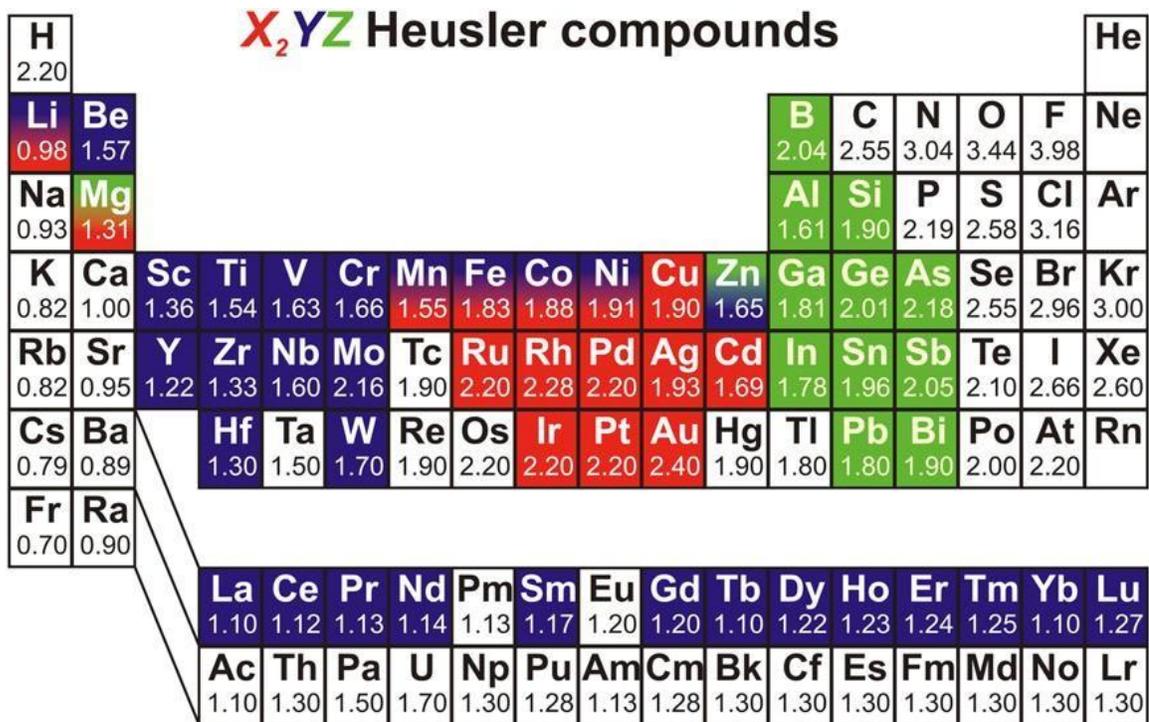


Figure I.1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d’alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [3]. Par exemple, les composés Heusler non-magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs largeurs de bande peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois.

En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [4]. Sur la base de leur structures de bandes électroniques calculées 'une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [5,6].

La grande classe de composés X_2YZ magnétiques montre tous les types de comportement magnétique et propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [7], magnétocaloriques [8] et magnéto-structurales [9].

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [10]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [11].

Dans ce chapitre, nous prévoyons de donner une description détaillée de toutes les règles de base connues à propos de alliages Heusler et nous essayons de fournir un aperçu général de cette classe exceptionnelle des matériaux, les relations qui existent entre leurs propriétés et envisager aussi les diverses applications possibles.

Ce chapitre est organisé comme suit. Tout d'abord, nous présentons un aperçu général sur les composés Heusler, ensuite une nomenclature et définition des structures cristallines. Après cette partie introductive de base, nous examinons leurs propriétés physiques à partir de semi-conducteurs. Par la suite, nous décrivons leurs propriétés structurelles en mettant l'accent sur les phénomènes de désordre, ainsi que les matériaux magnétiques, leurs propriétés et de leurs applications en spintronique.

I.2. Nomenclature des alliages Heusler

I.2.1. Alliages semi-Heusler

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans ce mémoire, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [12-14]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

I.2.2. Alliage Heusler

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des

métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [15,16]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple LiCu_2Sb et YPd_2Sb [17]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA).

I.3. structure cristalline

Il existe deux familles distinctes d'alliages Heusler, l'une avec la composition 01:01:01 et l'autre avec la composition de 02:01:01. Les alliages de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, $F-43m$, $C1_b$), qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.2). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [18]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure tels que résumés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1: Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.

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

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés.

Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le [tableau I.1](#)) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl [19].

Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [20].

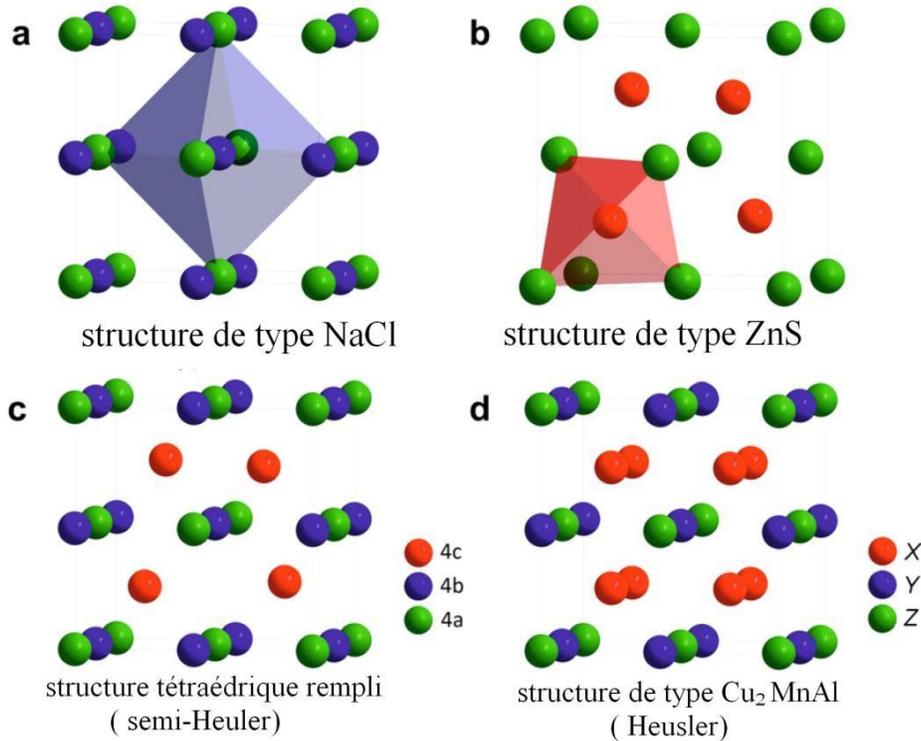


Figure I.2 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception! MgCuSb est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des alliages semi-Heusler [19,21], ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous réseau ZnS, et le Mg (électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions.

En chimie organique, il est bien connu que certains métaux présentent une forte tendance à former des liaisons covalentes, par exemple Mg, Ag ou Li. Cette propriété conduit à la formation d'une maille covalente de type ZnS si ces éléments sont contenus dans les composés, nous citerons LiAlSi, LiMgSb et MgAgAs comme exemples discutés ci-dessus.

L'anion (Sb) est entouré par quatre cations (Cu), l'atome Cu est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome Mg par quatre cations. D'autres exemples de ce genre d'ordre sont tous les composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition.

Dans la littérature, deux variantes sont identifiées avec le même prototype LiAlSi [20]. La plupart des composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition, cependant, ils sont désignés par la structure de type MgAgAs [20], qui est en fait inexact. Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et un soin particulier doit être pris lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

La deuxième famille est celle des alliages Heusler ou full-Heusler de type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype [1, 2, 22, 23]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement.

Semblable aux semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédrique. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la figure 2. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule $Fm-3m$.

La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont présentées dans la **Figure I.3**.

Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception: La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler [24].

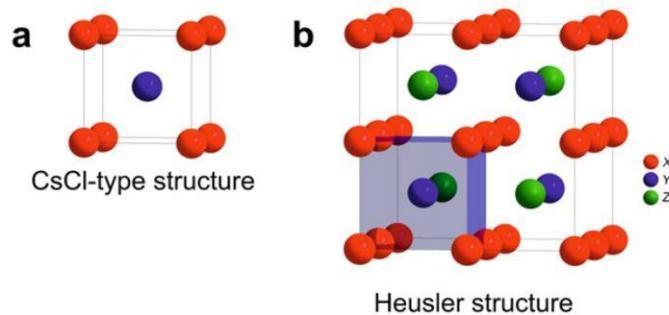


Figure I.3 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.

En plus de la structure décrite ci-dessus, 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 [25].

Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement.

Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY)X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Y) > Z(Mn)$. Un exemple qui a été bien étudié est le $(MnCo)MnSn$.

Dans le cas de composés Heusler quaternaires, il y a deux éléments différents X et X. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les

positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn. Une illustration de la structure Heusler inverse et l'alliage Heusler quaternaire est donné dans la figure I.5.

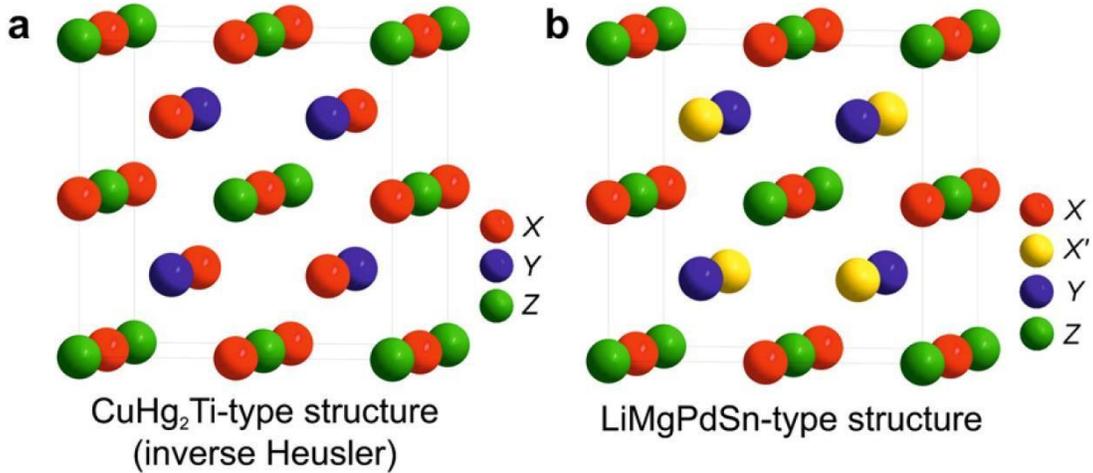


Figure I.5: Structure Heusler inverse CuHg₂Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b).

I.4. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs ternaires avec une stœchiométrie 01:01:01 sont étroitement liés aux semi-conducteurs en silicium et binaires tels que le GaAs. A partir de la maille composée des binaires, les matériaux ternaires peuvent être dérivés par l'addition des atomes dans les sites vacants du réseau. Par conséquent, ces composés sont appelés «structures tétraédriques remplies». Dans cette classe de matériaux, plusieurs sous-groupes doivent être distingués: les phases Nowotny-Juza $A^I B^{II} C^V$ avec $A^I = \text{Li, Cu, Ag}$, $B^{II} = \text{Be, Mg, Zn, Cd}$ et $C^V = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ qui sont bien connus comme semi-conducteurs à large gap [28-31].

Ils ont d'abord été rapportés par Juza et Hund dans les années 1940 [28,29] et ont fait l'objet d'une large étude théorique dans les années 1980 [32-35]. Nous avons aussi $A^I B^{III} C^{IV}$ (par exemple LiAlSi [36] et LiGaSi [37]) et les phases $A^{II} B^{II} C^{IV}$ (par exemple Mg₂Si [38]) qui appartiennent également au groupe de structures tétraédriques remplies. Si des métaux de transition sont contenus dans les matériaux, ils sont considérés comme des composés semi-Heusler.

La comparaison des différentes structures tétraédriques remplies donne des différences dans la distribution de densité de charge, tel que démontré dans la [figure I.6](#). Le silicium comme matériau parent est un matériau covalent avec des liaisons orientées le long des lignes de connexion.

En LiAlSi la majeure partie de la densité de charge est située sur le silicium, cependant, on observe encore une liaison dans le sous-réseau [AlSi]. Cette interaction covalente s'affaiblit en allant à LiMgN où la densité de charge est accumulée sur les atomes d'azote. Le TiCoSb présente un cas intermédiaire, où la combinaison d'une liaison non directionnelle (Interaction ionique) et d'une liaison directionnelle (interaction covalente) jouent un rôle très important. Ces considérations montrent que la différence d'électronégativité est un facteur important pour déterminer la nature de liaison des matériaux qui, à première vue, pourraient sembler très similaires.

Dans les sections suivantes, nous allons discuter des modèles de liaison pour phases Nowotny-Juza, semi-Heusler, et Heusler plus en détail et examiner les propriétés exceptionnelles de ces matériaux semi-conducteurs.

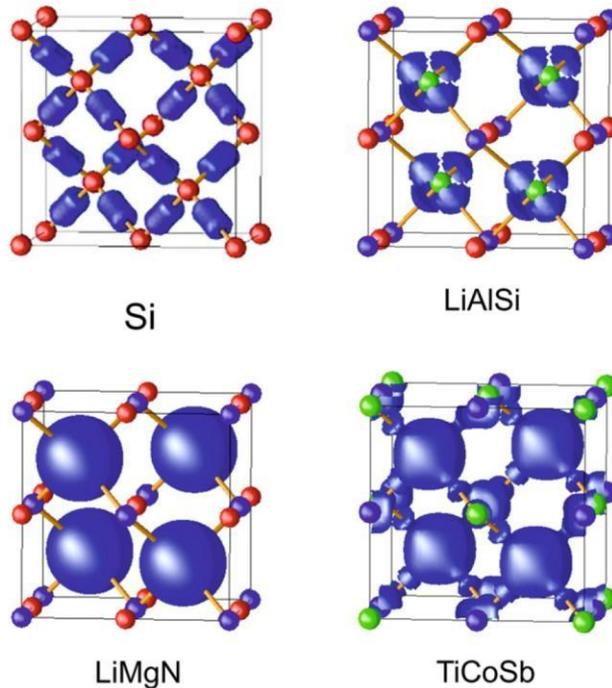


Figure I.6 : La distribution de densité de charge de Si, et les structures tétraédriques remplies.

I.4.1. Phases Nowotny-Juza

Les propriétés des phases Nowotny-Juza sont fortement déterminées par leur ordre cristallin et la structure électronique qui en résulte.

La liaison chimique dans ces composés est illustrée à la [figure I.7](#), LiAlSi étant pris comme un exemple. Comme il est décrit à la [section I.3](#), Al et Si forment un sous-réseau de type zinc blende. Le sous-réseau ionique de type NaCl est formé par Li et Al en analogie avec MgAgAs. En raison de la nature covalente du sous-réseau tétraédrique, la liaison chimique entre les orbitales atomiques correspondantes peut être décrite par une approche orbitale de molécule. Les orbitales atomiques hybrides sp^3 de Al et de Si forment un ensemble de quatre orbitales dégénérées liantes et antiliantes, qui sont séparées par un intervalle d'énergie. D'autre part, le Lithium transfère ses électrons 2s à ces orbitales et, par conséquent, les orbitales 2s vides de Li sont situées au-dessus des états antiliants de $[AlSi]^-$. Sur la base de ce plan, une règle de comptage électronique simple peut être dérivée de ces composés: des phases Nowotny-Juza avec huit électrons de valence sont des semi-conducteurs.

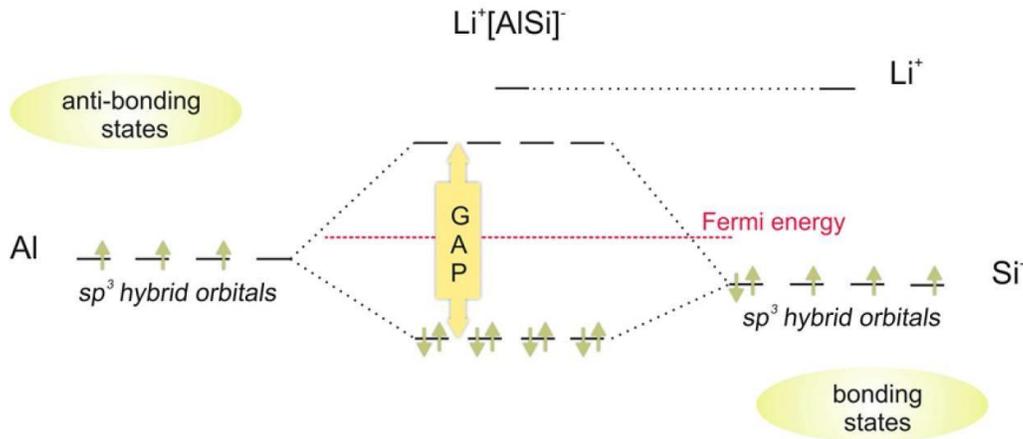


Figure I.7 : Illustration schématique de l'hybridation des phases Nowotny-Juza semi-conductrices de LiAlSi. Les orbitales hybrides sont formées par sous-réseau covalent $[AlSi]^-$.

En 1985, Wood et al. ont prédit que LiZnP est un semi-conducteur à un gap direct, même si le matériau analogue binaire GaP (isoélectronique à [ZnP]) est un matériau à gap indirect [33]. Le passage d'un gap indirect à un gap direct pour un matériau de ce type est associé à une déformation de la structure électronique provoquée par l'insertion de Li^+ dans les sites interstitiels du réseau.

Des études expérimentales ont donné un gap de 1,25 eV pour LiZnAs, 1,3 eV pour LiCdP, 2,1 eV pour LiZnP et 2,43 eV pour LiMgP, respectivement [39,40]. Cependant des calculs de structure électronique pour LiMgN, montrent une structure de bande à gap indirect de 2,46 eV, ce qui indique que la situation est parfois plus complexe [41]. La largeur du gap peut être liée à la différence d'électronégativité de Pauling entre le l'atome Y et l'atome Z pour un élément X donné. Cette relation a été formulée par Van Vechten pour les composés binaires [42] et c'est applicable aux composés ternaires abordés ici, car ils contiennent le sous-réseau binaire $[\text{YZ}]^{\text{n-}}$, qui est partiellement rempli avec des cations électropositifs. La taille du gap augmente avec le caractère électropositif de X [43]. Ce résultat de nouveau est en accord avec l'image du sous-réseau zinc blende où la liaison covalente des atomes Y et Z est stabilisée par l'électron donné par X.

D'un point de vue application, les phases Nowotny-Juza sont des candidats prometteurs en opto-électronique, allant des lasers bleus jusqu'aux cellules solaires à base de Cd (substitution CdS, CdSe et CdTe) et les matériaux couche tampon à base de chalcopyrite pour les appareils de cellules solaires [43,44]. En particulier, les structures électroniques de LiMgN et LiZnN ont été proposées pour combler le vide laissé par des dispositifs d'émission à base de InGaN [45].

Le petit désaccord de maille entre ces matériaux combiné avec des largeurs de bande couvrant la gamme visible en fait de bons candidats. En outre, les matériaux à bande interdite " inférieure " ont été étudiés en ce qui concerne les applications thermoélectriques ayant un caractère de type p intrinsèque. L'introduction de porteurs de type n dans LiZnSb par l'échange de petites quantités de Zn ou Sb pour Ga ou Te, respectivement, devrait conduire à une concentration de porteurs optimisée [46]. LiAlSi et LiAlGe sont également prometteurs, car ils présentent un fort effet Seebeck et une faible conductivité thermique qui est attribué à la diffusion de fluctuation de masse des ions Li [47].

I.4.2. Composés semi-Heusler

En plus des ternaires proches des semi-conducteurs binaires classiques, les composés Heusler intègrent également un impressionnant groupe de semi-conducteurs non conventionnels étant constitués de métaux et contenant au moins un métal de transition. Jusqu'à présent, les propriétés de ces matériaux exceptionnels sont quasiment inexplorées.

Parmi les composés semi-Heusler, TiNiSn et TiCoSb appartiennent au groupe de matériaux non magnétiques et semi-conducteurs, cependant, MnNiSb est un ferromagnétique semi-métallique [48]. Plusieurs investigations sur la structure électronique des composés semi-Heusler ont été réalisées afin d'acquérir une compréhension de leurs propriétés physiques. En effet, Pierre et al. ont été parmi les premiers à reconnaître l'importance du nombre d'électrons de valence dans ces composés [49].

Jung et al. ont appliqué la méthode des liaisons fortes pour étudier la structure électronique non spin-polarisé et ils ont décrit l'interaction de liaison basée sur des arguments ioniques [50]. L'élément X est l'élément le plus électropositif dans XYZ, les auteurs formulent un modèle dans lequel X transfère ses électrons de valence aux éléments Y et Z les électronégatifs.

Dans ce modèle simplifié, les ions deviennent stables, c'est à dire une configuration d^{10} pour Y et une configuration s^2p^6 pour Z. Cette configuration nécessite 18 électrons de valence et vide formellement les orbitales atomiques de valence de l'atome X. Par conséquent, les niveaux remplis des ions d^{10} et s^2p^6 sont stabilisés par les niveaux vides de X. A cause de cette configuration, les composés semi-Heusler avec 18 électrons de valence sont particulièrement stables. La modification du nombre d'électrons de valence à une valeur différente provoque principalement que le composé devienne magnétique et cristallise dans une structure cristalline différente [51].

Une exception est indiquée pour MnNiSb avec 22 électrons de valence qui donne la structure semi-Heusler et dans laquelle le ferromagnétisme est attribué à la forte tendance des électrons d de Mn 3^+ (d^4) d'être localisés [50] (pour plus de détails sur les propriétés magnétiques, voir la section I.6).

La description des liaisons chimiques dans les matériaux semi-Heusler correspond au sous-réseau covalent de type zinc blende $[YZ]^{n-}$ rempli par les ions positifs de X^{n+} . L'importance de la covalence, qui est une condition préalable à l'existence de la structure semi-Heusler plutôt ouverte a également été soulignée par Tobola et Pierre [52]. Ögüt et al., ont souligné que les deux interactions ioniques dans le sous-réseau de type rock salt XZ, ainsi que la brisure de symétrie en remplissant la moitié des sites tétraédriques par Y, sont des facteurs cruciaux pour la formation de gap [53].

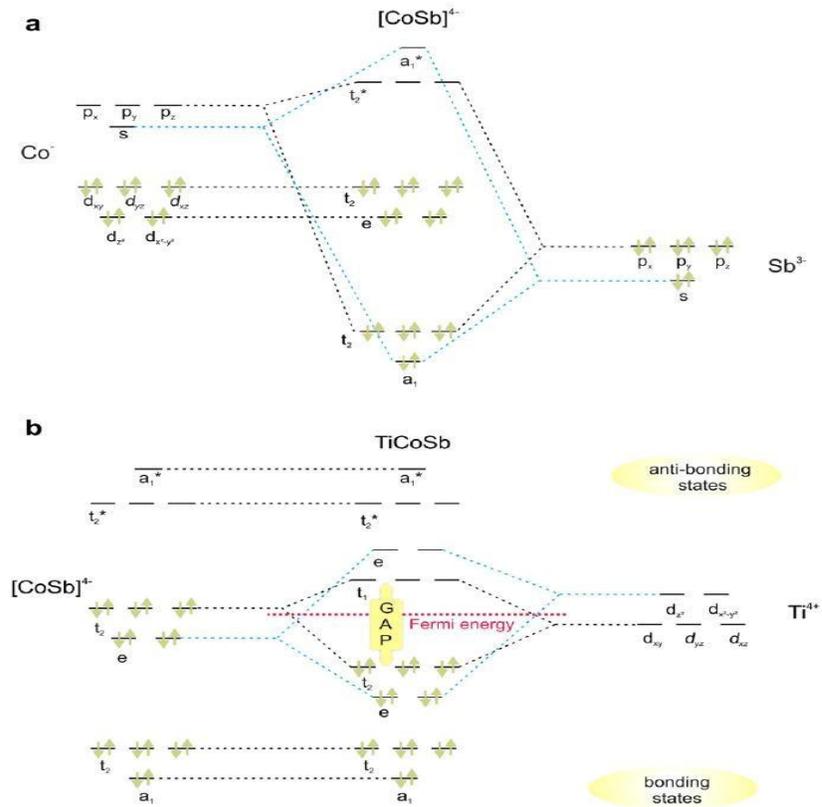


Figure I.8 : Illustration schématique de l'hybridation de TiCoSb. (a) Le sous réseau de type zinc blende $[CoSb]^{4-}$ est formé à partir des états du Co et Sb, (b) les orbitales hybridées $[CoSb]^{4-}$ interagissent avec Ti^{4+} .

La figure I.8 donne une illustration de la liaison chimique dans le TiCoSb semi-conducteur. L'interaction covalente du sous-réseau zinc blende $[CoSb]^{4-}$ est représentée sur la Figure I.8 (a).

Ici, les états s et p de l'antimoine sont entièrement occupés et s'hybrident avec les états inoccupés 5s et 5p du cobalt, formant un ensemble d'état liant à faible énergie a_1 et des orbitales triple-dégénérées t_2 , ainsi que l'état antiliant à haute énergie a_1^* et des orbitales triple-dégénérées t_2^* . La liaison chimique entre le sous réseau $[\text{CoSb}]^{4+}$ et l'ion Ti^{4+} , qui a une contribution ionique distincte, est schématisée dans la [Figure I.8 \(b\)](#).

Les orbitales 3d de Co entièrement occupées, ensemble avec les orbitales vides 3d de Ti forment deux séries d'orbitales doublement dégénérées et des orbitales triplement dégénérées t, une avec un caractère liant et l'autre avec un caractère antiliant, ce qui résulte en une interaction covalente faible.

Les orbitales hybridées sont bien séparées par un gap d'énergie. Les états occupés les plus élevés ont essentiellement un caractère Co, tandis que les états plus faibles inoccupés ont une forte contribution Ti. La distribution de la densité de charge calculée traduit cette image: une forte interaction de liaison covalente entre le cobalt et l'antimoine (densité comprise entre Co et Sb) et une forte liaison à caractère ionique entre Ti et le réseau tridimensionnel Co-Sb (voir [figure I.6](#)).

L'interaction ionique entre le sous-réseau zinc blende et l'atome X devient plus forte avec l'augmentation du caractère électropositif de X. Pour les composés ayant 18 électrons de valence (ici TiCoSb), seuls les états liants sont occupés, ils sont particulièrement stables, tandis que pour les composés avec 17 ou 19 électrons les états liants ne sont pas complètement occupés ou les états antiliants doivent être peuplés.

Cela conduit à un affaiblissement d'interaction de liaison et donc, il n'est pas surprenant que seulement quelques exemples sont connus, qui montrent une déviation de la règle des 18 d'électrons de valence. Cette relation entre la stabilité et la conformité des règles des électrons de valence connues pour les composés ioniques ou covalents a été mentionné par Jeitschko dans les années 70 [\[54\]](#).

La taille du gap est liée à la différence d'énergie entre les états liants et les états antiliants [\[52\]](#). Cette largeur est fonction des différences d'électronégativité entre les métaux, qui déterminent également la force de liaison entre eux. En effet, ce système relatif a été vérifié par des calculs LMTO [\[55\]](#). Les investigations sur la liaison chimique dans les alliages à base de TiCoSb révèlent que les interactions de liaison Co-Sb sont les plus intenses, cependant, les interactions

Ti-Co, jouent également un rôle. Dans ce cas, la stabilité électronique est soutenue par l'absence totale des états antiliants au-dessous de l'arête supérieure de la bande de valence.

Considérant les propriétés physiques, les composés semi-Heusler avec $V_E=18$, comme TiCoSb ou TiNiSn, sont des cas idéaux de semi-conducteurs diamagnétiques. En changeant le nombre d'électrons de valence à $V_E=17$ ou 19, le système se transforme en un métal paramagnétique ou ferromagnétique, par exemple, VCoSb et TiCoSn [56,57].

Par conséquent, différents types de semi-conducteurs à base de métaux de transitions accompagnés par un croisement de diamagnétisme au paramagnétisme ou ferromagnétisme sont observés [49]. Ces faits expliquent pourquoi la plupart des matériaux semi-Heusler ont 18 ou plus d'électrons de valence.

En dehors de cela, que très peu de composés sont connus pour $V_E=16$ ou 20, ce qui peut être attribué à l'instabilité de la structure électronique telle que décrite ci-dessus. Enfin, les composés avec $V_E=22$ n'existent que pour $X=Mn$ et ils sont stabilisés par la forte localisation des électrons d de Mn.

Il est intéressant d'introduire des terres rares dans un matériau semi-Heusler semi-conducteur, ceci ne modifie pas la structure et les propriétés électroniques de manière significative. La raison à cela est le fait que les états f de ces terres rares sont fortement localisés et ne contribuent pas à la densité d'états au niveau de Fermi E_f . Formellement, un élément de terre rare ajoute seulement trois électrons au nombre total d'électrons. Un exemple de semi-conducteurs composés de métaux terres rares est la famille de matériaux RePdBi [58], dans lequel Pd contribue pour dix électrons de valence, Re trois et Bi cinq, respectivement, ce qui donne à nouveau 18 électrons de valence.

La figure I.9 affiche la taille de la largeur du gap en fonction de la moyenne de couplage spin-orbite et en fonction de la moyenne de charge nucléaire des atomes dans une maille [59]. Cela semble être un paramètre d'ordre approprié, qui trie les matériaux presque le long d'une ligne droite.

La flexibilité des semi-Heusler semi-conducteurs a déjà été démontrée par des calculs de premier principe [5] montrant la mise à l'échelle monotone de la largeur du gap direct (distance entre les

valeurs propres Γ_8 et Γ_6) avec une force moyenne de couplage spin-orbite (exprimée par la charge nucléaire atomique moyenne Z).

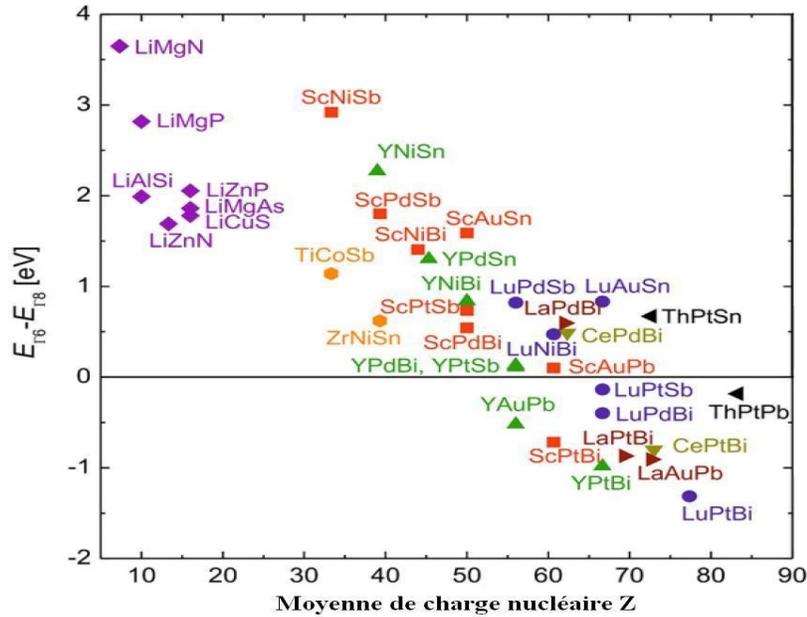


Figure I.9 : Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés.

I.4.3. Composés Heusler

Semblable à la "règle des 18 électrons" pour les composés de semi Heusler à structure $C1_b$, une «règle des 24 électrons" a été trouvé pour la famille des composés Heusler contenant plus d'un métal de transition, à savoir les composés avec 24 électrons de valence sont semi- conducteurs, par exemple, Fe_2VAl [16, 60, 61].

Comme dans les alliages semi-Heusler, les états s et p des éléments du groupe principal sont faibles en énergie et ils ne sont que partiellement occupés [62]. Par conséquent, une reprise partielle des électrons d des métaux de transition par ces orbitales est possible, ce qui réduit formellement le nombre d'électrons dans les états d correspondants (cinq électrons d pour $Z=Al$, Ga, et quatre pour $Z=Si$, Ge, Sn). Les états s sont séparés des états p par un intervalle d'énergie dont la taille est fonction de l'élément du groupe principal.

Il a été montré qu'il est très petit pour les composés contenant Al, cependant, pour les matériaux contenant Sn, il est beaucoup plus grand [63,64]. Par la suite, un modèle fondé sur une approche orbitale moléculaire classique est conçu pour avoir un aperçu sur la structure électronique du point de vue de la chimie. Pour expliquer l'interaction des états d, il faut d'abord décrire l'hybridation des atomes occupant le sous-réseau de type zinc blende, comme le montre la **figure I.10 (a)** en utilisant Fe_2VAl comme exemple.

Les états s et p de Fe s'hybrident avec les états de Al, formant un ensemble d'orbitales liantes et un autre ensemble d'orbitales antiliantes a_1 et t_2 résultant en un sous réseau [FeAl]. Les états 3d de Fe montrent un éclatement entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} et d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} qui est typique d'un environnement tétraédrique.

Ces états forment des orbitales hybrides avec des états 3d pour le deuxième atome Fe ce qui résulte en deux ensembles d'orbitales e et t_{2g} c'est-à-dire un couplage d'orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} et une création d'une paire d'orbitales dégénérées liantes et antiliantes e (**Figure I.10 (b)**).

D'autre part, les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} forment des ensembles d'orbitales t_{2g} à triple dégénérescence. Enfin, les orbitales atomiques de V sont situées entre les états hybridés de Fe et sont situées près du niveau de Fermi. Le petit gap entre les états de V est responsable des propriétés semi-conductrices. Il faut noter que le gap dans les composés de Heusler avec 24 électrons de valence est considérablement plus faible que dans les composés semi-Heusler. Déjà de petites quantités de désordre atomique changent la densité d'états au voisinage de E_f , qui à son tour conduit à une perte des propriétés semi-conductrices.

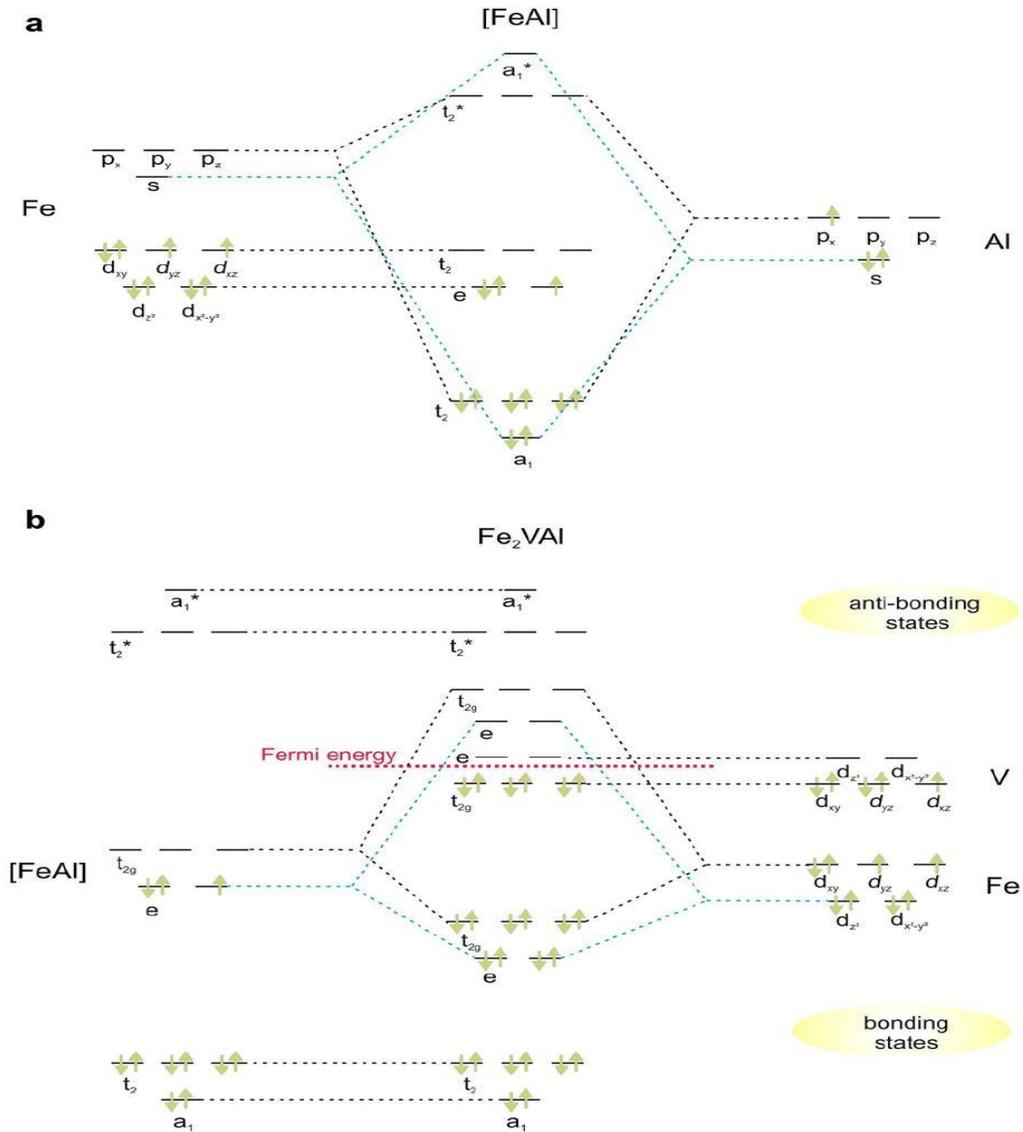


Figure I.10 : Illustration schématique de l'hybridation de Fe₂VAI. (a) Représentation de l'hybridation des atomes Fe et Al. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de V et le second atome Fe.

I.5. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre

Les propriétés des matériaux Heusler sont fortement dépendantes de l'arrangement atomique. Une intermixture partielle peut modifier distinctement la structure électronique. Comme décrit précédemment, les composés semi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies et qui sont étroitement liées aux semi-conducteurs binaires. L'interaction de liaison covalente joue un rôle

important et leur ordre cristallin est conservé à la température de composition [65]. Ainsi, un désordre structural conduisant à une occupation des sites de réseau vacants ne se produit que rarement dans les composés semi-Heusler, alors que les phases X_2YZ présentent souvent des quantités considérables de désordre atomique.

I.5.1. Composés semi-Heusler

Dans la structure semi-Heusler différents types de désordre atomique sont possibles (tableau I.2). Un aperçu des types potentiels de désordre apparaît dans la Figure I.11, et une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles avec la structure Heusler peut être trouvée dans Référence [66].

Tableau I.2 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler

| Occupation des sites | Formule générale | Type de structure ICSD | SB | Pearson | Groupe d'espace |
|----------------------|-------------------|------------------------------|-----------------|---------|------------------|
| 4a, 4b, 4c | XYZ | LiAlSi (MgAgAs) ^a | C1 _b | cF16 | F-43m (N°. 21 6) |
| 4a=4b, 4c | XZ ₂ | CaF ₂ | C1 | cF12 | Fm-3m(N°. 22 5) |
| 4a, 4b, 4c=4d, | X ₂ YZ | Cu ₂ MnAl | L2 ₁ | cF16 | Fm-3m(N°. 22 5) |
| 4a=4b, 4c=4d | XZ | CsCl | B2 | cP2 | Pm-3m(N°. 22 1) |
| 4a=4c, 4b=4d | YZ | NaTl | B32a | cF16 | Fd-3m (N°. 22 7) |
| 4a=4b=4c=4d | X | W | A2 | cI2 | Im-3m (N°. 22 9) |

Un mélange dans les positions de Wyckoff 4a et 4b des atomes donne une structure de type CaF₂ (C1, groupe d'espace Fm-3m, n ° 225). Contrairement à cela, les sites vacants peuvent devenir partiellement occupés, alors que dans le même temps, les positions 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 Cu₂MnAl (L2₁, groupe d'espace Fm-3m, n° 225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type CsCl (B2, Pm-3m, n° 221). D'autre part, si le site du réseau vacant est occupé partiellement par des atomes à partir du site 4b accompagné par un brassage des positions de 4a et 4c, on obtient une structure de type NaTl (B32a, Fd-3m, n° 227). Enfin, une distribution totalement aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène (W, Im-3m, n° 229). Le tableau I.2 présente un résumé des différents types de structures, et différentes notations en fonction de la base de données structure de cristal inorganique

« Inorganic crystal structure database » (ICSD), les Rapports de structure « Strukturberichte » (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace.

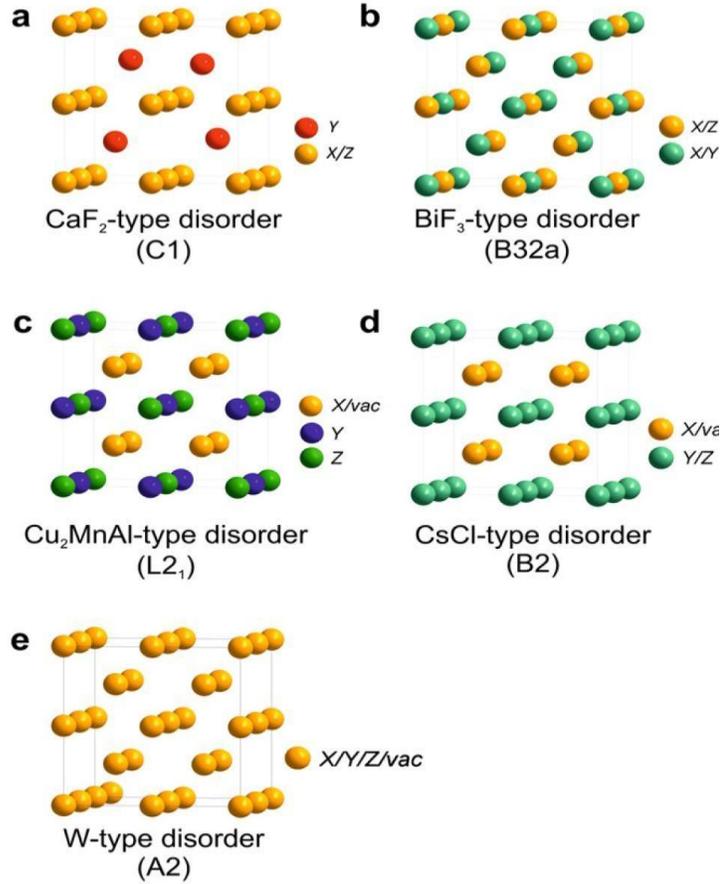


Figure I.11 : Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu_2MnAl , (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.

I.5.2. Composés Heusler

Comme pour les matériaux semi-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 sein 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 [67-69]. Par conséquent, une analyse minutieuse de leur structure cristalline est essentielle pour comprendre la relation structure-propriété des composés Heusler.

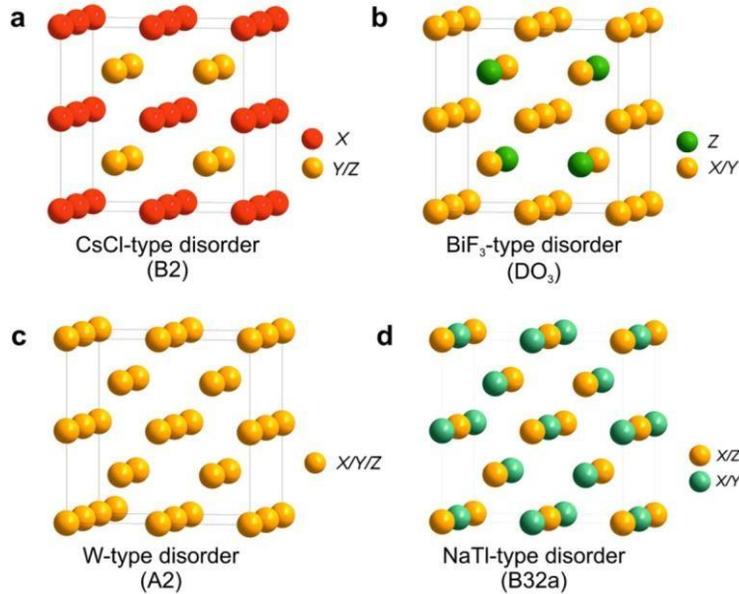


Figure I.12 : Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler: (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF₃ de type (c) désordre de type NaTl, et (d) désordre de type tungstène.

La figure I.12 montre la transition de la structures Heusler ordonnée vers les structures désordonnées les plus importantes, qui seront expliquées dans ce qui suit [18, 66, 70-72]. 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 BiF₃ (groupe d'espace Fm3m, n ° 216, DO₃). D'autre types de désordre existent, tels que la structure de type NaTl, mais qui est très rarement observée.

Dans ce type de structure les atomes X, qui occupent l'un des sous-réseaux cfc, sont mélangés avec les atomes Y, 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 (1/2, 1/2, 1/2).

Contrairement à ces phénomènes de désordre partiel, toutes les positions deviennent équivalentes dans la structure de type tungstène avec un réseau bcc et une symétrie réduite (Im-3m (A2)). Le **tableau I.3** résume les différentes structures des composés Heusler. Le taux d'occupation des sites est corrélé à la formule générale correspondante.

Tableau I.3 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler

| Occupation des sites | Formule générale | Type de structure ICSD | SB | Pearson | Groupe d'espace |
|----------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------|---------|-----------------|
| X, X', Y, Z | XX'YZ | LiMgPdSn | Y | cF16 | F-43m(N°. 216) |
| X=X, Y, Z | X ₂ YZ | Cu ₂ MnAl | L2 ₁ | cF16 | Fm-3m(N°. 225) |
| X, X'=Y, Z | XX ₂ 'Z | CuHg ₂ Ti | X | cF16 | F-43m(N°. 216) |
| X=X'=Y, Z | X ₃ Z | BiF ₃ | DO ₃ | cF16 | Fm-3m(N°. 225) |
| X=X', Y=Z | X ₂ Y ₂ | CsCl | B2 | cP2 | Pm-3m(N°. 221) |
| X=Y, X'=Z | X ₂ X ₂ ' | NaTl | B32a | cF16 | Fd-3m(N°. 227) |
| X'=X'=Y=Z | X ₄ | W | A2 | cI2 | Im-3m(N°. 229) |

I.6. Le magnétisme et alliages Heusler

En 1903, F. Heusler a constaté que le composé Cu₂MnAl devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs non sont pas ferromagnétiques [1,2]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée à être cubique à faces centrées [22,23]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seulement peu de rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été édités dans les années 70 [73, 74]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans MnNiSb par de Groot et al. [48] et dans Co₂MnSn par Kübler et al. [75] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la figure I.13. Dans la section I.4.2, il a été déjà mentionné que les matériaux semi-Heusler magnétiques de formule XYZ n'existent que pour X=Mn et Re. Ceci résulte de la nature localisée des quatre électrons 3d de Mn³⁺ et des électrons 4f, respectivement, qui portent le moment magnétique.

Expérimentalement, un petit moment magnétique induit se retrouve également dans le nickel et aussi dans les métaux de transition qui se trouvent dans la fin de la liste. En effet, cette circonstance ne peut être négligée du point de vue des règles simples. Parmi les composés Heusler contenant Re connus dans la littérature la plupart des composés semi-conducteurs ou des systèmes métalloïdes sont antiferromagnétiques, ayant une faible température de Néel [58,76]. Étant donné que les ions magnétiques occupent le sous réseau NaCl, la distance est grande ce qui suggère une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super-échange. Seuls quelques composés semi-Heusler ferromagnétiques sont décrits dans la littérature, par exemple NdNiSb et VCoSb [56,77]. Les composés semi-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques semi-métalliques à haute température de Curie.

Dans les composés Heusler X_2YZ la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure I.13). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X_2YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique.

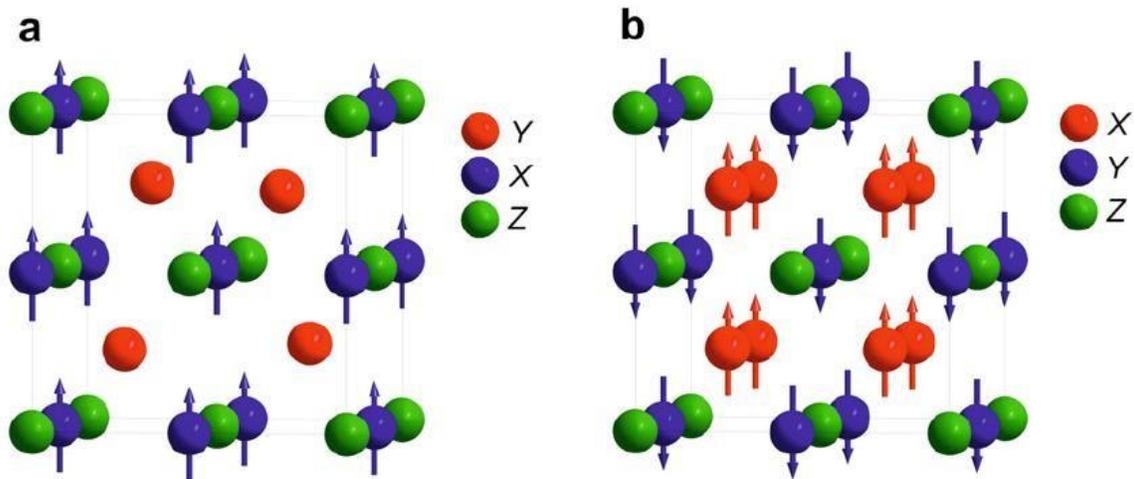


Figure I.13 : (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I.6.1. Le ferromagnétisme semi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, qui a conduit à un résultat inattendu. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme semi-métallique [48,75]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [78].

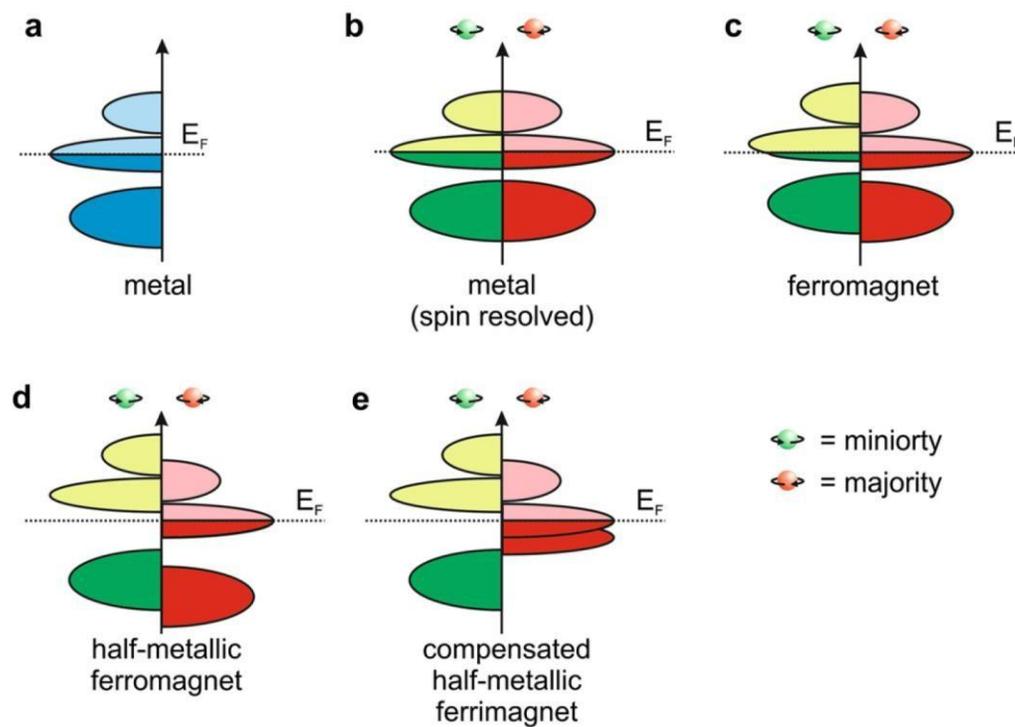


Figure I.14 : Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.

La figure I.14 donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un

métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable. (d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin. Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro et la disparition des interactions spin-orbite. Comme la plupart des composés Heusler ne contiennent que des éléments 3d donc ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme semi-métallique.

I.6.1.1. La règle Slater-Pauling

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique m des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence (N_V) par atome [79,80]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de m (N_V). La première zone de la courbe Slater-Pauling est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($N_V \leq 8$) et du magnétisme localisé. Ici, les structures liées principalement trouvées sont les bcc. Le second domaine est le domaine de concentrations élevées d'électrons de valence ($N_V \geq 8$) et du magnétisme itinérant. Dans ce domaine, des systèmes avec des structures fermées sont trouvés (cfc et hcp).

Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant. La figure I.15 (b) montre la courbe Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette partie de la courbe. Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$m = N_V - 2n_{\downarrow} \quad (1)$$

Où $2n_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la bande d minoritaire d'être environ trois. En négligeant les électrons s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater-Pauling peut être calculé selon :

$$m \approx Nv - 6 \quad (2)$$

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas $m=Nv-6$ [81, 82]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule. Pour les composés semi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$m_{XYZ} = Nv - 18 \quad (3)$$

Dans le cas des alliages Heusler X_2YZ , il ya quatre atomes par maille conduisant à la formule :

$$m_{X_2YZ} = Nv - 24 \quad (4)$$

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est représenté dans la [Figure I.15](#).

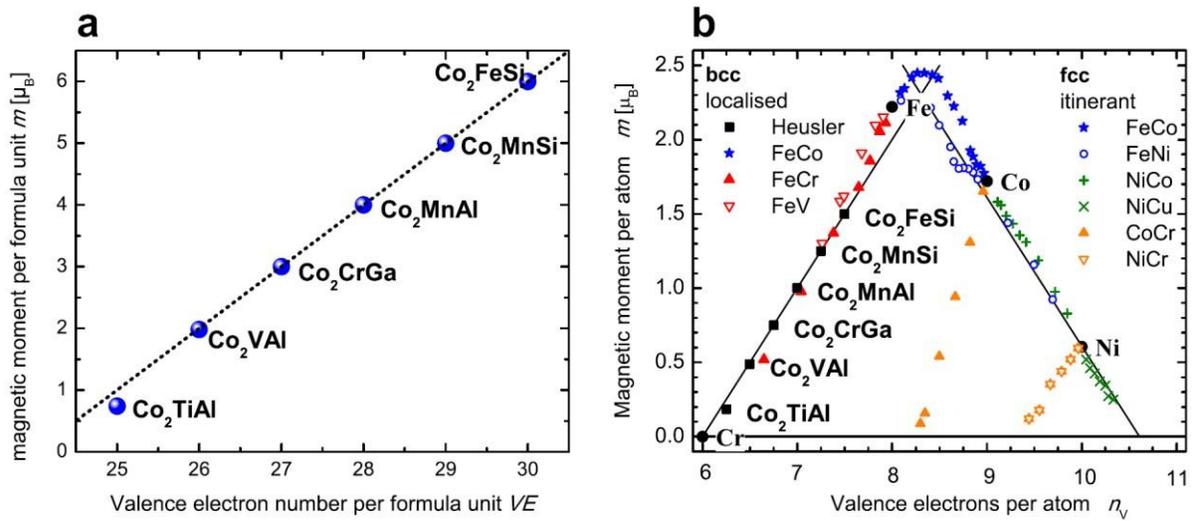


Figure I.15 : (a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de Co_2 . (b). Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d et leurs alliages sont indiquées pour la comparaison.

Ces relations peuvent être facilement comprises sur la base des diagrammes d'orbitales moléculaires des composés de Heusler semi-métalliques. Tout d'abord, nous discutons l'exemple de $MnNiSb$ ($N_V=22$), qui est illustré dans la [figure I.16](#) présentant le schéma d'hybridation. La formation de la structure $[NiSb]^{3-}$ est très similaire à celle de $[CoSb]^{4-}$ décrite à la section I.4. Le couplage de ces orbitales hybrides $[NiSb]^{3-}$ avec l'atome Mn^{3+} conduit à la formation de deux ensembles d'orbitales antiliantes. Les orbitales de liaison doublement occupées sont remplies avec 18 électrons de valence. Les quatre électrons de valence restants sont situés dans les orbitales hybrides antiliantes, mais maintenant il est énergétiquement favorable d'occuper une seule de ces orbitales, donnant lieu à un moment magnétique de valeur $4 \mu_B$.

Ce modèle est également confirmé par des calculs théoriques qui montrent que la bande de valence a un caractère Ni pour les deux directions de spin, mais seulement les états majoritaires de Mn sont observés, alors que la bande de conduction contient également des états minoritaires de Mn. Cela justifie l'occupation unique des orbitales hybrides proches du niveau de Fermi dans la [figure I.16](#).

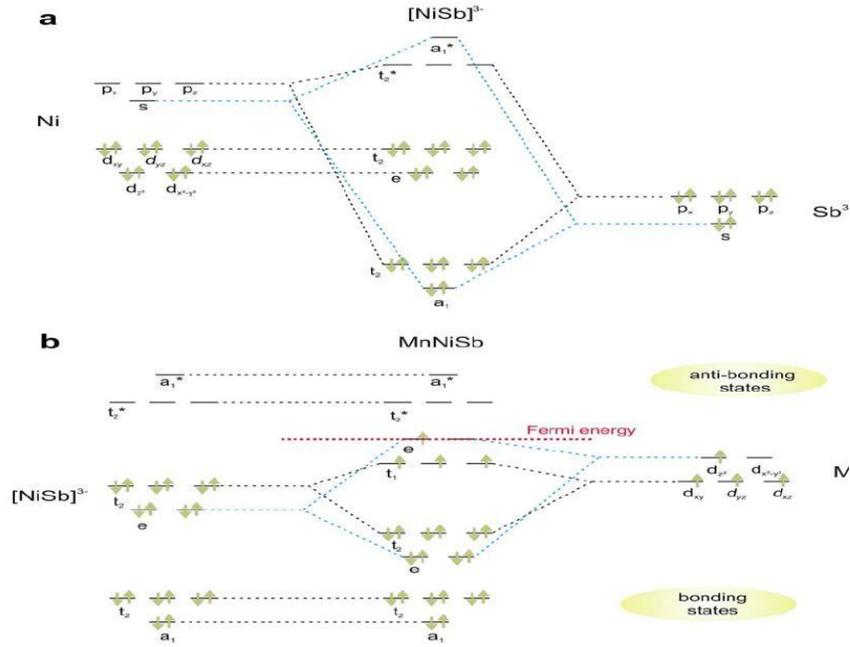


Figure I.16: Illustration schématique de l'hybridation de MnNiSb. (a) le sous réseau covalent zinc blende $[\text{NiSb}]^3$ est formé à partir des états atomiques de Ni et Sn, (b) les orbitales hybrides $[\text{NiSb}]^3$ interagissant avec les Mn^{3+} .

Nous tenons à souligner qu'en dehors de quelques exceptions, les composés semi-Heusler magnétiques ne sont stables que pour un certain nombre d'électrons de valence de 22 avec Mn ou un élément de terre rare sur le site du réseau octaédrique, ce qui peut être attribuée à la forte tendance à ce que le moment magnétique de Mn soit localisé, comme décrit par Kübler et al. [75].

Cette règle de Kübler joue un rôle important dans tous les composés Heusler. Leur état d'oxydation peut être décrit formellement comme étant Mn^{3+} avec une configuration d^4 donnant lieu à un moment magnétique d'environ $4 \mu_B$. Le moment magnétique localisé de Mn est également représenté dans la distribution de densité de spin calculée de Mn dans MnNiSb, et présentée dans la Figure I.17. La modification du nombre d'électrons de valence à une valeur différente provient principalement de la formation d'une structure cristalline différente, par exemple MnCrSb, FeMnSb et Mn_2Sb ne cristallisent pas dans la structure semi-Heusler [83, 84].

Une liste détaillée des moments magnétiques situés sur le site Mn Y est donnée dans référence [75].

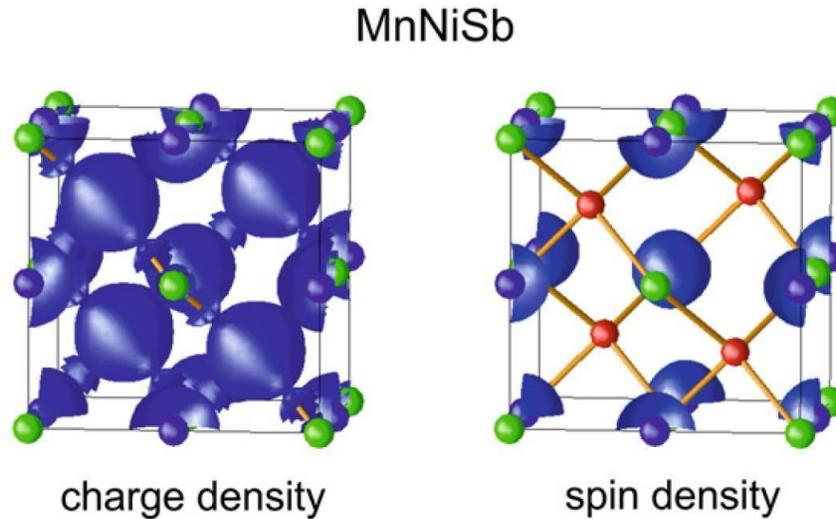


Figure I.17: Distribution de densité de charge et densité de spin pour MnNiSb. Maintenant, nous

nous intéressons aux composés Heusler de type X_2YZ et à titre d'exemple nous discuterons Co_2MnSi ($N_V=29$). Ici le schéma d'hybridation (Figure I.18) ressemble à celui du semi-conducteur Fe_2VAl ($N_V=24$) (section I.4). Co et Si, qui sont situés dans le sous réseau zinc blende forment deux ensembles d'orbitales liantes t_2 et antiliantes a_1 . Les orbitales atomiques d de sous-structure [CoSi] et le second atome de Co construisent deux ensembles d'orbitales hybrides t_{2g} et e . Le Mn qui est situé sur le site du réseau octaédrique, insère ses états d entre ces états hybrides. Ces orbitales moléculaires sont remplies avec 29 électrons de valence selon la règle de Hund et le principe de Pauli. Les orbitales sont doublement occupées, résultant en une configuration électronique identique à celle du semi-conducteur Fe_2VAl .

Il faut noter que la différence d'énergie entre les orbitales ci-dessus est si petite qu'une occupation à électron unique avec l'orientation du spin parallèle est énergétiquement favorable, entraînant un état semi-métallique et un moment magnétique de $5 \mu_B$ par unité de formule. Cette similarité entre les Fe_2VAl et Co_2MnSi a été récemment confirmée par des calculs de structure de bande, révélant que la structure de bande minoritaire change à peine lorsqu'on passe d'un composé de Heusler semi-conducteur à un ferromagnétique semi-métallique [85].

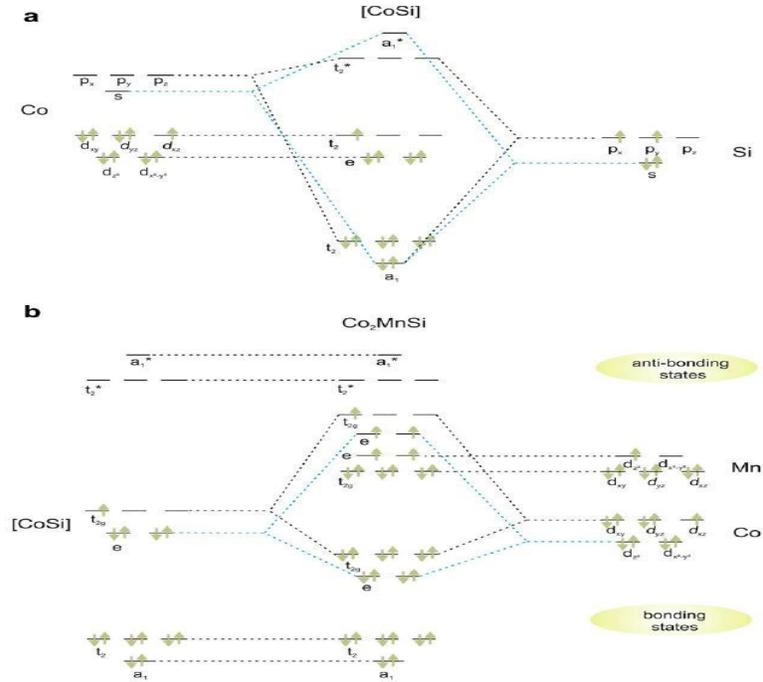


Figure I.18 : Diagramme d'orbitale moléculaire pour Co₂MnSi.

Par conséquent, le moment magnétique des matériaux Heusler semi-métalliques change de façon linéaire avec le nombre d'électrons de valence selon la loi $M=V_E-24$ comme indiqué dans la Figure I.15. Seuls quelques-uns d'entre eux avec $V_E \leq 24$ sont connus, nous prendrons l'exemple de Mn_2VAI qui est un ferromagnétique semi-métallique avec 22 électrons de valence [86]. En remplaçant l'atome Co dans la moitié des atomes de Mn dans la position X, $(Co_{0.5}Mn_{0.5})_2VAI$ devient non magnétique avec 24 électrons de valence [87]. Cet exemple montre que la règle Slater-Pauling est également valable pour les composés Heusler quaternaires.

En outre, la température de Curie (T_C) des composés Heusler à base de Co_2 montre une dépendance linéaire dans le moment magnétique [10]. En raison du comportement Slater-Pauling du moment magnétique, T_C suit une loi linéaire, considérée comme une fonction des électrons de valence, comme indiqué dans la Figure I.19. Cette loi linéaire est interrompue pour des matériaux ayant $V_E=27$. Des études théoriques ont révélé que les moments magnétiques dans Co et dans les sites Y augmentent en même temps que V_E , ce qui conduit à une non-linéarité avec le moment magnétique. Ceci est compensé par les variations de la moyenne d'échange de Heisenberg

entraînant une dépendance linéaire dans V_E [88,89]. Il convient de noter que l'aimantation en fonction de la température descend très lentement. Pour Co_2MnSi une réduction de moins de 1% est observée lors du changement de la température de 5 K à la température ambiante. En fait, Co_2FeSi est le composé Heusler avec le moment magnétique élevé de $5,97 \mu_B$ à 5 K et de température de Curie très élevée de 1100 K [10,90].

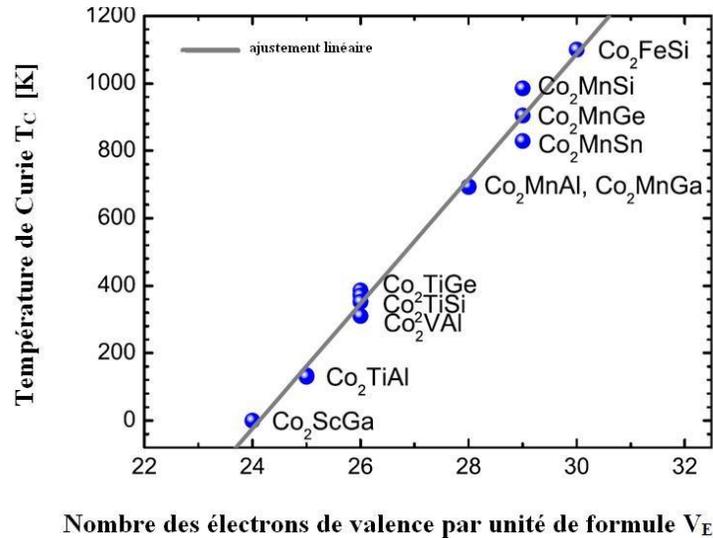


Figure I.19 : La température de Curie des composés Heusler à base de Co_2 .

I.6.1.2. La relation entre le désordre et la polarisation de spin

L'effet de désordre atomique sur la structure électronique des alliages semi-Heusler a été pour la première fois étudié par Ebert et Schütz pour MnPtSb [91]. La densité d'états locale (LDOS) a été calculée en utilisant la méthode spin polarisé relativiste Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) dans le cadre d'une approximation de sphère atomique (ASA). La comparaison de la bande de spin minoritaire au niveau de Fermi E_F entre un composé ordonné et un autre désordonné a révélé que les états d'impuretés comblent la bande gap localement. Cet effet est plus prononcé dans le cas des atomes de Mn sur les sites Pt, dans lequel un pic apparaît dans la partie des spins minoritaires, conduisant à une nette réduction de la polarisation de spin et du moment magnétique. Une étude plus quantitative sur l'effet de désordre atomique a été réalisée par Orgassa et al. pour MnNiSb [92,93]. Ici, l'effet des distributions atomiques aléatoires sur chaque site du réseau a été étudié par la méthode KKR-ASA combinée avec l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Les auteurs considèrent différents types de désordre atomique: l'échange partiel

de Ni et Mn, l'occupation partielle des sites vacants du réseau par Mn et Ni ou Sb. Dans tous les cas, les états de désordre induit apparaissent dans la direction des spins minoritaires, ce qui entraîne une réduction de la largeur de bande et une réduction de la polarisation de spin au niveau de Fermi. Bien que la polarisation de spin reste à 100% pour les niveaux de désordre inférieur à quelques pour cent, une baisse considérable est constatée pour des valeurs supérieures à 5%. Par exemple, la polarisation de spin est réduite à 52% pour 5% d'échange Mn-Ni. Quand Mn et Sb occupent les sites vacants du réseau, une réduction des valeurs aussi marquée que 24% aura lieu. Une analyse très attentive de la structure est nécessaire pour obtenir des polarisations de spin élevées dans les matériaux semi-Heusler. Des défauts intrinsèques dans MnNiSb et leurs conséquences pour la polarisation de spin ont également été étudiés théoriquement par Attema et al. [94]. Les auteurs ont montré que la plupart des types de défauts qui sont susceptibles de se produire n'influencent pas la polarisation de spin distinctement.

L'effet de magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé pour la première fois à la température ambiante dans les jonctions tunnel magnétiques avec des électrodes de type CsCl désordonnés (B2) [95].

Afin de clarifier la relation entre le désordre atomique et la polarisation de spin, Miura et al. ont étudié théoriquement la structure électronique dans $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}$, sur la base de calculs du premier principe [67, 96].

Cette étude a révélé que dans la phase Co_2CrAl , la polarisation de spin reste élevée (plus de 90%), même pour un échange complet entre Cr et Al. Une analyse détaillée de la densité d'états (DOS) et de la densité d'états locale (LDOS) des états 3d pour Co a révélé que le déficit énergétique de la DOS minoritaire près du niveau de Fermi est principalement constitué des états 3d de Co.

Ainsi, le désordre entre Cr et Al n'affecte pas significativement la structure électronique près du niveau de Fermi, et par conséquent, le caractère semi-conducteur des groupes minoritaires est toujours conservé, même dans la structure désordonnée B2. La polarisation du spin des $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}$ est réduite avec l'augmentation de la concentration de Fe pour la structure ordonnée $L2_1$ et aussi la structure désordonnée B2, la polarisation de spin est évaluée à 90% et 77% pour les structures de type $L2_1$ et B2, respectivement [96]. Contrairement à l'échange Cr-Al,

l'échange Co-Cr donne lieu à une réduction considérable de la polarisation de spin, en raison de l'apparition des états anti-sites 3d de Co dans la bande des spins minoritaires. Le moment magnétique total est réduit linéairement de $3 \mu_B$ par unité de formule avec une quantité croissante de désordre Co-Cr. Wurmehl et al. ont montré que cette réduction du moment magnétique total peut être attribuée à l'ordre ferrimagnétique avec un alignement antiparallèle des moments anti-site Cr aux autres moments magnétiques sur le Cr ordinaire et sur les Co [97].

I.6.2. 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 [98]. 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, puisqu'il serait une électrode à polarisation de spin parfaitement stable dans un dispositif à jonction, en particulier pour la commutation magnétique induite par un courant qui utilise l'effet de transfert de spin.

Le couple de transfert de spin (Spin-transfer torque-STT), qui fournit une solution de commutation de puissance ultra-faible (écriture) et rend une réduction d'échelle d'une la cellule binaire inférieure à 10 nm possible, est prévu pour être la prochaine étape clé pour le développement des dispositifs pratiques en spintronique.

Pour les appareils de radiofréquence un nouveau type d'un couple de transfert de spin nano oscillateur intégré (STTNO) a été proposé pour les télécommunications. Dans un tel dispositif le STT provoque une précession de l'aimantation des couches magnétiques libres, qui conduit à la génération de micro-ondes à des fréquences GHz.

I.6.2.1. Composés semi-Heusler

Les composés semi-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.20](#). Dans la littérature, il existe de nombreux exemples de composés ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques, qui sont facilement supposés être des matériaux semi-Heusler. En fait, la plupart de ces matériaux, par exemple CrMnSb, FeMnSb, cristallisent dans des types de structure différente de la structure semi-Heusler [76].

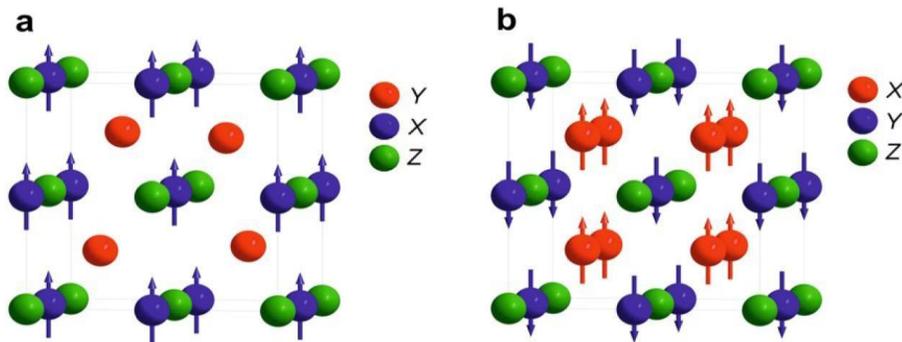


Figure I.20: (a) Composés semi-Heusler XYZ qui montrent un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) composés Heusler X_2YZ qui ont deux sous-réseaux magnétiques pouvant se coupler ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement.

I.6.2.2. Composés Heusler.

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 voire complètement ferrimagnétiques compensés (voir [Figure I.20](#)). Une combinaison de ce qui précède explique règle Slater-Pauling et la règle Kübler qui permet la prédiction du ferrimagnétisme semi-métallique complètement compensé dans les alliages Heusler avec 24 électrons de valence [99].

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 à Mn d'être situé dans la position Y, c'est qu'il est le métal de transition le plus électropositif dans le composé (cf. section I.3). 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 simplement Mn_3Ga). Ceci a conduit à un matériau ferrimagnétique semi-métallique totalement compensé avec la structure Heusler $L2_1$ dont Mn^{3+} occupe la position octaédrique (règle Kübler) [99]. Les deux moments magnétiques des atomes de manganèse sur des positions tétraédriques annulent le moment de Mn^{3+} donnant une aimantation de valeur zéro.

La synthèse de Mn_3Ga a toutefois révélé que ce composé ne cristallise pas dans la structure de Heusler ordonnée, mais dans une autre structure quadratique déformée de prototype [100, 101]. Les calculs *ab initio* pour cette structure cristalline déformée montrent que le Mn_3Ga est ferrimagnétiquement ordonné de moment magnétique total d'environ $1.7 \mu_B$.

Une densité d'état électronique des spins minoritaires supérieure à la densité d'état électronique des spins majoritaires au niveau de Fermi E_F indique une différence distincte dans la conductivité entre les deux directions de spin. En outre, une anomalie magnétique prononcée a été observée, ce qui suggère que Mn_3Ga est un ferrimagnétique magnétique frustré. En raison de la distorsion tétragonale, ce composé est un candidat prometteur en tant qu'électrode avec une anisotropie magnétique perpendiculaire pour les dispositifs de couple de spin.

Un comportement ferrimagnétique est également observé dans les composés Mn_2YZ avec un nombre d'électrons de valence différent de 24. Si la structure Heusler inverse est formée et un atome de Mn est situé dans un site du réseau à coordination octaédrique, le moment magnétique local de Mn est fortement localisé (règle de Kübler) et peut être partiellement compensé par les atomes dans les positions de X . La structure Heusler inverse est formée si la charge nucléaire de Y est supérieure à celle de Mn , soit seulement pour $Z(O) \geq Mn$ (voir Figure I.5 pour comparaison). Cependant, une structure en spirale magnétique incommensurable avec aimantation zéro a été observée pour le composé Mn_3Si [102, 103]. Ceci s'explique par un échange direct entre les atomes de Mn sur les positions Y stimulant la formation d'une configuration antiferromagnétique colinéaire des moments de ce sous-réseau [104] et une interaction d'échange avec les atomes de Mn sur les positions X_2 , qui stimulent une orientation parallèle d'autres moments Mn . Ainsi, une compétition entre les interactions ferromagnétique et antiferromagnétique efficace conduit à la formation de la configuration colinéaire en spirale.

I.7. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [105] et A. Fert [106] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information.

Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007. Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vane de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement.

En haut de la [figure I.21](#) un exemple d'un tel système Fe-Cr-Fe multicouche est présenté [106]. En appliquant un champ magnétique, la résistivité de ces empilements peut être diminuée par des ordres de grandeur. En fonction de l'épaisseur des couches d'espacement Cr, l'échange entre les couches de couplage entre les couches de Fe passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (anti-parallèle).

Les mesures de la résistivité électrique montrent qu'un échange antiferromagnétique conduit à une forte résistance, qui peut être modifiée en appliquant des champs magnétiques externes. La résistivité diminue lorsque la configuration de l'aimantation dans les couches voisines de Fe est changée de l'état antiparallèle à l'état parallèle. Les électrons orientés de spin des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. À condition que l'épaisseur de la couche intermédiaire soit inférieure à la longueur de cohérence, l'électron arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine, portant toujours son orientation de spin initiale. Dans le cas des couches ferromagnétiques couplées de Fe, nous avons une forte probabilité pour que l'électron entre dans la couche adjacente, grâce à l'orientation de spin correspondante. Si le couplage d'échange est antiferromagnétique, les électrons sont fortement dispersés à l'interface, résultant en une résistance élevée. Le ratio de magnétorésistance d'une multicouche Fe-Cr-Fe atteint 79% à 4 K et 20% à la température ambiante pour des systèmes avec une couche Cr d'épaisseur 9 Å [106].

D'autre part, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constitué d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. En fait, IBM a introduit ces appareils en 1997 [107]. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current-perpendicular-to-plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current-inplane).

La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants. Une vanne de spin est constituée de deux couches ferromagnétiques prenant en sandwich une couche de métal non magnétique mince. L'une des couches magnétiques est «épinglée» par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est "libre", c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques.

Les vannes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais le développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnétorésistance par un facteur de 10 par rapport aux vannes de spin GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnétorésistance tunnel (TMR) (Figure I.21) [108].

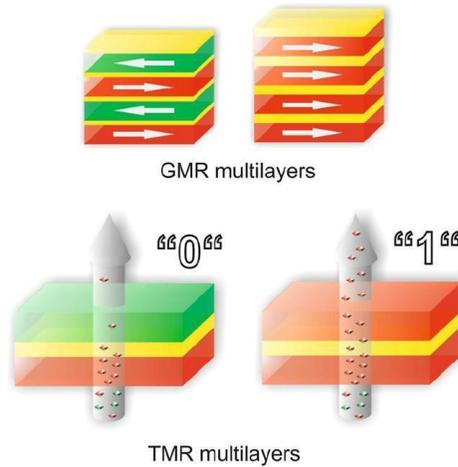


Figure I.21 : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.

Fait intéressant, le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est à dire un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques semi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques semi-métalliques, tels que les composés Heusler. En particulier, les matériaux Heusler à base de Co_2 ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [95, 109-114], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [115-119], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [120].

Références:

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
[2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
[3] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.
[4] S. Sakurada, N. Shutoh, Appl Phys Lett 86 (2005) 082105.
[5] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat 9 (2010)541.
[6] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, Nat Mat 9 (2010)546.
[7] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl Phys Lett 42 (1983)202.
[8] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat 4 (2005) 450.
[9] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439 (2006)957.
[10] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
[11] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
[12] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976)1540.
[13] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J Phys Condens Matter 11 (1999)1697.
[14] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 (2006)560.
[15] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003)104330.
[16] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909.
[17] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Electrochim Acta 52 (2007) 5339.
[18] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
[19] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391.
[20] P. Villars, L.D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; 1991.
[21] J. Nuss, M. Jansen, Z Anorg Allg Chem 628 (2002) 1152.
[22] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
[23] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
[24] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv:1103.3855v1.
[25] M. Pusej, Z. Ban, Croat Chem Acta 41 (1969) 79.
[26] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59 (1990)469.
[27] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25 (2002) 309.
[28] R. Juza, F. Hund, Naturwiss 33 (1946) 121.
[29] R. Juza, F. Hund, Z Anorg Chem 257 (1948) 257.
[30] H. Nowotny, K. Bachmayer, Monatsh Chem 81 (1950)488.
[31] F. Kalarasse, B. Bennecer, J Phys Chem Sol 67 (2006) 846.
[32] A.E. Carlsson, A. Zunger, D.M. Wood, Phys Rev B 32 (1985) 1386.
[33] D.M. Wood, A. Zunger, R. de Groot, Phys Rev B 31 (1985) 2570.
[34] H.W.A.M. Rompa, M.F.H. Schuurmans, F. Williams, Phys Rev Lett 52 (1984) 528.

- [35] S.H. Wei, A. Zunger. *Phys Rev Lett* 56 (1986) 528.
- [36] L. Spina, Y.Z. Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C. Belin, *Z Kristallogr* 218 (2003) 740.
- [37] H. Nowotny, F. Holub, *Monatsh Chem.* 91 (1960) 877.
- [38] J.J. Martin, *J Phys Chem Solids* 33 (1972) 1139.
- [39] K. Kuriyama, K. Kushida, R. Taguchi, *Solid State Commun.* 108 (1998) 429.
- [40] R. Bacevicz, T.F. Ciscek, *Appl Phys Lett* 52 (1988) 1150.
- [41] F. Kalarasse, B. Bennecer, A. Mellouki, *J Phys Condens Matter* 18 (2006)7237.
- [42] J.A. Van Vechten, *Phys Rev* 117 (1969) 1007.
- [43] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, *Phys Rev B* 81 (2010)075208.
- [44] T. Gruhn, *Phys Rev B* 82 (2010) 125210.
- [45] A. Walsh, S.H. Wei, *Phys Rev B* 76 (2007) 195208.
- [46] G.K.H. Madsen, *J Am Chem Soc* 128 (2006) 12140.
- [47] J. Barth, G.H. Fecher, M. Schwind, A. Beleanu, C. Felser, A. Shkabko, *J Electron Mater* 39 (2010) 1856.
- [48] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys Rev Lett* 50 (1983) 2024.
- [49] J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, *J Alloy Compd* 262-263 (1997) 101.
- [50] D. Jung, H.J. Koo, M.H. Whangbo, *J Mol Struct Theochem* 527 (2000) 113.
- [51] A. Rehr, T.Y. Kuramoto, S.M. Kauzlarich, J. Del Castillo, D.J. Webb, *Chem Mater* 6 (1994) 93.
- [52] J. Tobola, J. Pierre, *J Alloy Compd* 296 (2000) 243.
- [53] S. Ögüt, K.M. Rabe, *Phys Rev B* 51 (1995) 10443.
- [54] W. Jeitschko, *Met Trans* 1 (1970) 3159.
- [55] H.C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, *J Phys D Appl Phys* 38 (2005) 1.
- [56] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, *J Phys Condens Matter* 17 (2005) 4991.
- [57] T. Nobata, G. Nakamoto, M. Kurisu, Y. Makihara, T. Tokuyoshi, I. Nakai, *Jpn J Appl Phys* 38 (1999) 429.
- [58] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, *Phys Rev B* 72 (2005) 094409.
- [59] A. Perlov, A. Yaresko, V. Antonov, Spin-polarized relativistic linear muffin-tin orbitals package for electronic structure calculations, PY-LMTO, unpublished.
- [60] K. Endo, H. Matsuda, K. Ooiwa, M. Iijima, K. Ito, T. Goto, *J Phys Soc Jpn* 66 (1997) 1257.
- [61] N. Kawamiya, Y. Nishino, M. Matsuo, S. Asano, *Phys Rev B* 44 (1991) 12406.
- [62] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys Rev B* 66 (2002) 174429.
- [63] T. Graf, G.H. Fecher, J. Barth, J. Winterlik, C. Felser, *J Phys D Appl Phys* 42 (2009) 084003.
- [64] J. Barth, B. Balke, G.H. Fecher, H. Stryhanyuk, A. Gloskovskii, S. Naghavi, *J Phys D Appl Phys* 42 (2009) 185401.
- [65] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, *Dalton Trans* 39 (2010) 10154.
- [66] G.E. Bacon, J.S. Plant, *J Phys F Met Phys* 1 (1971) 524.
- [67] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, *Phys Rev B* 69 (2004) 144413.
- [68] H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, C. Felser, *J Phys D Appl Phys* 40 (2007) 1587.
- [69] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, *Phys Rev B* 69 (2004) 094423.

- [70] P.J. Webster, *Contemp Phys* 10 (1969) 559.
- [71] R.A. Ziebeck, K.U. Neumann, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 32C. Berlin: Springer; 2001. pp. 64-314.
- [72] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z Anorg Allg Chem* 635 (2009) 976.
- [73] P.J. Webster, *J Phys Chem Solids* 32 (1971) 1221.
- [74] S. Brooks, J.M. Williams, *Phys. Stat Sol A* 32 (1975) 413.
- [75] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev B* 28 (1983) 1745.
- [76] F. Casper, C. Felser, *Z Allgem Anorg Chem* 634 (2008) 2418.
- [77] K. Hartjes, W. Jeitschko, *J Alloys Compd* 226 (1995) 81.
- [78] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J Appl Phys* 91 (2002) 8340.
- [79] J.C. Slater, *Phys Rev* 49 (1936) 537.
- [80] L. Pauling, *Phys Rev* 54 (1938) 899.
- [81] J. Kübler, *Theory of itinerant electron magnetism*. Oxford: Clarendon Press; 2000.
- [82] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Phys Rev B* 72 (2005) 184434.
- [83] R.A. de Groot, A.M. van der Kraan, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater* 61 (1986) 330.
- [84] R.A. de Groot, *Physica B* 172 (1991) 45.
- [85] J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, Private communication.
- [86] R. Weht, W.E. Pickett, *Phys Rev B* 60 (1999) 13006.
- [87] I. Galanakis, P. Dederichs, *Halfmetallic alloys (lecture notes in physics)*, vol. 676. Berlin: Springer Verlag; 2005.
- [88] J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys Rev B* 76 (2007) 024414.
- [89] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, G. Schönhense, *J Appl Phys* 99 (2006) 08J106.
- [90] S. Wurmehl, G.H. Fecher, V. Ksenofontov, F. Casper, U. Stumm, C. Felser, *J Appl Phys* 99 (2006) 08J103.
- [91] H. Ebert, G. Schütz, *J Appl Phys* 69 (1991) 4627.
- [92] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, *Phys Rev B* 60 (1999) 13237.
- [93] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, *J Appl Phys* 87 (2000) 5870.
- [94] J.J. Attema, C.M. Fang, L. Chioncel, G.A. de Wjjs, I.A. Lichtenstein, R.A. de Groot, *J Phys Condens Matter* 15 (2004) S5517.
- [95] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J Appl Phys* 42 (2003) L419.
- [96] Y. Miura, M. Shirai, K. Nagao, *J Appl Phys* 95 (2004) 7225.
- [97] S. Wurmehl, G.H. Fecher, K. Kroth, F. Kronast, H.A. Dürr, Y. Takeda, *J Phys D Appl Phys* 39 (2006) 803.
- [98] W.E. Pickett, *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3185.
- [99] S. Wurmehl, H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J Phys Condens Matter* 18 (2006) 6171.
- [100] J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys Rev B* 77 (2008) 054406.
- [101] B. Balke, G.H. Fecher, J. Winterlik, C. Felser, *Appl Phys Lett* 90 (2007) 152504.
- [102] C. Pfleiderer, J. Beouf, H. Lohneysen, *Phys Rev B* 65 (2002) 172404.
- [103] S. Tomiyoshi, Y. Yamaguchi, M. Ohashi, *Phys Rev B* 36 (1987) 2181.
- [104] M. Hortami, L. Sandratskii, P. Zahn, I. Mertig, *J Appl Phys* 105 (2009) 07E506.
- [105] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.
- [106] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61 (1988) 2472.

- [107] P. Ball, Nature 404 (2000) 918.
- [108] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, Annu Rev Mater 29 (1999) 381.
- [109] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, Appl Phys Lett 85 (2004) 79.
- [110] H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, Jpn J Appl Phys 43 (2004) L984.
- [111] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto. Appl Phys Lett 89 (2006) 192505.
- [112] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, J Phys D Appl Phys 42 (2009) 195004.
- [113] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, J Phys D Appl Phys 42 (2009) 084015.
- [114] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, Appl Phys Lett 94 (2009) 142504.
- [115] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, Appl Phys Lett 88 (2006) 222504.
- [116] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y.K. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, Appl Phys Lett 93 (2008) 122507.
- [117] Y. Sakuraba, T. Iwase, S. Mitani, K. Takanashi, Appl Phys Lett 94 (2009) 012511.
- [118] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, J Appl Phys 105 (2009) 07E905.
- [119] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, Appl Phys Lett 94 (2009) 222501.
- [120] C. Dong, X.Y. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, Appl Phys Lett 86 (2005) 102107.

C *hapitre II*

**APERÇU SUR LE CADRE
THÉORIQUE**

II.1. La méthode DFT

II.1.1. Introduction

Les méthodes de type *abinitio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation...

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, la méthode sur laquelle repose le code VASP utilisé dans ce travail sera présentée.

II.1.2. Equation de Schrödinger

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) \quad (\text{II.1})$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particule $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)$ où l'ensemble $\{\mathbf{r}_i\}$ contient les variables décrivant la position des électrons, et $\{\mathbf{R}_I\}$ celles décrivant la position des noyaux, H est l'hamiltonien du système.

La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [1] :

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (\text{II.2})$$

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

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(r, R) \quad (\text{II.3})$$

Où T_e et T_N sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, V_{ee} et V_{NN} sont les opérateurs d'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux, V_{Ne} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Ces opérateurs peuvent s'écrire (en unités électrostatiques telles que $4\pi\epsilon_0 = 1$):

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} + \sum_i^N \nabla_i^2 \text{ et } T_N(R) = -\frac{\hbar^2}{2M} + \sum_I^A \nabla_I^2 \quad (\text{II.4})$$

$$V_{ee}(r) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \text{ et } V_{NN} = \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{Ne}(r, R) = -\sum_{i,j} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \quad (\text{II.6})$$

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

L'équation (II.3) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de *Born-Oppenheimer* (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [2] :

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{elec} \times \Psi_{noyaux} \quad (\text{II.7})$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons, on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position donnée des noyaux. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (II.3) ne dépendant que des noyaux, T_N peut être négligée et V_{NN} est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux.

Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$H_{elec} = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{Ne}(r, R) \quad (\text{II.8})$$

$$H_{noyaux} = T_N(R) + V_{NN}(R) \approx V_{NN}(R) \quad (\text{II.9})$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* constitue une première simplification qui permet de voir le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statiques. Pour autant, la résolution de l'équation de Schrödinger demeure très complexe dans la plupart des cas et requiert généralement d'autres types d'approximations basées sur les théories de champ moyen dans lesquelles les électrons sont considérés comme indépendants et dont l'un des exemples les plus connus est l'approximation de *Hartree-Fock* [3].

Cependant, une autre approche pour résoudre le problème est l'utilisation de la densité électronique comme l'inconnue plutôt que la fonction d'onde électronique qui comporte 3 fois autant de variables que le système contient d'électrons (sans tenir compte des variables de spin). Il s'agit des méthodes *ab initio* basées la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour '*DensityFunctionalTheory*', est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs *ab initio* de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces. Une première approche a été proposée par *Thomas* et *Fermi* dans les années 1920 [4, 5]. Un pas important a été franchi dans l'étude de la structure électronique avec la formulation de cette théorie par *Hohenberg* et *Kohn* [6].

II.1.3.1. Principes de base

Comme mentionné précédemment, *Thomas* et *Fermi* ont été les premiers à proposer un modèle basé sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système. Mais ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres pionniers comme *Slater*, *Hohenberg* et *Kohn* ont proposé une théorie exacte et plus élaborée. Ils ont formellement établi la densité électronique comme la quantité décrivant le système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental. C'est une méthode qui a le double avantage de pouvoir traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

II.1.3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les théorèmes de *Hohenberg-Kohn* [6] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(r)$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

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

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

Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à la condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin: $E[\rho] = E[\rho_\downarrow, \rho_\uparrow]$

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $E[\rho]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $E[\rho]$.

II.1.3.3. Les équations de Kohn et Sham

Les équations de *Kohn-Sham* publiées en 1965 [7], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules $\psi_i(r)$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$, que le gaz électronique réel.

$$H_{KS} \psi_i = \left[T_e(r) + V + \frac{V}{\epsilon_{eff}}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{II.10})$$

où $T_e r$ est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et \square_i l'énergie de l'état $\Psi_i(r)$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff} r$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II.11})$$

$V_H r$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC} r$ est le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II.12})$$

$$V_{XC}(r) = \delta E_{XC}[\rho] / \delta \rho(r) \quad (\text{II.13})$$

Les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* ainsi que le développement amenant aux équations mono-particules de *Kohn* et *Sham* sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à des approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation $V_{XC} r$ apparaissant dans les équations rend toute résolution exacte impossible, sa forme analytique étant inconnue.

II.1.3.4. Formulation de l'échange-corrélation $V_{XC}(r)$

Ce potentiel est la clé de voûte de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multi-particules à des fonctions d'onde fictives mono-particules sans interactions par la méthode de *Kohn-Sham*.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis-à-vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée *énergie d'échange*.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée *énergie de corrélation*. Elle peut exprimer par :

$$V_{xc}(r) = [T_e(r) - T_e'(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (\text{II.14})$$

$V_{xc}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant de longue portée, $V_{xc}(r)$ est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de *Kohn-Sham* dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible $V_{xc}(r)$ dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

II.1.3.5. Fonctionnelles de la densité électronique

L'expression de la fonctionnelle de la densité V_{xc} et donc l'énergie qui s'y rapporte E_{xc} est inconnue. Cependant, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle, et la recherche d'une fonction toujours plus proche de la véritable fonction fait l'objet de nombreuses recherches [8].

L'approximation introduite par *Kohn* et *Sham* repose sur la formulation d'un gaz homogène électronique en interaction, c'est l'approximation de la densité électronique locale, LDA pour '*Local Density Approximation*'.

En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\varepsilon_{xc}(\rho)$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz

réel peut s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (\text{II.15})$$

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.16})$$

La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par *Dirac* :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II.17})$$

La partie corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons. Par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature [8-11].

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA '*Local Spin Density Approximation*', en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) dr \quad (\text{II.18})$$

Bien qu'elle soit très performante, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, certaines erreurs du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas uniformes localement, sont systématiques. Par exemple, dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes.

Cependant, on peut introduire une prise en compte de ces variations en utilisant l'approximation du gradient généralisé, GGA pour '*Generalized Gradient Approximation*'. On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. La GGA tient compte du gradient de la densité électronique pour étendre le terme purement local pris en considération par la LDA, en remplaçant la fonction $\varepsilon_{xc}(\rho)$ par une fonction locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient $\varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|)$:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|) dr \quad (\text{II.19})$$

Ou encore

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}) dr \quad (\text{II.20})$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation. Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [12] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [13] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [14] que nous utiliserons dans nos calculs. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [15]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin.

II.1.4. Méthode utilisée

II.1.4.1. Pseudo-potentiels et ondes planes

L'approche du pseudo-potential (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle est basée sur un couplage d'ondes planes et de PP, via une technique de transformée de Fourier. Cette méthode est extrêmement précise, et raisonnablement rapide (faisant abstraction des électrons de cœur) pour la modélisation des matériaux. Dans les méthodes PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées une fois que la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs codes ont été créés dans ce cadre, tels que CASTEP [16], SIESTA [17], ABINIT [18],...et le code VASP [19] utilisée dans ce travail.

Le code VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) est créé par l'équipe du Professeur Jürgen Hafner (Université de Technologie de Vienne en Autriche). Nous l'avons utilisé pour optimiser les géométries des différents modèles de surfaces et d'interfaces. Les calculs sont basés sur des PP dits *ultra-doux* et PAW (*Projector augmented wave*) construits dans le cadre des deux fonctionnelles principales de la DFT : LDA et GGA. Le formalisme général des méthodes PP est l'objet des paragraphes suivant.

II.1.4.1.1. Théorème de Bloch et ondes planes

Le théorème de Bloch [20] stipule que dans un cristal parfait, à 0°K, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin, de sorte qu'en un point quelconque r , on peut écrire: $\psi(r) = \psi(r + R)$, avec R un vecteur du réseau direct. La fonction d'onde (ψ_i), en fonction des vecteurs de l'espace réciproque, peut alors s'exprimer :

$$\Psi_i(r) = e^{ik \cdot r} f_i(r) \quad (\text{II.21})$$

où k est un vecteur d'onde de l'espace réciproque. Le deuxième terme de cette équation est la fonction d'onde périodique au sein de la cellule unitaire. Elle peut être développée en série d'ondes planes, avec des vecteurs d'ondes du réseau réciproque comme suit :

$$f_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II.22})$$

En combinant les équations (II.21) et (II.22) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\Psi_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{i(k+G) \cdot r} \quad (\text{II.23})$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes.

Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $K + G$ vérifie:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K \cdot G|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II.24})$$

où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

II.1.4.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer dans la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement le temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [21] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Ceci est pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

II.1.4.1.3. Approximations générales

Dans la plupart des systèmes, les électrons de cœur sont souvent très liés aux noyaux. Par rapport à ceux de valence, les électrons de cœur ont une réponse lente à des sollicitations extérieures. A partir de ces observations, le cœur électronique peut être considéré comme immobile : c'est l'approximation dite du *cœur gelé* (*frozen core approximation*). Par ailleurs, la méthode à base de pseudo-potentiel respecte les approximations suivantes :

1. Le potentiel fort du cœur est remplacé par un pseudo-potentiel dont la fonction d'onde de l'état de base Ψ_{pseudo} reproduit la fonction d'onde tous-électron en dehors d'un rayon de cœur (rayon de coupure r_c) choisi. Ceci permet d'éliminer les états de cœur et l'orthogonalisation dans les fonctions d'ondes de valence. La figure II.1.1 schématise ce principe.
2. Les pseudo-fonctions d'ondes résultantes Ψ_{pseudo} sont souvent assez lisses pour de nombreux éléments, et peuvent donc être décrites en utilisant des ondes planes à faibles G . Les ondes planes deviennent ainsi une base simple et efficace de Ψ_{pseudo} .
3. Les pseudo-potentiels doivent être générés. Cela constitue la partie la plus complexe, plus que le calcul lui-même, dans ces méthodes.

Trois grandes familles de pseudo-potentiels ont ainsi été créées : les pseudo-potentiels standards dits « à norme conservée », les pseudo-potentiels de Vanderbilt appelés ultra-doux (*ultra-soft*) [22] et les pseudo-potentiels projetés PAW (*Projector Augmented Waves*) [23] qui ne conservent pas la norme.

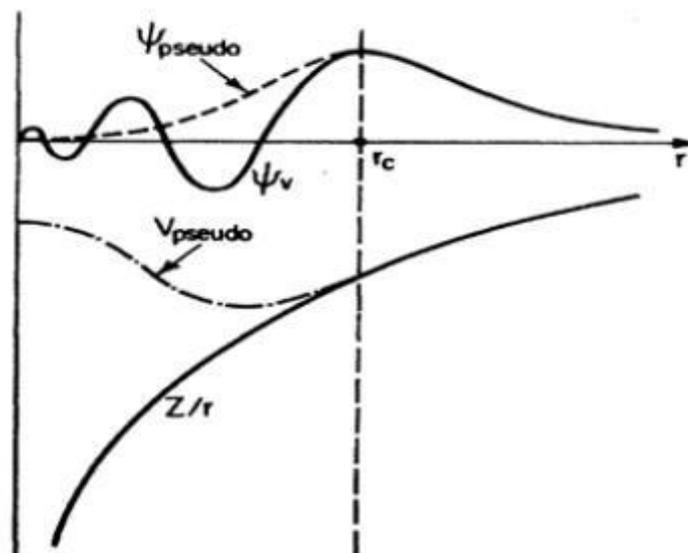


Figure II.1.1 : Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo-potentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, Ψ_v et Ψ_{pseudo} respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure r_c est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.

Pseudo-potentiels à normes conservées

Pour qu'un pseudo-potential soit utilisable, il faut que sa densité puisse reproduire, de façon aussi précise que possible, la densité de valence. D'autre part, un pseudo-potential est valable s'il est *doux* et *transférable*. Le terme *doux* veut dire que le développement des pseudo-fonctions de valence doit s'effectuer avec un petit nombre d'ondes planes. Pour la transférabilité, elle signifie qu'un pseudo-potential généré pour une configuration atomique particulière, devrait permettre de reproduire d'autres configurations de manière précise. C'est un point très important, notamment dans le cas des solides où les potentiels qui règnent sont différents. Les conflits qui apparaissent dans ces caractéristiques des pseudo-potentiels peuvent être résolus en utilisant la notion de *conservation de norme* [24, 25]. Dans cette démarche, les pseudo-potentiels sont construits de sorte à ce qu'ils soient égaux aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de coupure. Cependant, si $r \leq r_c$ les fonctions diffèrent des fonctions réelles, mais leurs normes sont imposées à être identiques.

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \Psi_{pseudo}^*(r) \Psi_{pseudo}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \Psi_v^*(r) \Psi_v(r) \quad (\text{II.25})$$

La conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau).

D'autres classes de pseudo-potentiels ont été proposées pour contourner la contrainte de conservation de la norme. Ce sont les pseudo-potentiels à norme non conservée ou relaxée.

Pseudo-potentiels ultra-doux (US-PP)

En 1990, David Vanderbilt [22] introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tous-électrons au-delà de r_c . Cela permet d'avoir des pseudo-fonctions les plus douces possibles à l'intérieur, mais au détriment de la conservation de la norme. Par conséquent, de grandes valeurs de r_c peuvent être utilisées, permettant ainsi de réduire considérablement l'énergie de coupure de l'onde plane nécessaire au calcul. Néanmoins, les défauts suivants doivent être pris en compte :

1. Les pseudo-fonctions d'ondes ne sont pas normalisées, puisqu'elles sont identiques aux fonctions d'ondes tous-électron dans l'espace interstitiel (donc même norme) mais différent dans le cœur. Ceci introduit un recouvrement non-diagonal dans l'équation séculaire.

2. La densité de pseudo-charge n'est pas calculée en résolvant $\sum \Psi^* \Psi$, comme dans la méthode de conservation de la norme. Un terme augmenté doit être ajouté dans la région de cœur.
3. L'abandon de la conservation de la norme entraîne une baisse de la transférabilité des pseudo-potentiels.

Les pseudo-potentiels proposés par Vanderbilt ont été présentés pour une utilisation dans des calculs à grandes échelles, pour lesquels le coût de génération des PP est quasiment négligeable face au coût des calculs. Dans le schéma de Vanderbilt, l'énergie totale est exprimée de la façon suivante :

$$E = \sum_{occ} \langle \Psi_j | T + V^{NL} | \Psi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + V_{XC}[\rho] + V_{ion}$$

où T est l'opérateur énergie cinétique, V^L la constante locale du PP et \square_j les pseudo-fonctions d'ondes. La composante non locale du PP est V^{NL} , qui est décrit par une somme de coefficients représentés par des fonctions harmoniques sphériques et radiales. La densité de pseudo-charge est exprimée par le carré des pseudo-fonctions et une augmentation des sphères.

En appliquant le principe variationnel, le déterminant séculaire s'écrit :

$$H | \Psi_j \rangle = \epsilon_j S | \Psi_j \rangle \quad (\text{II.27})$$

Avec

$$H = T + V_{XC}(r) + V_H(r) + V^L(r) + V^{NL}(r) \quad (\text{II.28})$$

Pseudo-potentiels et onde augmentée (PAW)

Peter Blöchl développa en 1994 l'algorithme PAW [23] en combinant les principes des méthodes à base de pseudo-potentiels d'une part et à base d'onde plane augmentée linéarisée (*linear augmented plane wave* LAPW) d'autre part. Dans le contexte de PAW, la fonction d'onde est décrite en superposant différents termes : (i) une onde plane, (ii) une pseudo-fonction d'onde, et (iii) des orbitales étendues, atomiques et pseudo-atomiques.

Le terme (i) permet de décrire les régions liantes et les traces de la fonction d'onde. Néanmoins, l'utilisation de ce terme seul requiert une grande base afin de décrire d'une façon

correcte toutes les oscillations de la fonction d'onde près du noyau. Ce dernier aspect est reproduit fidèlement par le terme (iii) auquel manque la considération des degrés variationnels de liberté et des traces. La méthode PAW regroupe alors tous les aspects précédents dans une base bien définie.

Afin d'éviter un effort calculatoire double (ondes plane et orbitales atomiques) la méthode PAW ne détermine pas les coefficients des orbitales atomiques dans le cadre variationnel. En outre, ces dernières sont traitées comme des fonctions uniques des coefficients de l'onde plane. L'énergie totale ainsi que les autres quantités fournies par le calcul sont composées de trois contributions dues respectivement à l'onde plane et à une paire d'orbitales atomiques étendues. Les contributions dues aux orbitales atomiques sont attribuées à chaque atome. Ceci implique qu'il n'existe pas de recouvrement entre les orbitales atomiques des différents sites réduisant alors l'effort calculatoire.

Il est important de signaler que la fonction d'onde des états de cœur dans les potentiels PAW est exprimée de la manière suivante :

$$|\psi^c \rangle = |\psi_{pseudo}^c \rangle + |\phi^c \rangle - |\phi_{pseudo}^c \rangle \quad (\text{II.29})$$

Où $|\psi_{pseudo}^c \rangle$, $|\phi^c \rangle$ et $|\phi_{pseudo}^c \rangle$ sont respectivement la pseudo-fonction d'onde de cœur, la fonction d'onde tous-électrons du potentiel du cœur et la pseudo-fonction d'onde partielle des états de cœur. En principe, la méthode PAW permet de traiter des états semi-cœur comme états de valence fournissant alors de meilleurs résultats que les PP *ultra-doux* dans l'étude des systèmes magnétiques [26]. Néanmoins les potentiels PAW sont généralement moins *doux* que les PP *ultra-doux*.

Références:

- [1] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys. Rev.* 28 (1926) 1049.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Physik* 389 (1927)
- [3] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [4] L. H. Thomas, The calculation of atomic field, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [5] E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) 73.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogenous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, Self -Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [8] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 5326.
- [9] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* (1980) 566.
- [10] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [11] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [12] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [13] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [14] J.P. Perdew et al., *Phys. Rev. B* 46, (1992) 6671.
- [15] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [16] <http://www.castep.org>
- [17] <http://www.icmab.es/siesta/>
- [18] <http://www.abinit.org>
- [19] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/G>. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [20] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Florida, 1976.
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, On Special Points for Brillouin Zone Integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [22] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalues formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [23] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [24] W.C. Toop, J.J. Hopfield, *Phys. Rev. B* 7 (1974) 1295.
- [25] T. Strakloff, D.J. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 5212.
- [26] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.

C *hapitre III*

*Description du code CASTEP
et détails de calculs*

III.1 Présentation du code CASTEP

L'ensemble des calculs présentés dans le manuscrit ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) développé à l'origine en 1988 par Payne et al [1-3]. Il s'agit d'un code de calcul *ab initio* et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio (MS) commercialisés par Accelrys. CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et l'emploi des conditions périodiques, des supercellules, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système donné. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) et le théorème de Bloch. Le potentiel électron-ion est décrit au moyen de pseudopotentiels *ab initio* avec les deux formulations : pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultrasoft (ultrasoft). Des procédures de minimisation directe de l'énergie sont utilisées pour obtenir, auto-cohérentes, les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante. Seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur G appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points- K . CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points- k . Comme mentionné précédemment, CASTEP utilise la méthode Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [4]. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points- k de la cellule primitive exercés sur les atomes. Le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

III.2 technique scf de minimisation électronique dans CASTEP

afin de déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés. Deux algorithmes SCF (Self-Consistent Field) sont implémentés dans le code CASTEP : Density Mixing (DM) [5] et EDFT [6]. Bien que l'algorithme DM soit généralement plus rapide, ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence.

L'algorithme EDFT est vibrationnel mais est généralement plus lent. En particulier en présence des bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de castep pour un système donné. dans l'algorithme dm la somme des valeurs propres électroniques est minimisée dans le pont fixe au lieu de la minimisation est mélangé avec la densité initiale et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. dans ce schéma. castep supporte quatre méthodes de mixture : mixture linéaire (linear mixing). mixture de kerker (kerker mixing) mixture de broyden (broyden mixing) et mixture de pulay (pulay mixing) dans l'ordre croissant de robustesse l'approche basée sur le gradient conjugué (conjugate gradient-based approach) est utilisée pour minimiser la somme des valeurs propres.

Le code CASTEP support également un schéma plus traditionnel pour la relaxation électronique (all bands / EDFT), impliquant la minimisation de l'énergie totale. les fonctions d'onde électroniques sont projetées en utilisant un jeu de base d'ondes et les coefficients d'expansion sont variés de façon à minimiser l'énergie totale. cette minimisation est effectuée en utilisant une méthode de toutes bandes (all-bands) qui permet la mise à jour simultanée de toutes les fonctions d'onde.

Le schéma utilise une technique de gradients conjugués préconditionnés [3].

Le principal avantage de la méthode density-mixing est sa robustesse pour les systèmes métalliques, en particulier pour les surfaces métalliques la technique de minimisation cellule allongée dans dimension, qui est la configuration typique pour les calculs de supercellule sur les surfaces. La technique density-mixing converge aussi bien pour les cas isolants et les cas métalliques, et offre au moins un facteur de trois dans l'augmentation de la vitesse pour les isolants de taille moyenne.

III.3 L'optimisation de la géométrie avec CASTEP

L'optimisation des géométries d'équilibre constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'un solide. La détermination de la structure optimisée d'un tel système passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent à chacun des atomes qui les constituent. Ces forces sont obtenues le théorème de hellmann-feynman [7-8].

Si un Hamiltonien dépend d'un paramètre λ , la dérivée de l'énergie du système par rapport à λ alors s'écrit, avec $E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$:

Le premier terme de (4.1) s'annule par le principe variationnel, et nous trouvons le Hellmann-Feynman théorème de [9] :

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \Big|_{\lambda=\lambda} + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (\text{III-1})$$

Le premier terme de (4.1) s'annule par le principe variationnel, et nous trouvons le

Hellmann-Feynman théorème de [9]:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (\text{III.2})$$

L'Hamiltonien total du système dépend paramétriquement des positions nucléaires. Soit un noyau I de position RI, la force exercée sur lui est

$$F_I = - \frac{\partial E}{\partial R_I} = \langle \Psi | - \frac{\partial H}{\partial R_I} | \Psi \rangle = \int d^3 r \rho(r) \frac{Z_I(r-R_I)}{|r-R_I|} + \sum_{J \neq I} Z_I Z_J \frac{(R_I - R_J)}{|R_I - R_J|^3} \quad (\text{III.3})$$

Cette équation peut être utilisée pour trouver les géométries d'équilibre d'une molécule ou d'un solide en faisant varier toutes les RI jusqu'à l'énergie soit minimale et $-\partial E / \partial R_I = 0$. Ainsi, la méthode de Hellmann-Feynman ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des noyaux (ainsi que les paramètres de maille d'équilibre), c'est-à-dire la configuration des noyaux pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale (statique) du système. Dans le package CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée de manière auto cohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon), à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique. L'approche consiste à évaluer la matrice hessienne de l'énergie du système de manière récursive jusqu'à l'atteinte des critères de convergence choisis. La minimisation est effectuée de façon telle que le minimum global d'énergie soit atteint. L'optimisation de géométrie est une procédure indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient comparables aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation de géométrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système.

III.4 Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états

III.4.1 Structure de bandes électroniques

La structure de bandes électronique des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électronique est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie).i.e... La différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande conduction inférieure ; car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de dispositifs. Cependant, le gap d'énergie calculé à partir des valeurs propres de Kohn Sham utilisant les méthodes LDA et GGA est sous-estimé par rapporte du gap d'énergie obtenu expérimentalement. En fait, c'est une propriété ou la GGA n'apporte pas d'améliorations au-delà LDA. Généralement l'écart entre le gap obtenu utilisations la DFT pure et le gap expérimental est de l'ordre 50% a 100%.

Afin de déterminer la structure de bandes électronique d'un tel matériau, un calcul de l'énergie a un point (single point énergie calculations) est d'abord effectué pour déterminer la densité self consistante de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'hamiltonien de kohnsham, qui est résolu pour donner les valeurs propres de kohn-sham correspondantes. Les valeurs propres sont calculées a un plus grand nombre de points-k, le long des direction spécifiques dans la zone de brillouin, que celle utilisée dans le calcul de l'énergie. Les valeurs diagrammes de structure de bandes d'énergie et de la densité d'état électronique .

Dans les systèmes périodiques. L'énergie d'une bande varie en fonction de K. Les minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. La structure de bandes électroniques est obtenue en reliant pour chaque point K la valeur propre associée à une bande donnée. On obtient ainsi une courbe $E_{Band} = f(dk)$ avec dk la distance séparant les différents points -k. Les figures (III.1) et (III.2) montrent la zone de brillouin liée à la structure cubique simple et la structure orthorhombique respectivement, avec les points-k de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure bande exécutés dans la présente étude. Les quatre points k de haute symétrie de la ZB pour le réseau cubique possèdent les coordonnées suivante ; I (0 0 0)

, R (0.5 0.5 0.5), M (0.5 0.5 0) et X (0.5 0 0). Les points k de haute symétrie associée à la ZB du réseau.

Orthorhombique: Γ (0 0 0) Z (0 0 0.5), T (-0.5 0 0.5), Y (-0.5 0 0), S (0 0.5 0) et U (0 0.5 0.5).

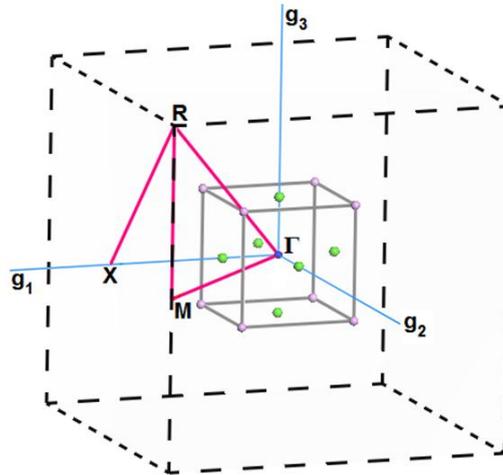


Figure III.1: Première zone de Brillouin pour le réseau cubique simple (Pm-3m) et les points-k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).

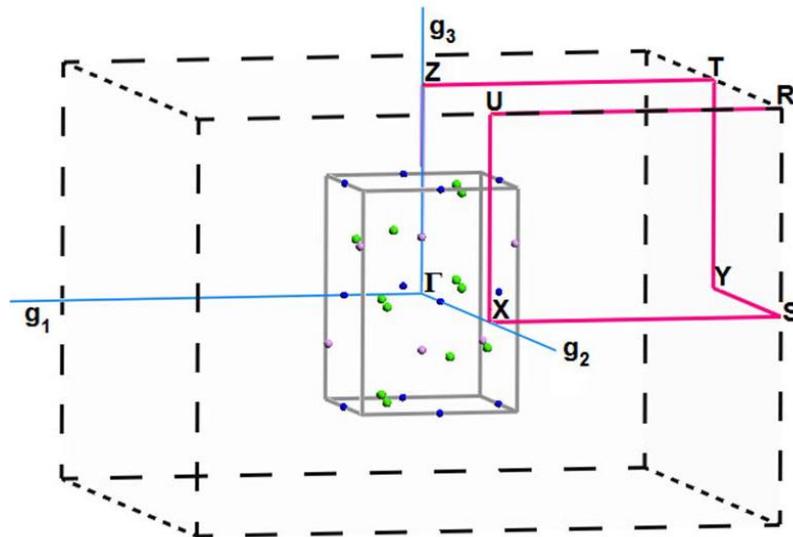


Figure III.2: Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique (Pbnm) et les points-k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).

III.4.2 Densité d'états électroniques

Un deuxième outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électronique totale (TDOS, *total density of states*) ou densité d'états électroniques partielle (PDOS, *partial density of states*). La TDOS présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états mono électroniques en fonction de l'énergie. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [11] et réalisées par projection des orbitales mono électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (*s, p, d ou f*) des atomes constitutifs du système

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Pour une bande n , la densité d'états

$$N_{n(E)} = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_{n(k)}), \quad (\text{III.4})$$

Où $N_n(E)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminé sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité d'états est basée sur le fait que le $N_n(E)dE$ est proportionnelle au nombre de vecteurs d'ondes pérés dans la nième bande dans la fenêtre d'énergie de E à $(E+dE)$.

La densité d'états totale, $N(E)$, est obtenue par sommation sur toutes les bandes. L'intégrale de $N(E)$ de moins l'infini au niveau de fermi donne le nombre total d'électrons dans la maille unitaire.

Dans un système à spin polarisé, des DOS distinctes pour les électrons de spin up et spin down peuvent être introduites. Leur somme produit la densité d'états totale (TDOS) et leur différence est appelée la densité d'états de spin (SDOS, *spin density of states*).

La DOS est un concept mathématique utile, permettant l'intégration en termes de l'énergie de l'électron pour être utilisé à la place de l'intégration sur la zone de Brillouin. En outre, la densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique. Les caractéristiques telles que la largeur de la bande de valence, le gap d'énergie dans les isolants et le nombre et l'intensité des principales caractéristiques sont utiles pour interpréter qualitativement les données spectroscopiques expérimentales. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique causés, par exemple, par une pression externe.

Le code CASTEP utilise un schéma d'interpolation linéaire simplifié développé par Auckland [10]. Cette méthode est basée sur une interpolation linéaire dans des parallélépipèdes formés par les points de jeu de Monkhorst-Pack, suivie par l'échantillonnage d'un histogramme de l'ensemble résultant des énergies de bandes.

Pour un système donné, la combinaison des PDOS, de la structure de bande et des iso-surfaces de densité électronique associées à chacune de ces bandes forme un outil puissant de caractérisation des propriétés électroniques du système.

III.4.3 Calcul des charges

Le calcul des charges atomiques et des éventuels transferts de charge est une donnée très utile en chimie. Ces dernières n'étant pas observables dans les molécules et les solides, elles ne sont pas données de façon explicite comme résultant d'un calcul de chimie quantique. Avec l'utilisation de bases de projection, le calcul des charges se fait généralement par une analyse de la population électronique dite de Mulliken [11]. Cependant, cette analyse n'est pas applicable lors de l'utilisation d'ondes planes ; en raison de la nature délocalisée des états de base, elle ne fournit aucune information concernant la localisation des électrons. Dans le CASTEP, l'analyse de la population de Mulliken est effectuée en utilisant une projection des états ondes planes sur une base localisée en utilisant une technique décrite par Sanchez-Portal et al. (1995) [12]. L'analyse de la population des états projetés résultante est ensuite effectuée en utilisant le formalisme de Mulliken. Cette technique est largement utilisée dans l'analyse des calculs de structure électronique réalisés avec une base LCAO.

III.4.4. Méthode de calcul des constantes élastiques

Les méthodes pratiques de détermination des coefficients d'élasticité à partir des calculs de premiers principes fixent généralement soit la contrainte (stress) ou la déformation (strain) à une valeur finie, optimisent tous les paramètres libres de la structure, et calculent l'autre propriété (la déformation ou la contrainte, respectivement). Avec un choix judicieux de la déformation appliquée, les coefficients élastiques peuvent alors être déterminés. L'application d'une déformation homogène donnée (strain) et le calcul de la contrainte en résultant nécessite beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unité est fixée et seulement les positions ioniques exigent l'optimisation. C'est la méthode implémentée dans le code CASTEP (finite strain method). Il y a d'autres méthodes plus sophistiquées pour le calcul des constantes élastiques à partir des calculs de la DFT

(par exemple, sur la méthode la réponse linéaire), mais elles impliquent des hargements des significatifs apportés au code DFT lui-même, plutôt que d'output d'un calcul standard DFT pour une cellule unitaire déformée.

III.5 Paramètres de calculs

Pour l'ensemble de nos calculs, nous avons utilisé pour l'évaluation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, les deux approximations; l'approximation de densité local LDA développée par ceperley et Adler [13] et analytiquement paramétrée par Perdew et Zunger [14] (LDA.CA6PZ), li Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément les pseudopotentiels Ultra doux de Vanderbilt extraits de la bibliothèque de Matériels Studio (Accelrys ©). Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour différents atomes constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit : Ga : 4s 3d, Al : 3s 3p, Ge : 4s 3p, Si : 5s 5p,

Les critères de convergence utilisés ici sont:

- . Tolérance par rapport à l'énergie: 5.0 e V/atome
- . Tolérance par rapport aux forces maximales: 0.1 Ev/A
- . Tolérance par rapport au stress maximal: 0.2 GPa.
- . Tolérance par rapport au déplacement maximal: 5.0° A.

Deux points techniques doivent être fixés dans un calcul de premier principe pour un matériau donné : la taille de la base d'onde plane par le choix de l'énergie de cutoff et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par le choix de nombre de point-k dans l'espace du réseau réciproque. Ce dernier paramètre dépend fortement de la taille ainsi que la symétrie de la structure que nous voulons calculer. Il est important de noter que l'utilisation des pseudos potentiels ultra soft permet de réduire l'énergie de cutoff qu'il fallut utilisée pour aboutir à des bons résultats contrairement au pseudo potentiel à norme conservée. Puisque les matériaux étudiés dans ce travaille possèdent la même structure (cubique simple) et ont des paramètres structuraux proches, nous avons utilisé le même cri tiers, énergie de cutoff et nombre de point-k, pour tous matériaux. Les tests de convergences que nous avons effectués nous ont conduits à choisir une énergie de coupure de 400 eV.

Brillouin a été réalisé en utilisant 35 points Γ dans la partie irréductible, Qui correspondait à l'ensemble points de Monkhorst-Pack $9 \times 9 \times 9$, pour les calculs des densités d'états totales et partielles, la ZBI a été échantillonnée avec une densité de maillage de $15 \times 15 \times 15$ équivalent à 120 point Γ . pour le calcul des densités d'états, nous avons travaillé avec 100 points Γ équivalent à $10 \times 10 \times 7$

III.6 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux semi_Heusler considérés dans la présente thèse. Nous avons employé un programme de calcul appelé Gibbs. Ce programme a été élaboré par Blanco et ses collègues [16- 17]. La méthode de calcul utilisé dans Gibbs, est bien décrite dans la référence [16]. Étant donné l'énergie d'un solide $[e]$ en fonction du volume moléculaire $[v]$. Le programme Gibbs utilise le modèle quasi – harmonique de Debye [décrit dans l'annexe e] pour générer la température de Debye $\theta_D [v]$. Obtient la fonction de Gibbs non-équilibre $g^* [v, p, T]$ et minimise g^* pour dériver l'équation d'état thermique $[eos] v [p, T]$ et le potentiel chimique $g [p, T]$ de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de p et T à partir des relations thermodynamiques classiques. Le programme se concentre en obtenir autant que possible de renseignements thermodynamiques à partir d'un ensemble minimal de données $[E, V]$, ce qui convient pour analyser la sortie de coûteux calculs de structure électronique. Ajoutant des effets thermiques à un faible coût de calcul. Toutes les trois équations d'états analytiques (EOS) largement utilisés dans la littérature peuvent être ajustées aux données $P-V (P, T)$, ce qui donne un autre ensemble de modules de compressibilité isothermes et leurs dérivés de pression qui peuvent être introduites machinalement dans le modèle de Debye.

Le modèle quasi-harmonique de Debye

Le point de départ d'un calcul de propriétés thermodynamiques moyennant GIBBS est un tableau de données énergie totale du système en fonction du volume $E(V)$ (ces données s'obtiennent par optimisation de la géométrie d'équilibre du cristal pour des pressions constantes utilisant un code de calcul ab-initio, CASTEP par exemple, le programme que nous avons employé dans notre thèse). L'effet thermique peut être ensuite introduit dans les Calculs via l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz A_{vib} qui se présente dans l'expression de l'énergie de Gibbs $g(v, p, T)$ définie comme suivant:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(V; T) \quad (\text{III.5})$$

Cette énergie est une fonction de volume. Pression et température (v.p.t) uniquement.

L'énergie vibrationnel A_{vib} est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en terme de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelle) $g(\omega)$

$$A_{vib}(V; T) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar + K_B T \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{III.6})$$

l'étape suivante consiste à utiliser le modèle de debye pour la densité d'états des phonons pour écrire la contribution vibrationnelle avis comme [16]

$$A_{vib}(\theta; T) = nK_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) - D(\theta/T) \right] \quad (\text{III.7})$$

ou $D(\theta/T)$ est l'intégral de debye définie par.

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{III.8})$$

θ est la température de ; n est le nombre d'atomes par formula unit (par molécule)

La température de Debye caractéristique du solide dans l'équation (III.8), est liée à la vitesse acoustique moyenne. Étant donné que dans la théorie de deby les vibrations du solide sont considérées comme des ondes élastiques. En supposant une solide isotrope; avec le coefficient de poisson ν on peut être évalué à partir de la relation [16]

$$\theta = \frac{\hbar}{K_B} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right] f(\eta) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III.9})$$

Où m est la moléculaire b est le module de compressibilité adiabatique et $f(\eta)$ est donnée par.

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III.10})$$

$$\text{le module de compressibilité adiabatique est } \beta = \frac{v(d\varepsilon(v))}{dv} \quad (\text{III.11})$$

Nous sommes maintenant en mesure d'obtenir la situation d'équilibre (P,T) en minimisant (III.6) par rapport à V ou de façon équivalente, en résolvant.

$$\frac{\partial G(v;P,T)}{\partial v} = 0. \quad (\text{III.12})$$

De cette manière, le volume V (P, T) qui minimise G donne tous deux l'équation d'états Thermique $v(P, T) = V(P, T)$, et le potentiel chimique $\mu(P, T) = G^*(V_{opt}(P, T); P, T)$. Finalement, le module de compressibilité isotherme, défini par la relation d'équilibre thermodynamique

$$b(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (\text{III.13})$$

Dans laquelle V est le volume d'équilibre, peut également exprimer (16)

$$Bt(P,T) = \left[V \left(\frac{\partial G(V;P,T)}{\partial V} \right) \right] \quad (\text{III.14})$$

En vertu la condition (III.13) qui définit le volume déséquilibre.

Pour simplifier le processus de minimisation/dérivation impliqué dans les équations (III.12) et (III.15), il est nécessaire d'ajuster les valeurs numériques de G(V ;P,T) et E(V) à une fonction analytique appropriée .

La technique de minimisation/ dérivation, i.e., la procédure de lissage des fonction G et E Considérée dans la programme GIBBS est bien décrite dans les références [16-17].

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température (P, T) données a été obtenu, d'autres propriétés thermodynamiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermodynamiques appropriées. Par exemple, l'énergie de vibration interne (Uvib), la capacité thermique (CV, vib), et l'entropie (Svib) dans le modèle quasi-harmonique de Debye s'expriment comme suit :

$$U_{vip} = nk_b T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D(\theta/T) \right] \quad (\text{III.15})$$

$$C_{v,vib} = 3nk_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T}} \right] \dots \quad (\text{III.16})$$

Une autre propriété pertinente est le paramètre de Gruneisen, définie comme

$$y = \frac{d \ln \theta(v)}{d \ln V} \quad (\text{III.17})$$

La seule dépendance explicite de ce paramètre est sur V. Cependant, étant donné que la dérivée doit être évaluée au volume à chaque TetP, il y a une dépendance implicite à l'égard de ces deux paramètres. Bien que l'équation (III.18) puisse être employée directement pour obtenir le y , il est plus précis pour le de l'équation de Mie-Grüneisen

$$P - P_{static} = \gamma \frac{U_{vib}}{V} \quad (\text{III.18})$$

Le second membre de cette équation représente la contribution thermique à la pression.

Enfin, la dilatation thermique (α), la capacité thermique à pression constante ($C_{P, vib}$),

et le module de compressibilité adiabatique sont données par :

$$\alpha = \frac{y C_{v,vib}}{B T V} \quad (\text{III.19})$$

$$C_{p,vib} = C_{v,vib} (1 + \alpha y) \quad (\text{III.20})$$

$$B_s = B_r (1 + \alpha y t) \quad (\text{III.21})$$

Plus de détails sur GIBBS peuvent dans les références [16.17].

Références:

- [1] stewart j.clark ; matthew d . segall, chris j. pickard, phil j. hasnip,matt i.j probert, keith refson and mike c. payne ,z.kristallogr.220(2005) 567.
- [2] m.d.segall,p.jd lindan,m.j.probert,c.j.pickard,p.j. hasnip,s.j.clark and m.c. payne, j.phys. cond. Matter.14(2002) 2717.
- [3] m.c.payne ,m.p.teter,d.c.allan,t.a. arias and j.d. joannopoulos, rev. Mod.phys. 64 (1992) 1045.
- [4] h.j monkhorst and j.d .pack. phys. Rev. B 13 (1967) 5188.
- [5] g.kresse, j. furthmuller, phys. Rev. B, 54 (1996) 11169.
- [6] n. marzari, d. vanderbilt, m.c payne, phys. Rev. Lett. 79 (1997)1337.
- [7] h. hellmann, einfuhrung in die quantenchemie (deutick,1937).
- [8] r. feynman, phys . rev .56 (1939)340.
- [9] c. fiolhais, f. nogueira and m. marques, a primer in density functional theory (springer-verlag berlin heidelberg, germany 2003).
- [10] g.j.ackland, phys. Rev. Lett.,80 (1998) 2233.
- [11] r.s. mulliken, j. chem . phys .,23, (1955) 1833
- [12]d. sanchez-portal, e.artacho, j.m. soler, solide state commun.95 (1995)685.
- [13]d.m. ceperley, b.j. alder, phys. Rev. Lett.45(1980)566.
- [14] j.p.perdew, a. zunger ;phys .rev .b23(1981)5048.
- [15] j.p perdew .k.burke .m.ernwerhof. phys . rev. lett. 77 (1996) 3865
- [16] m.a. blonco . e. francisco . v.luaiia ; computer physics communications. 158(2004)
- [17] m.a. blonco ; a . martin pendas ,e. francisco ,j.m. recio, r. fronco , journal of moleculare structure (theochem) 368 (1996) 245.

C *hapitre IV*

***RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS***

IV.1 Introduction

En 1983, Groot et al. [5] prédit la présence de HMF dans le demi-Heusler alliage NiMnSb. Après cette découverte, une série d'efforts théoriques a été lancée pour prédire un nouveau HMF dans d'autres systèmes d'alliage Heusler. Plusieurs alliages Heusler ont été synthétisés avec succès. Calculs *ab initio* et les observations expérimentales indiquent qu'il y a possibilité d'obtenir HMF dans ces alliages.

Alliages Heusler sont généralement séparés en deux catégories: les alliages Heusler ternaires et quaternaires. Le premier est décrit par la formule X₂YZ. Lorsque l'un des deux atomes X est substitué par un autre métal de transition X', un alliage de Heusler quaternaire de la formule XX'YZ est généré. Une nouvelle variété de la recherche liée aux alliages Heusler quaternaires montre qu'ils présentent HMF [6-9]. Les deux caractérisations théoriques et expérimentales ont identifié HMF avec une température élevée de Curie (TC) pour les alliages Heusler quaternaire CoFeMnZ (Z = Al, Ga, Si, Ge) [10, 11]. CoRhMnZ (Z = Ga, Sn, Sb) et l'alliage Co_{0.5}Rh_{1.5}MnSb ont été étudiés en détail par des techniques expérimentales et des méthodes théoriques. Le calcul *ab initio* prédire que les composés CoRhMnZ sont des HMF [12].

IV.2 Propriétés structurales

Les alliages Heusler quaternaire sont des composés intermétalliques avec la composition stœchiométrique XX'YZ, où X, X' et Y sont des éléments de métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V. Ces composés cristallisent avec une structure cubique de type LiMgPdSb notée de type Y avec un groupe F_{43m}space [22,23], comme le montre la Fig. IV. 1. Deux superstructures non équivalents possibles en fonction des différentes positions de X et des atomes X' existent pour ce type de structure. Les deux cellules cubiques d'inégalité sont occupées avec les positions de Wyckoff, qui sont X = (½ ½ ½), X' = (0 0 0), Y = (¼ ¼ ¼), et Z = (¾ ¾ ¾) pour le Y-type I, comparées au Y-type II, pour lequel éléments de X et de X' les changent leur occupation.

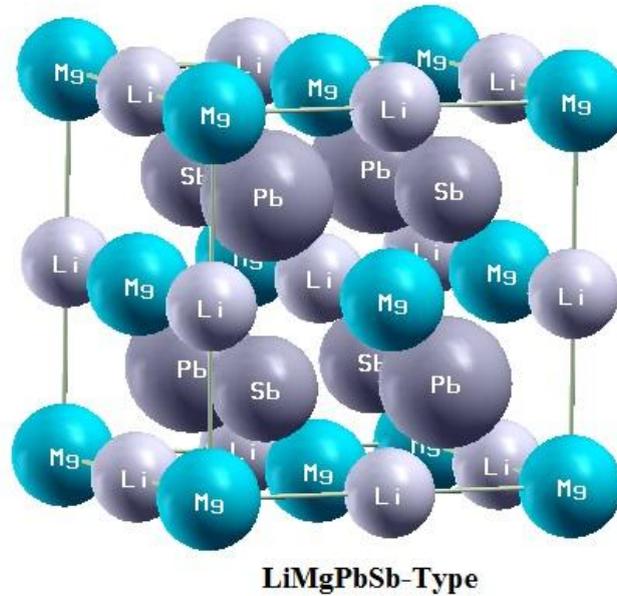


Figure IV.1: La structure de LiMgPbSb-type pour des alliages Heusler de quaternaire

IV.2.1 Propriétés structurales à pression nulle

Dans un premier temps, nous avons calculé les paramètres structuraux des alliages CoRhMnZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge}$) à 0 GPa et 0 K. Les résultats de l'optimisation des géométries des matériaux utilisant la méthode GGA, sont rapportés dans le tableau 5.1. Au meilleur de notre connaissance, il n'y a pas d'études comparables sur des composés CoRhMnAl, CoRhMnGe et CoRhMnSi dans la littérature. Nos résultats pour CoRhMnGa montrent un bon accord avec la littérature disponible. Nous croyons que nos résultats calculés pour les composés CoRhMnAl, CoRhMnGe et CoRhMnSi sont fiables, et nous proposons futur travail expérimental de vérifier nos résultats calculés.

IV.2.2 Équation d'état des Alliages Heusler

Les figures IV.2 à IV.9 illustrent les diagrammes des équations d'états énergie volume, $E(V)$, des Alliages Heusler, obtenues dans le cadre de l'approximation GGA. Afin de déterminer le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 à l'équilibre (i.e., à 0GPa et 0 K), on a ajusté les diagrammes $E(V)$ obtenus avec la GGA par l'équation d'état de troisième ordre de Birch [6] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}$$

où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles. Les valeurs de B_0 , B'_0 , obtenues dans l'approximation GGA, sont données sur le tableau IV.1

| Matériaux | structure | $a_0(\text{Å})$ | B_0 (GPa) | B' | E_0 (Ryd) |
|---------------------|-----------|-----------------|-------------|------|---------------|
| CoRhMnAl | Y-type I | 5.8924 | 186.68 | 4.62 | -15160.599319 |
| | Y-type II | 5.8926 | 190.46 | 4.56 | -15160.598869 |
| CoRhMnGa | Y-type I | 5.9152 | 184.39 | 5.00 | -18563.160533 |
| | Y-type II | 5.9164 | 187.92 | 4.76 | -18563.159669 |
| Other calc* Exp* | Y-type II | 5.910 5.976 | 196 | - | - |
| | | | | | |
| CoRhMnGe | Y-type I | 5.9372 | 191.26 | 4.98 | -18873.095550 |
| | Y-type II | 5.9399 | 193.70 | 4.73 | -18873.094643 |
| CoRhMnSi | Y-type I | 5.8416 | 211.62 | 4.95 | -15255.021388 |
| | Y-type II | 5.8399 | 212.27 | 5.08 | -15255.022249 |

Tableau IV.1: constante d'équilibre du réseau a_0 , le module de rigidité B_0 et sa dérivée première B' , avec la comparaison des résultats théoriques disponibles.

On constate d'après le tableau IV.1 que la structure en Y de type I est plus stable avec les composés CoRhMnAl, CoRhMnGa et CoRhMnGe par rapport à la structure en Y -Type II. Parce que ces composés fournissent l'énergie totale la plus basse, contrairement à CoRhMnSi, qui est plus stable dans la structure en Y -Type II

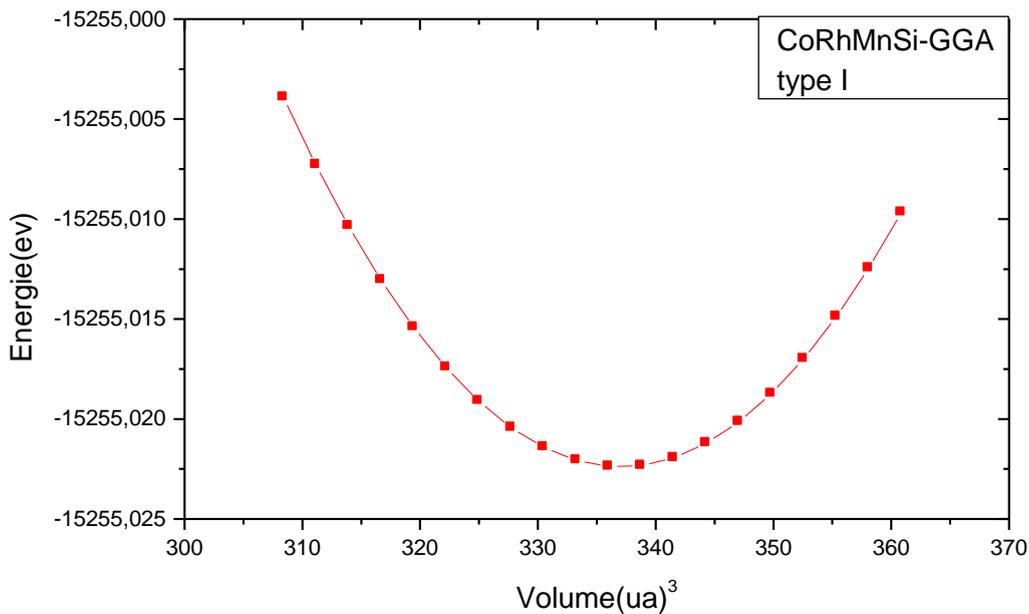


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale de CoRhMnSi en fonction du volume

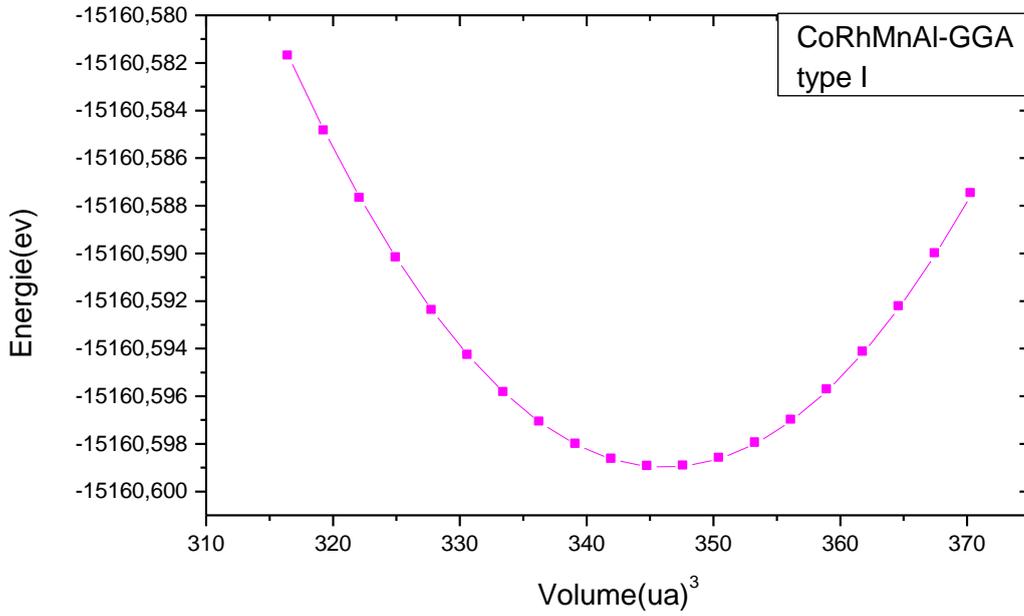


Figure IV.3 : Variation de l'énergie totale de CoRhMnAl en fonction du volume

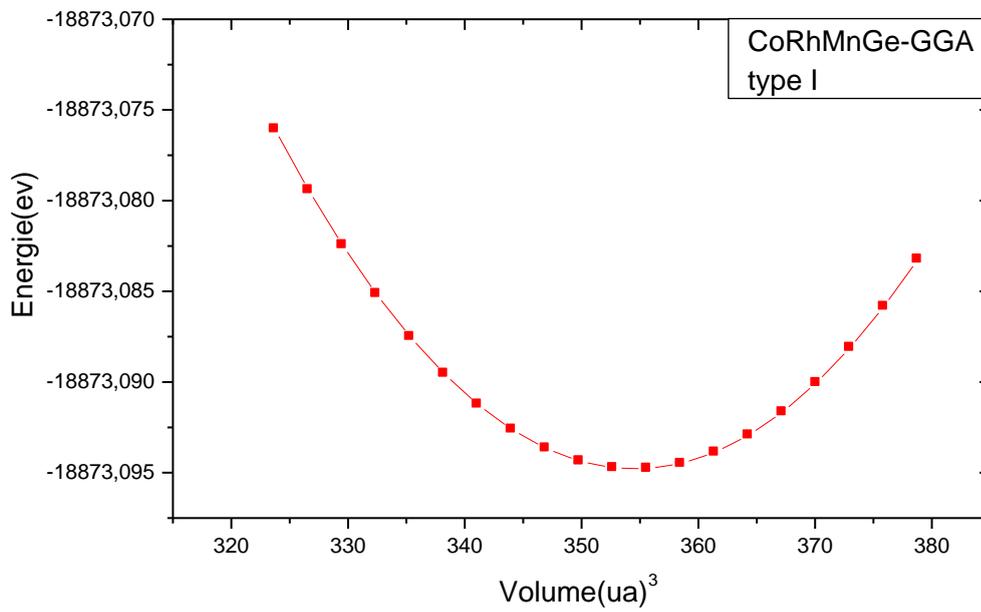


Figure IV.4 : Variation de l'énergie totale de CoRhMnGe en fonction du volume

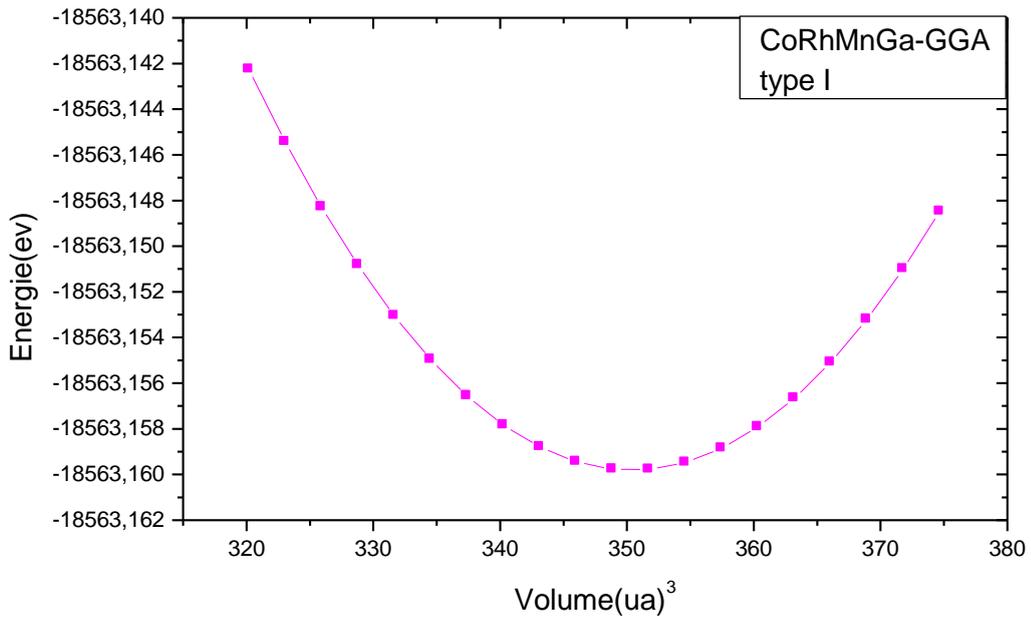


Figure IV.5 : Variation de l'énergie totale de CoRhMnGa en fonction du volume

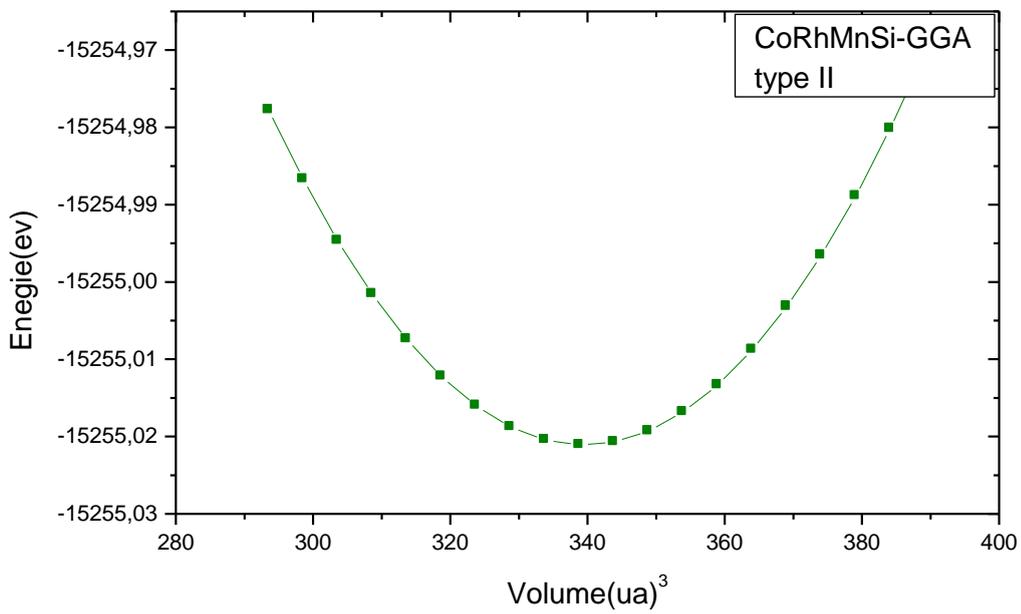


Figure IV.6 : Variation de l'énergie totale de CoRhMnSi en fonction du volume

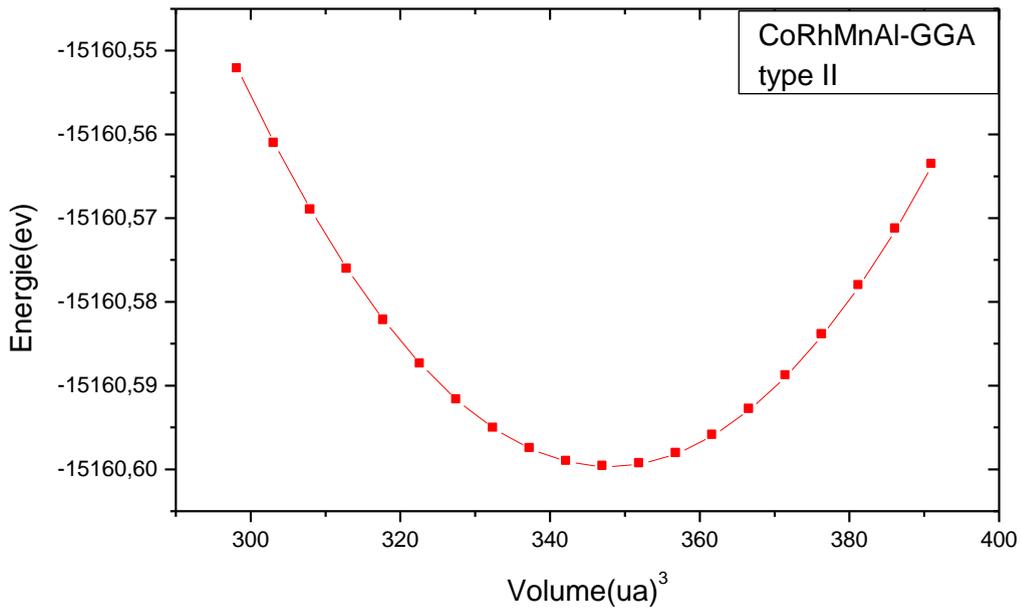


Figure IV.7 : Variation de l'énergie totale de CoRhMnAl en fonction du volume

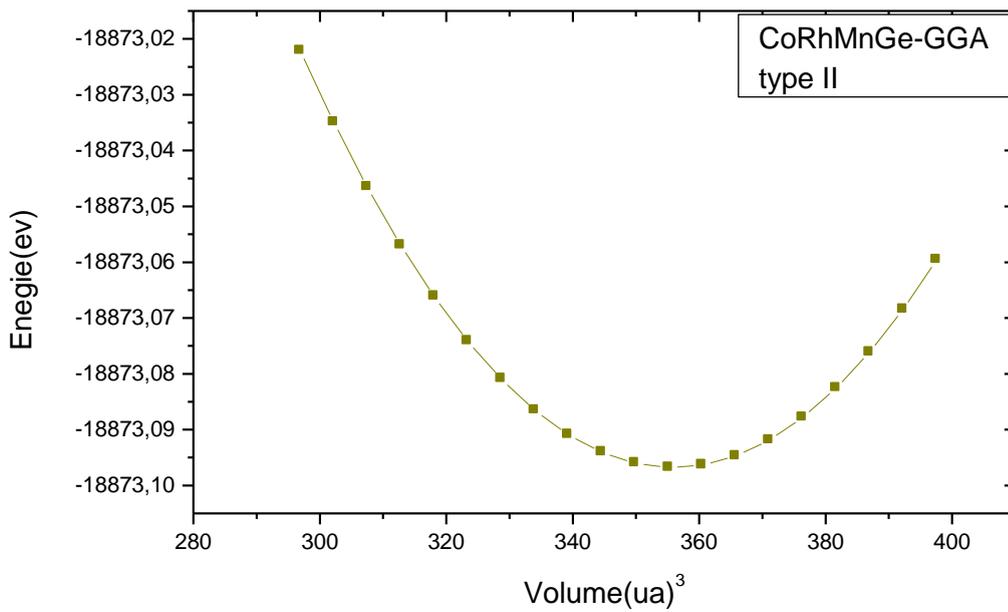


Figure IV.8 : Variation de l'énergie totale de CoRhMnGe en fonction du volume

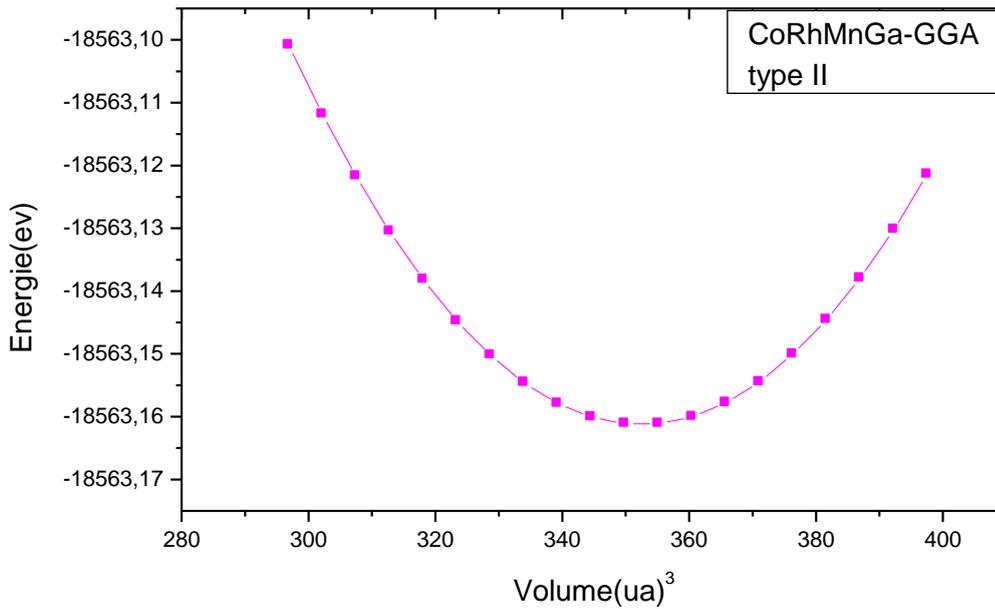


Figure IV.9 : Variation de l'énergie totale de CoRhMnGa en fonction du volume

IV.3 Propriétés électroniques

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), i.e., la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de dispositifs optiques.

Dans le but d'explorer la structure électronique et le caractère des liaisons atomiques des Alliages Heusler, nous avons calculé, à pression nulle leurs densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs), ainsi que les distributions de charges électroniques de valence en utilisant l'approximation GGA

IV.3.1 Propriétés électroniques à pression nulle

IV.3.1.1 Densité d'états électroniques

Les propriétés électroniques des composés CoRhMnZ ($Z = \text{Al, Ga, Ge et Si}$) ont été évalués par projections densités états (TDOS et PDOS) pour le spin-up et de spin-down des électrons avec le rapprochement GGA. TDOS et PDOS pour CoRhMnAl , CoRhMnGa , CoRhMnGe et CoRhMnSi sont affichés dans les figures. IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13, respectivement. A partir de ces figures, nous constatons que CoRhMnGe et CoRhMnSi montrent des caractéristiques de HMF à l'état d'équilibre mais que CoRhMnAl et CoRhMnGa présentent une région de la densité très petite de minorité des états. CoRhMnAl et CoRhMnGa montrent, un caractère demi-métallique ferromagnétisme-faux à l'état d'équilibre. De TDOS, nous pouvons diviser la structure DOS pour tous les composés étudiés en deux régions: en dehors de la zone limitée entre $(-7, 5)$ eV, qui est dominé principalement par le (s, p) -Al / Ga / Ge / Si, et dans la région restant entre -7 et 5 eV, montre une forte hybridation de la 3d-Co, 3d-Rh et états 3d-Mn. Cette hybridation des états d des atomes de Co, Rh et de Mn contribue à l'écart et à l'origine de HFM dans le composé. Il existe deux types d'hybridation. Dans la première, les orbitales d de Co et Rh divisés en double dégénérée par exemple e_g (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$) et triple dégénéré t_{2g} (d_{xy} , d_{yx} , d_{zx}) orbitales. Les orbitales doubles et triples dégénérés de Co ne peuvent coupler avec atomes Rh, formant ainsi collage et anti-collage orbitales. De même, l'hybridation des orbitales Co-Rh avec Mn-orbitales d, ie, les doubles dégénérée orbitales e_g , hybrident avec la double dégénéré et triples orbitales dégénérées t_{2g} d'atomes Mn.

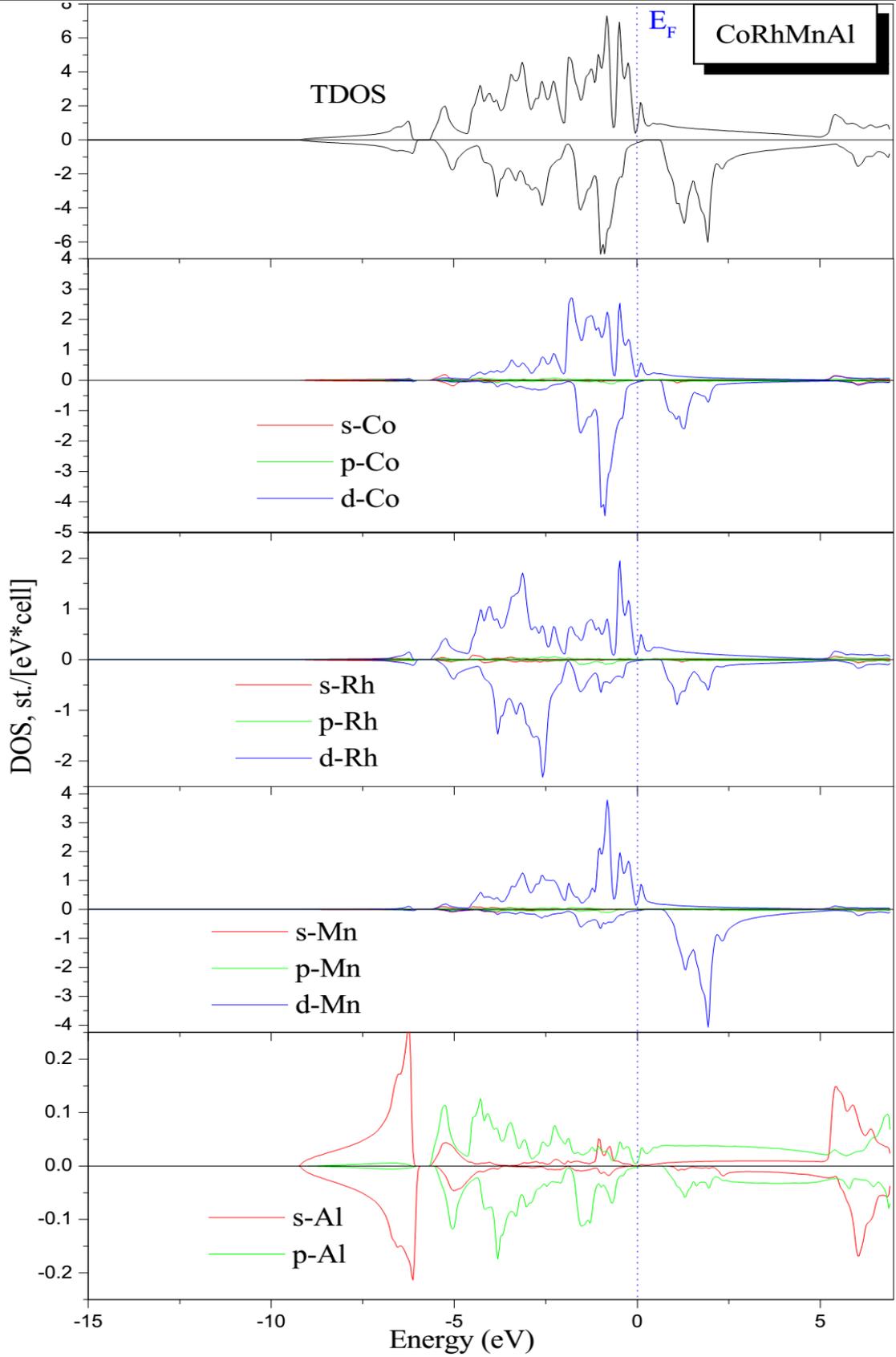


Figure IV.10 : Densité totale partielle de CoRhMnAl

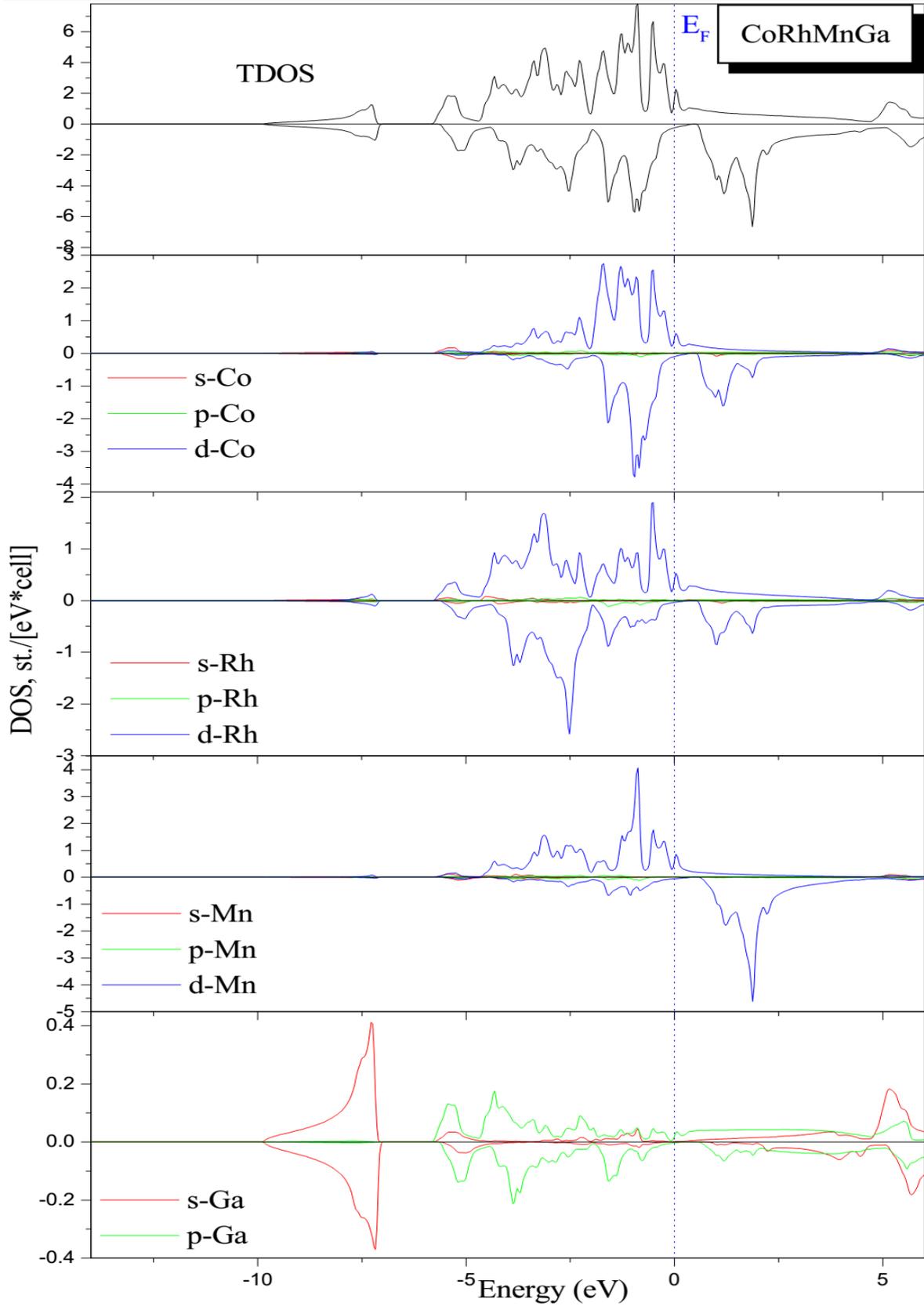


Figure IV.11 : Densité totale partielle de CoRhMnGa

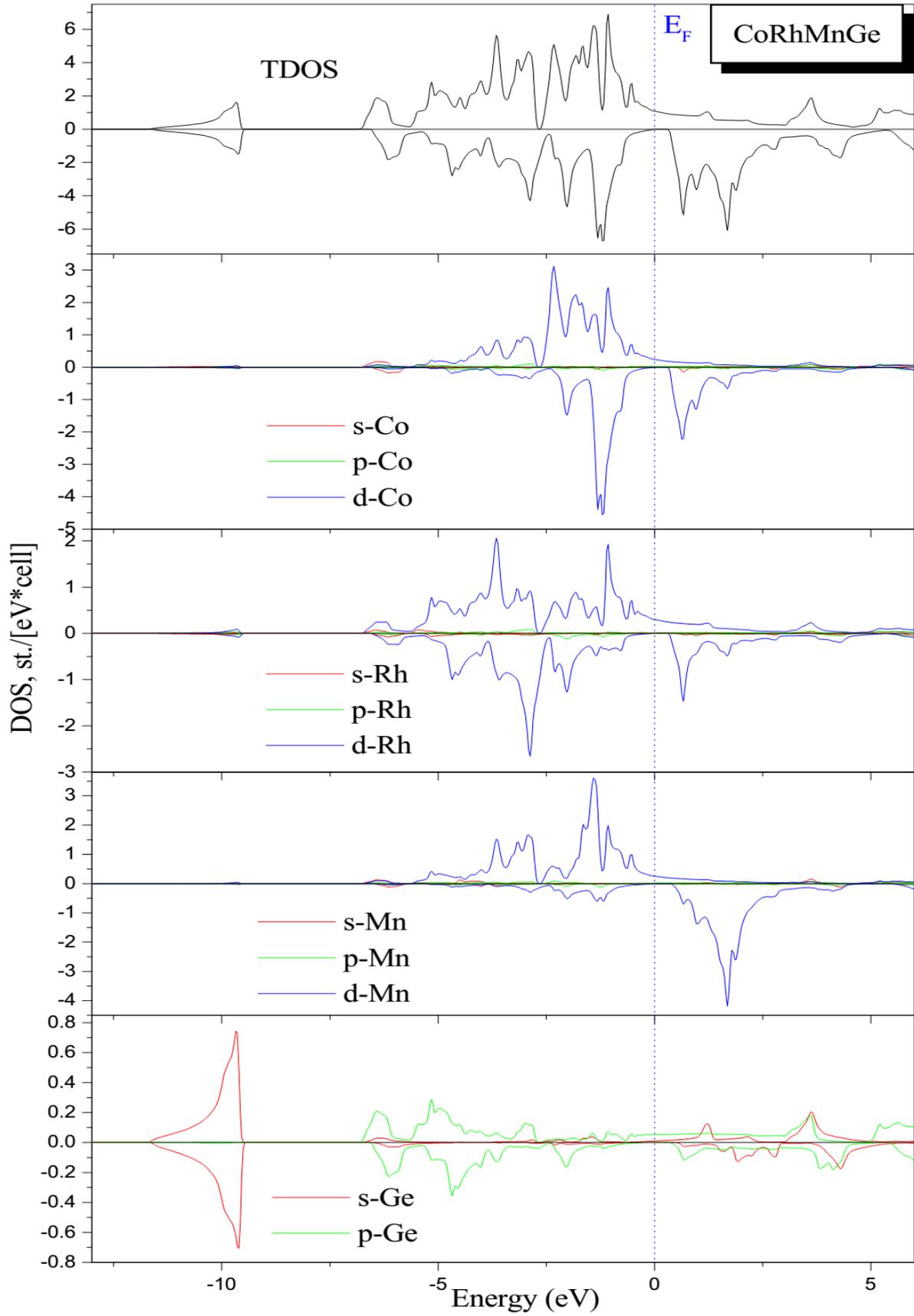


Figure IV.12 : Densité totale partielle de CoRhMnGe

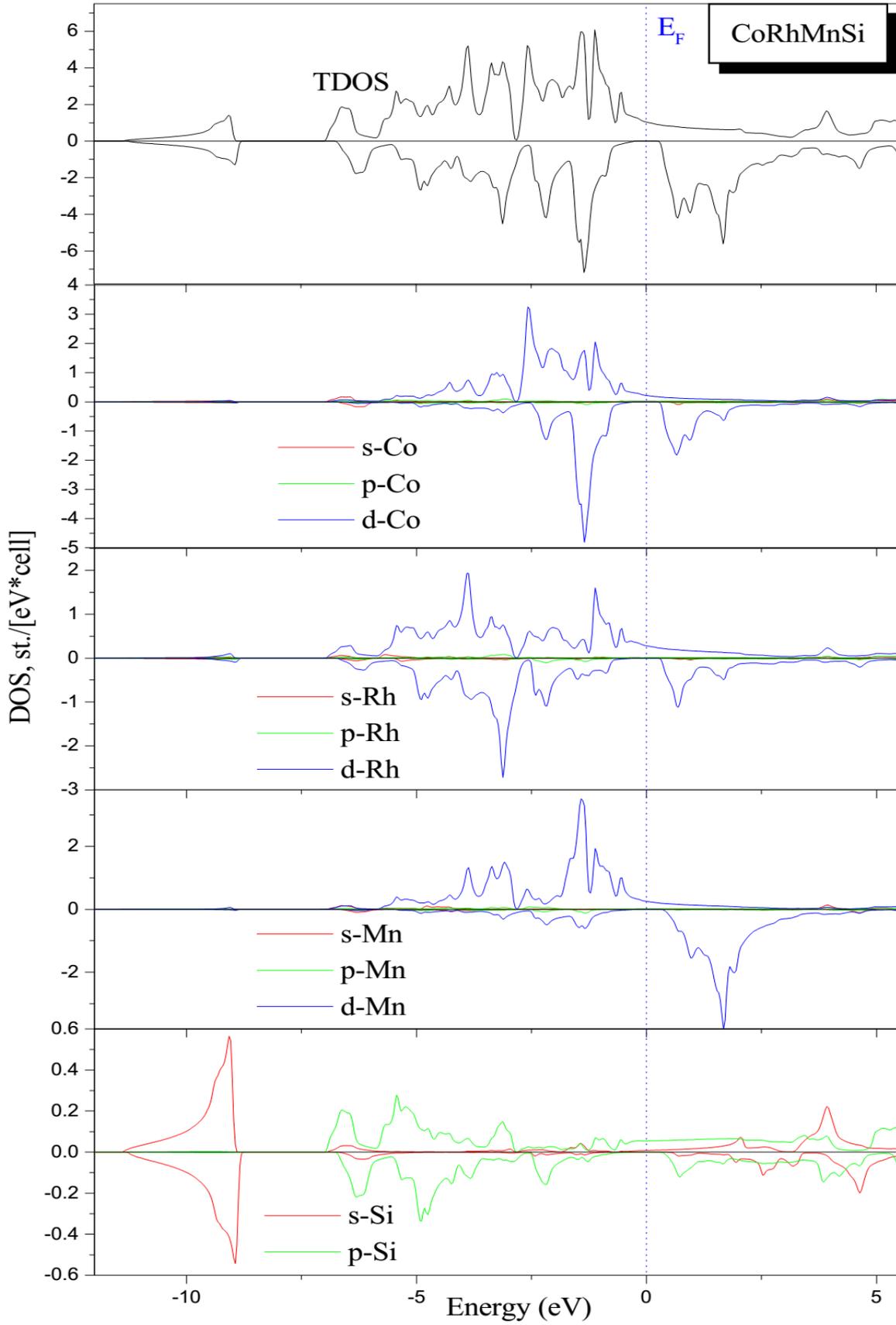


Figure IV.13: Densité totale partielle de CoRhMnSi

IV.3.1.2 Densité de charges électroniques

Nous tournons notre attention vers la compréhension de la nature de la liaison chimique; les contours des densités de charge dans le plan (110) pour les composés étudiés sont présentés dans les figures. IV.14 a IV.17. Pour CoRhMnGe et CoRhMnSi, la distribution quasi-sphérique des atomes de Ge et Si pour le spin-up et de spin-down est négligeable, ce qui indique que la liaison de Ge / Si-Mn, Ge / Si-Rh et Ge / Si -Co est de type métallique; toutefois, la liaison entre les éléments de métaux de transition présente un caractère covalent. Pour CoRhMnGa, le collage de Ga-Rh et Rh-Mn montre un caractère covalent, et nous observons un caractère ionique pour les obligations restantes. Enfin, pour CoRhMnAl, il y a un caractère métallique entre Al et le reste des éléments, et une interaction covalente se produit entre les éléments de métaux de transition.

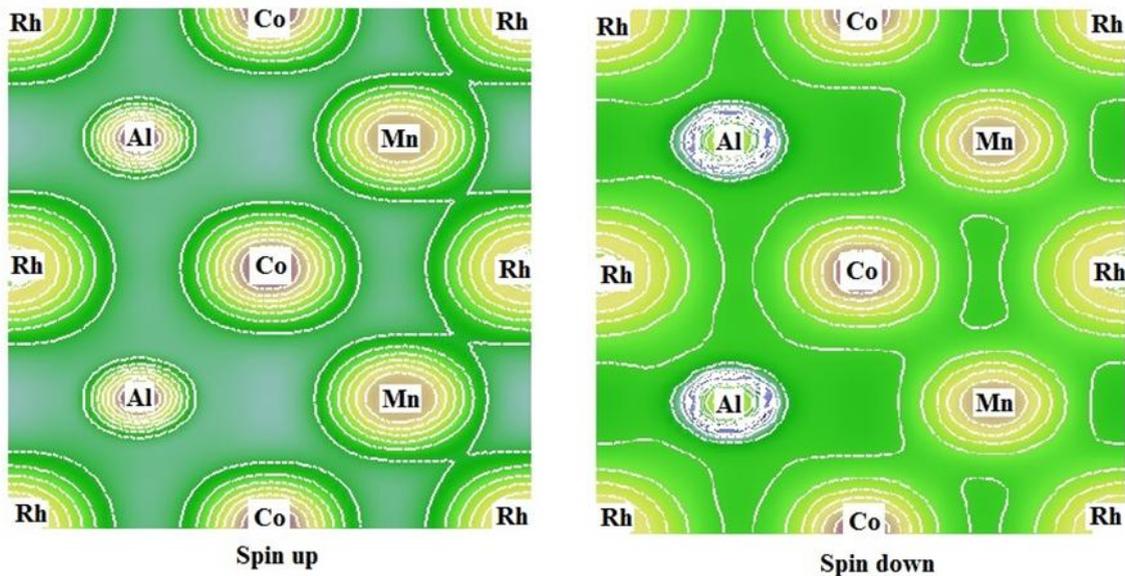


Figure IV-14 :Distribution de densité Charge dans le plan (110) pour le composé CoRhMnAl

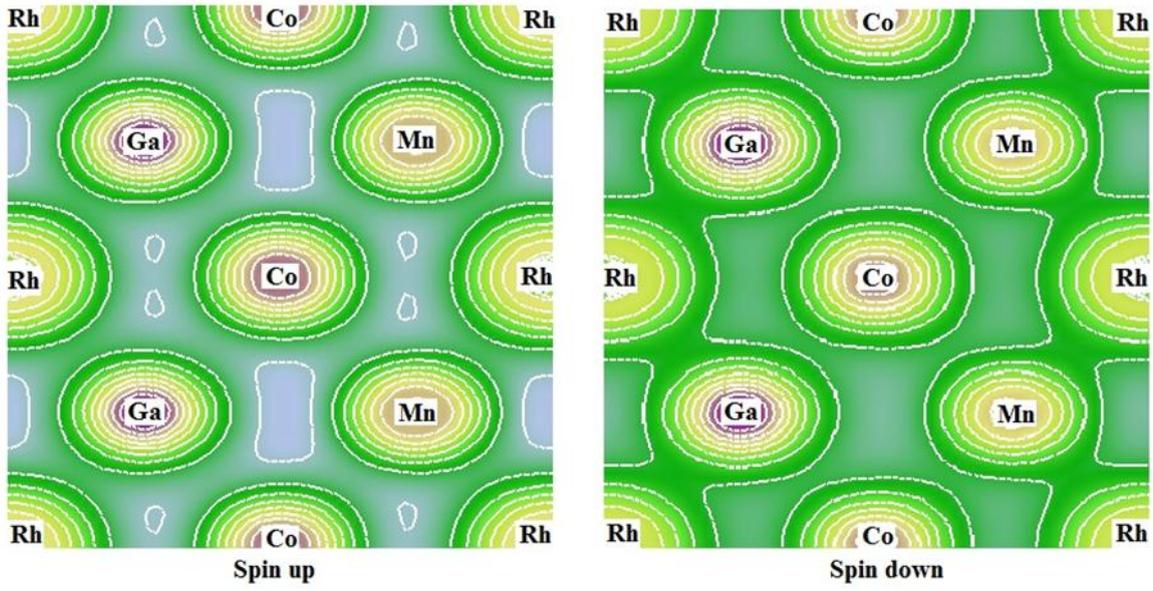


Figure IV -15 :Distribution de densité Charge dans le plan (110) pour le composé CoRhMnGa

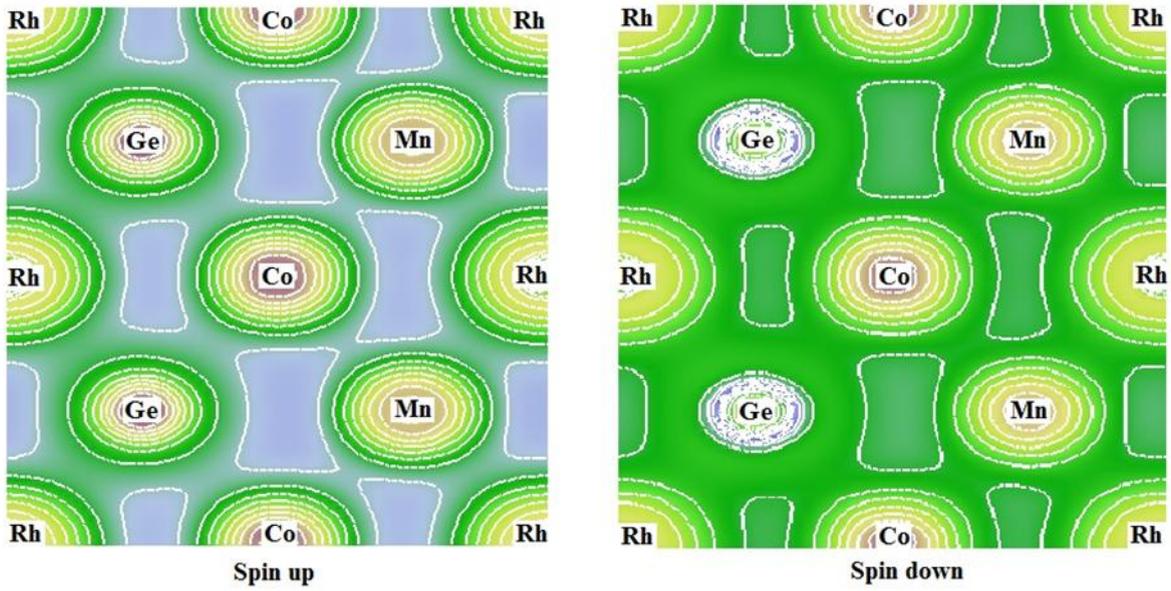


Figure IV -16 : Distribution de densité Charge dans le plan (110) pour le composé CoRhMnGe

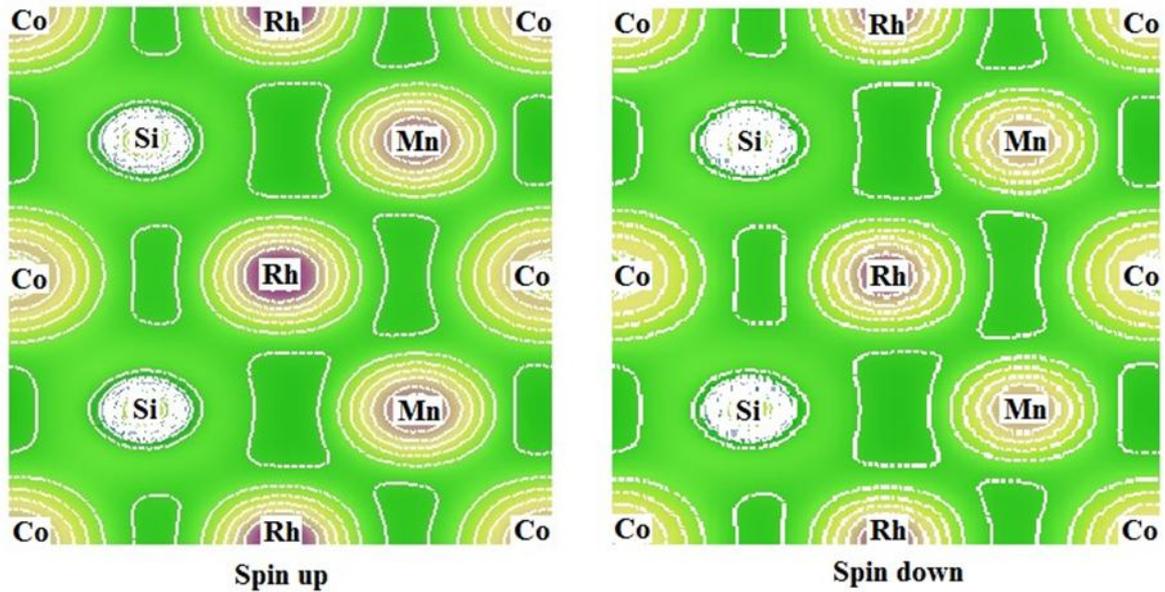


Figure IV -17 : Distribution de densité Charge dans le plan (110) pour le composé CoRhMnSi

IV.3.1.4 Effet de la pression sur l'enthalpie

Pour étudier les pressions de transition de phase des composés étudiés, nous avons calculé l'énergie libre G de Gibbs pour CoRhMnZ ($Z=Al, Ga, Ge$ et Si) pour les deux phases Y-type I et de Y-type II. D'une façon générale, l'énergie libre G de Gibbs peut être exprimée en tant que $G = E + PV - TS$, où E est l'énergie interne, P est la pression, V est le volume et S est l'entropie. Puisque les calculs théoriques ont été exécutés à 0 K, l'énergie G de Gibbs librement est égale à l'enthalpie H , $G=H=E+PV$. Nous avons obtenu les courbes de variations de l'enthalpie en fonction de la pression, comme représenté sur la fig IV.18. L'intersection des courbes montre que la transition de phase de la structure Y-type I \rightarrow Y de type II se produit aux pressions de transition (P_t) de 339,85 GPa, de 50,19 GPa et de 75,67 GPa pour CoRhMnAl, CoRhMnGa et CoRhMnGe, respectivement. Pour CoRhMnSi, le P_t observée pour la structure Y-type II \rightarrow Y-type I la transition de phase de la structure Y-type I est à 56,68 GPa.

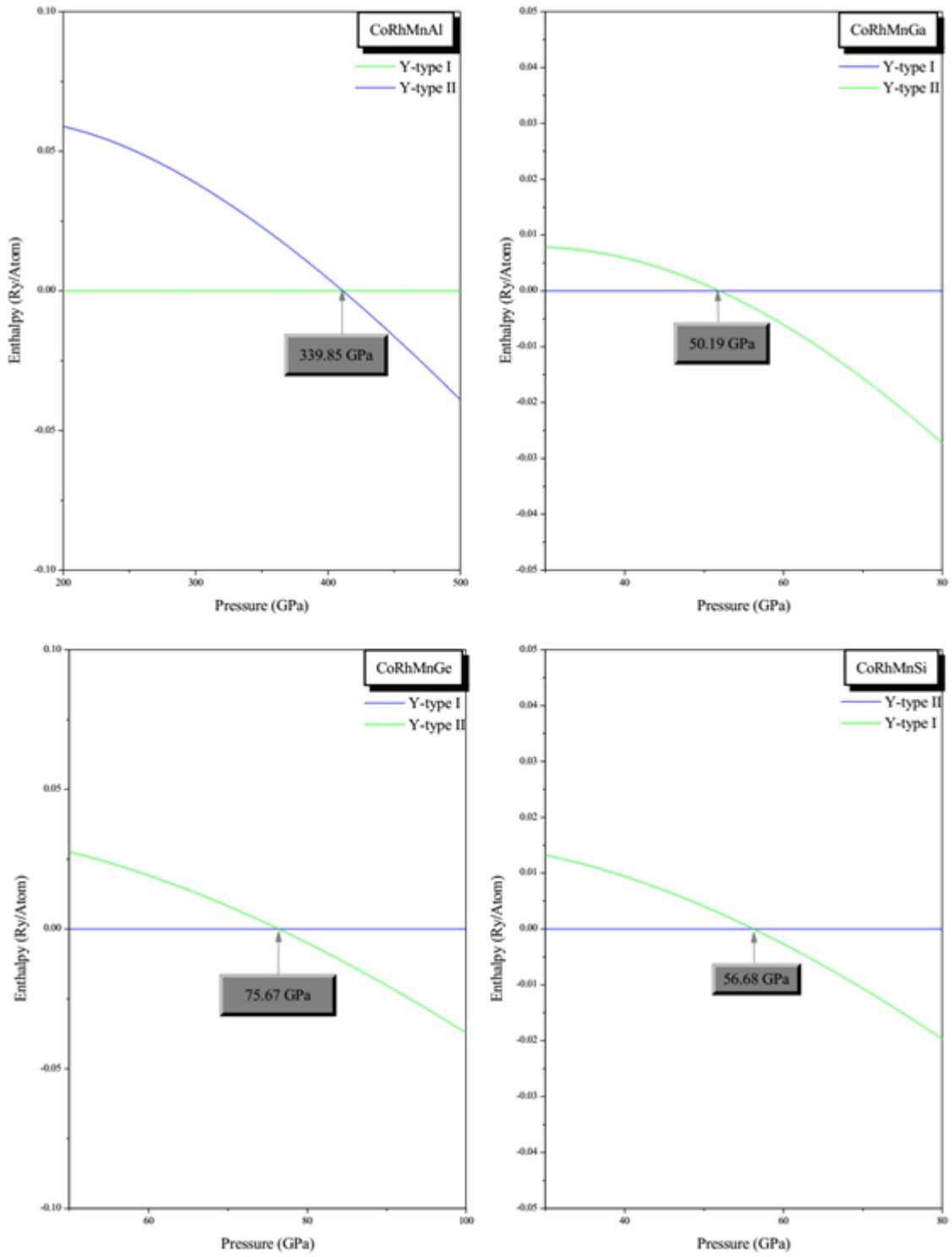


Figure IV-18. L'enthalpie des composés de CoRhMnZ (Z=Al, Ga, Ge, Si) en structure de l'Y-type I et de l'Y-type II.

IV.4 Propriétés mécaniques des Alliages Heusler

IV.4.1 Introduction

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide, les informations qui sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide. Par ce que les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [7]. L'étude des propriétés élastiques présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que : l'équation d'états, les spectres des phonons et elles sont liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion et le paramètre de Grüneisen. Les constantes élastiques sont très importantes pour la science de la terre, cette importance ressort du fait que les informations principales sur la terre profonde sont obtenues sismologiquement, et les vitesses d'ondes sismiques sont liées aux propriétés élastiques des roches et des minéraux formant la terre.

Ainsi, les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes au sujet de l'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité structurale [8]. L'élasticité est une propriété générale des matériaux solides qu'est fut énoncée par Hooke en 1660 " *ut tensio sic vis* " : la déformation est proportionnelle à l'effort appliqué, la proportionnalité qu'existe entre l'effet (la déformation) et la cause (la contrainte). Cette proportionnalité comporte que l'effet disparaît si la cause cesse : physiquement, si on décharge, le corps reprend exactement sa forme et ses dimensions d'origine. Dans les matériaux cristallins, la déformation est associée à de légères variations des distances interatomiques, mais elles entraînent des variations considérables de l'énergie de cohésion. Les propriétés élastiques sont fortement corrélées au type de liaisons entre les atomes car elles déterminent l'énergie de cohésion de la matière, la force nécessaire pour écarter les atomes les uns des autres. En fait, deux facteurs ont un effet particulièrement important sur le comportement élastique des cristaux : les forces qui retiennent les atomes les uns aux autres (liaisons interatomiques), elles agissent comme de petits ressorts qui lient un atome à ces voisins, et la façon dont les atomes sont empilés (l'empilement atomiques) ; ce dernier détermine le nombre de petits ressorts par unité de surface et l'angle selon lequel on les étire [9]. Les valeurs des modules d'élasticité décrivent la nature de la liaison entre les atomes dans les cristaux (voir la référence [9] pour plus de détails).

IV.4.2 Propriétés élastiques à pression nulle

Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . La constante élastique C_{11} reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, i.e. la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans $\{100\}$ suivants les directions $\langle 100 \rangle$. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction $[010]$. La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubique, comme exemple la constante de cisaillement tétragonal C' , qui présente la résistance à la déformation de cisaillement à travers le plan (110) le long de la direction $[110]$, peut être estimé en combinant entre C_{12} et de C_{11} via la relation : $C' = (C_{11} - C_{12}) / 2$

Les valeurs de C_{11} , C_{12} , C_{44} , calculées à 0 GPa, utilisant GGA sont énumérées dans le tableau IV.2. Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement

| Matériaux | C_{11} | C_{12} | C_{44} | G | E | ν | A |
|--------------------------|------------------|----------|----------|-------|--------|-------|------|
| CoRhMnAl Y-type I | 265.11 | 152.56 | 142.15 | 107.8 | 271.2 | 0.258 | 2.52 |
| CoRhMnGa Y-type I | 248.56 | 156.92 | 113.98 | 86.71 | 224.89 | 0.297 | 2.49 |
| Other Calc* Y-type II | 300 _a | 135 | 146 | - | - | - | 1.8 |
| CoRhMnGe Y-type I | 247.06 | 168.16 | 131.99 | 94.97 | 244.46 | 0.287 | 3.34 |
| CoRhMnSi Y-type II | 237.07 | 191.94 | 151.40 | 99.86 | 258.98 | 0.296 | 6.71 |

Tableau IV.2 : constante élastique C_{11} , C_{12} , C_{44} (GPa), le module de Young et de cisaillement (GPa), les coefficients de Poisson (ν), le facteur d'anisotropie, pour le composé CoRhMnZ (Z=Al, Ga, Ge et Si).

IV.4.3 Stabilité mécanique

L'un des types les plus communs des instabilités dans les cristaux est l'instabilité dite mécanique, quand une ou plusieurs constantes élastiques (ou de leurs combinaisons spéciales) tendent vers zéro. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été

originellement formulée par Born et Huang [10,11], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power series) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [11].

La stabilité mécanique d'un système cubique ne nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent aux conditions de Born suivantes :

$$(C_{11} - C_{12} > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11}$$

Les constantes élastiques et des modules élastiques pour les matériaux polycristallins calculés dans l'approximation GGA sont résumés dans le Tableau IV.3. Selon les critères de stabilité, les composés étudiés sont mécaniquement stable dans leur structure de type énergétiquement plus stable. La pression Cauchy [30, 31] ($pc = C_{12} - C_{44}$) est positif pour tous les composés.

IV.4.4 Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau dans une telle structure cristalline vis-à-vis de la direction de sollicitation. Pour les systèmes cubique, l'anisotropie élastique en cisaillement peut être quantifiée en calculant le paramètre A_E introduit par Every [12] où le rapport de Zener A_Z [13]. Ces deux paramètres sont définis comme suit :

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad A_E = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} - C_{44}}$$

Pour un système isotrope : $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$, ainsi $A_E = 0$ et $A = 1$. Les valeurs de $A_E \neq 0$ et $A \neq 1$, indiquent une anisotropie élastique : la déviation de 0 (pour A_E) et de 1 (pour A) mesure le degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal. Si $A < 1$, le cristal est plus rigide suivant les axes de directions $\langle 100 \rangle$, tandis que pour $A > 1$, le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ [14].

Les valeurs du coefficient d'anisotropie de Zener A , obtenues à 0 GPa pour le cas des Alliages Heusler sont données dans le tableau IV.3. Il a été trouvé que $A \neq 1$ pour les trois composés,

indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement anisotropes. Pour ces quatre matériaux $A > 1$, ce qui indique qu'ils sont plus rigides suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$

IV.4.5 Liaison atomique

Pour les matériaux covalents et ioniques la relation entre le module de compressibilité et le module de cisaillement est $G = 1.1 B$ et $G = 0.6 B$, respectivement [15, 16]. Les valeurs G / B calculées sont 0.57-0.46-0.49-0.47 pour CoRhMnAl, CoRhMnGa, CoRhMnGe et CoRhMnSi, qui reflète le caractère de liaison ionique plus dans ces quatre composés.

Le coefficient de Poisson ν , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ioniques), la valeur de ν est habituellement près de 0.25 [17]. Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [18]. Les valeurs de ν calculées pour les quatre composées CoRhMnAl, CoRhMnGa, CoRhMnGe et CoRhMnSi sont égales à $0.25 - 0.29 - 0.28 - 0.29$ respectivement, ce qui montre que les liaisons chimiques sont ioniques.

Si nous utilisons le schéma Blackman [19] figure IV.10 qui aide à comprendre la liaison interatomique, montrant les conditions d'instabilité que les lignes $C_{12} / C_{11} = 1$ et $C_{44} / C_{11} = 0$. Nos valeurs $C_{44} / C_{11} = 0.53-0.45-0.53-0.63$ et $C_{12} / C_{11} = 0.57-0.63-0.68-0.8$ les quatre composées CoRhMnAl, CoRhMnGa, CoRhMnGe et CoRhMnSi sont sur le bas-côté de la première partie du diagramme qui montre que nos composés suggère une contribution ionique forte et une faible contribution covalente.

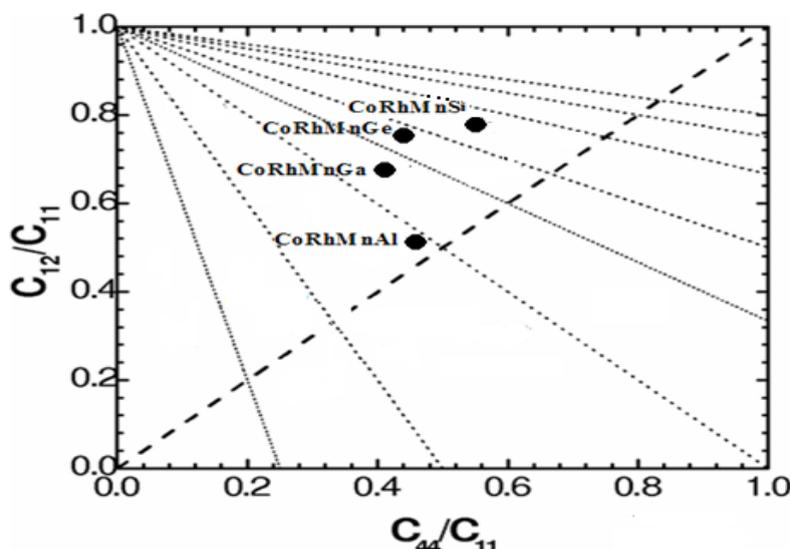


Figure IV.10: le schéma Blackman

IV.4.6 Duretés et fragilité

Le concept de dureté a été employé depuis longtemps en tant que un simple moyen de caractériser le comportement mécanique des solides [20]. L'intérêt d'étudier la dureté des matériaux est principalement leur utilisation dans la fabrication des dispositifs pour beaucoup domaines d'applications. Il y a beaucoup d'indications que les dislocations induites pendant la fabrication de ces dispositifs auront plus tard un effet très préjudiciable sur leur comportement opérationnel d'exécution et de dégradation [21]. La micro dureté peut être mesurée par plusieurs méthodes, parmi lesquelles : des impressions de Knoop (HK) et de Vickers (HV), les plus généralement employées. Dans ces méthodes, un pénétrateur (indenteur) en diamant est appliqué sur la surface du corps par une charge donnée et à un taux de chargement donné. Lors du déchargement, la taille de l'empreinte résiduelle d'impression dans la surface est mesurée et relié à un paramètre caractéristique de dureté nommé H [22].

Dans la méthode de Vickers, l'indenteur est formé d'une pyramide à base carrée dont les faces opposées font un angle de 136° . La charge appliquée est comprise entre 1 et 120kgf. Le côté de l'empreinte est de l'ordre de 0,5mm, la mesure s'effectuant à l'aide d'un microscope. Cet essai est appliqué principalement aux métaux, mais peut être également appliqué aux céramiques avec de très faibles charges. Les propriétés mécaniques, telles que la ductilité et la fragilité des matériaux, peuvent être expliquées par la relation proposée. Pugh [32] a proposé une relation simple qui relie empiriquement les propriétés élastiques des matériaux à leur module d'élasticité par B / G . La valeur critique qui sépare matériaux ductiles et fragiles est d'environ 1,75. Si $B / G > 1.75$, le matériau se comporte d'une manière ductile; par ailleurs, le matériau se comporte d'une manière fragile. En outre, Frantsevich et collaborateurs [33] ont suggéré $B / G = 2,67$ comme valeur critique séparant comportement fragile et ductile. Nos valeurs calculées de B / G sont 1.73, 2.13, 2.01 et 2.12 pour CoRhMnAl, CoRhMnGa, CoRhMnGe et CoRhMnSi, respectivement, ce qui indique la nature fragile pour ces composés. Les valeurs C_{11} , qui sont liées à la compression unidirectionnelle principale le long de la direction cristallographique, sont beaucoup plus grande que celle de C_{44} , ce qui indique la résistance au cisaillement affaiblie déformation par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle. Nous notons le module en vrac plus élevés et le module de Young, qui suggèrent une forte incompressibilité pour ces composés. La valeur typique du ratio (ν) de Poisson pour les matériaux ioniques est de 0,25 [34]. Les valeurs calculées du coefficient de Poisson pour ces composés sont supérieurs à 0,25, ce qui indique une contribution à la liaison métallique entre atomique. Les valeurs calculées du facteur anisotrope cisaillement pour ce composé obtenu à partir des calculs GGA sont donnés dans le tableau IV.2. Pour un cristal isotrope, le facteur A doit être l'un, alors que

toute valeur inférieure ou supérieure à l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal [35]. Les valeurs calculées sont relativement déviants de l'unité, ce qui signifie que ces composés ont une anisotropie inférieure et possèdent une faible probabilité de développer des microfissures ou défauts structurels au cours de son processus décroissance.

La dureté Vickers peut être calculée comme $H_V = 2 (k^2G)^{0,585} - 3$, qui peut être utilisée pour prédire la dureté d'une variété de matériaux [23]. Cette formule convient assez bien aux données expérimentales.

Nous avons calculé la dureté Vickers [24] d'environ $H_V = 13.25-8.25-9.65-9.23$ GPa pour CoRhMnAl, CoRhMnGa, CoRhMnGe et CoRhMnSi, respectivement, de ces résultats, nous pouvons conclure que nos composés sont classés comme matériaux dur de voir que leur dureté ne dépasse pas la valeur de 40 GPa qui définissent matériaux extra-durs.

IV.5 la température de Debye

Une fois que nous avons calculé le module de Young E, le module de compressibilité B et le module de cisaillement G, nous pouvons obtenir la température de Debye, qui est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques comme par exemple la chaleur spécifique. A basses températures les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Par conséquent, à des basses températures la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée par des mesures de la chaleur spécifiques.

Donc, une des méthodes standards pour calculer la température de Debye θ_D , est la détermination des constantes élastiques, puisque θ_D peut être obtenue à partir de la vitesse moyenne du son v_m , par la relation suivante [36]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{-\frac{1}{3}} v_m \tag{5}$$

Où h est la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, n le nombre d'Avogadro, M la masse moléculaire et θ_D la densité. La vitesse moyenne est approximativement [36] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \tag{6}$$

Avec v_t et v_l sont les vitesses de cisaillement et de compression respectivement qui peuvent être obtenues à partir de l'équation de Navier [37] :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{7}$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Ainsi, nos résultats sont présentés dans le tableau IV.3 suivant :

On remarque que CoRhMnGa présente la température de Debye plus basse, ainsi les valeurs les plus élevées sont observées pour CoRhMnAl et CoRhMnSi.

| Matériaux (P=0) (T=0) | V_t (m/s) | V_l (m/s) | V_m (m/s) | θ_D (Kelvin) |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|
| CoRhMnAl Y-type I | 3690.65 | 6461.34 | 4101.13 | 326.95 |
| CoRhMnGa Y-type I | 3071.0 | 5712.15 | 3428.83 | 272.30 |
| CoRhMnGe Y-type I | 3215.50 | 5882.82 | 3585.78 | 283.71 |
| CoRhMnSi Y-type II | 3497.02 | 6503.79 | 3904.45 | 314.06 |

Tableau IV.3: Les vitesses de cisaillement, longitudinales et moyennes (en m/s) et la température de Debye (en K) calculées par la GGA pour le composé de CoRhMnZ (Z=Al, Ga, GE et Si).

IV.6 Propriétés magnétiques

Dans le paragraphe suivant, nous versons plus de lumière sur les propriétés magnétiques. A cet effet, nous avons évalué l'ensemble des moments magnétiques locaux pour ces composés. Les moments magnétiques sont listés dans le Tableau IV.4.

| Matériaux | μ^{Total} (μ_B /Cell) Slater– Pauling rule | μ^{Total} (μ_B /Cell) electronic structure calc | $\mu^{\text{interstitial}}$ (μ_B /Cell) | μ^{atomic} (μ_B /Cell) | | | | T_C (°K) | Spin Polarisation ratio (%) |
|-------------------------|---|---|---|--|------|------|-------------|------------|-----------------------------------|
| | | | | Co | Rh | Mn | Al/Ga/Ge/Si | | |
| CoRhMnAl Y-type I | 4.0 | 4.04 | -0.115 | 0.92 | 0.26 | 3.04 | -0.06 | 754.24 | 56.22% |
| CoRhMnGa Y-type I | 4.0 | 4.10 | -0.082 | 0.91 | 0.23 | 3.10 | -0.05 | 765.1 | 73% |
| Other Calc Y-type II | - | 4.11 | - | 0.89 | 0.23 | 3.12 | - | 408 | - |
| CoRhMnGe Y-type I | 5.0 | 5.0 | -0.012 | 1.26 | 0.40 | 3.38 | -0.02 | 928 | 100% |
| CoRhMnSi Y-type II | 5.0 | 5.0 | 0.004 | 1.25 | 0.44 | 3.33 | -0.03 | 928 | 100% |

Tableau IV.4: les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_B et la polarisation de spin pour le composé CoRhMnZ (Z=Al, Ga, Ge et Si).

Les valeurs calculées des moments magnétiques totales sont tous des entiers, ce qui est typique pour les ferromagnétiques demi-métallique, avec une largeur de bande dans les états minoritaires à E_F pour les composés CoRhMnGe et CoRhMnSi. Selon la règle Slater-Pauling [38, 39], les moments magnétiques adoptent des valeurs de 4 μ_B pour CoRhMnAl et CoRhMnGa et 5 μ_B pour CoRhMnGe et CoRhMnSi. Les moments magnétiques des composés désordonnés dévient de la règle de Slater-Pauling, qui indique que la polarisation de rotation de 100% n'est pas réalisée dans CoRhMnAl et CoRhMnGa. A partir des calculs des moments spécifiques au site, il est évident que les propriétés magnétiques sont principalement déterminées par les atomes de Mn, ce qui contribue les moments magnétiques les plus élevées. Le moment locale des atomes de l'élément Z est négligeable et alignés antiparallèlement aux moments Co, Rh et de Mn pour tous les composés en raison de l'hybridation avec des métaux de transition et est provoqué par le chevauchement des fonctions d'onde des électrons, tel que rapporté par Kandpal et al [40]. Nous rapportons la polarisation de spin calculée et la température de Curie (T_C). La polarisation de spin électronique (P) à l'énergie de Fermi (E_F) d'un matériau est définie par

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_F) - \rho \downarrow (E_F)}{\rho \uparrow (E_F) + \rho \downarrow (E_F)}$$

Avec $\rho \uparrow (E_F)$ et $\rho \downarrow (E_F)$ sont les valeurs des densités d'états majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi E_F . D'après les résultats de la polarisation de spin de l'électron au niveau de Fermi, on peut remarquer qu'elle atteind 100% pour les deux CoRhMnGe et CoRhMnSi sauf pour CoRhMnAl et CoRhMnGa, qui ont des polarisations de spin de 56.22% et 73%, respectivement. La faible valeur de la polarisation de spin pour quelques alliages peut être expliquée par l'absence de gap dans la bande des spins minoritaires (dans cette étude la bande des spins minoritaires est la partie des spin-up).

Les températures de Curie T_c pour CoRhMnZ ($Z = Al, Ga, Ge$ et Si) ont été estimées selon le modèle présenté dans la référence [23, 40] en appliquant la relation linéaire $T_c = 23 + 181\mu_{Total}$ (μ_{Total} : de moment magnétique total). Les valeurs de T_c sont énumérées dans le tableau IV.4.

Références

- [1] Hai Wang, Biao Wang, Qingkun Li, Zhenye Zhu, Rui Wang, and C. H. Woo
School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China
- [2] A. Bouhemadou, R. Khenata, B. Amrani
Department of physics of Science, University of Setif, 19000 Setif, Algeria
- [3] P. Baettig, C.F. Schelle, R. LeSar, et al., *Chem. Mater.* 17 (2005) 1376.
- [4] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, C.H. Woo, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 245209.
- [5] H. Wang, B. Wang, R. Wang, Q. K. Li, *Phys. B* 390(2007) 96.
- [6] Birch, F.: *Phys. Rev.* 71 (1947) 809.
- [7] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, *Elastic constants and their measurement* (McGraw-Hill, Inc. 1973 USA).
- [8] Oganov AR, Brodholt JP, Price GD. *EMU Notes in Mineralogy*, vol. 4; 2002. p. 83-170 [Chapter 5].
- [9] M. F. Ashby et D. R. H. Jones, *matériaux propriétés et applications* (Dunod, Paris)
- [10] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36 (1940) 160.
- [11] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [12] A.G. Every, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 1746.
- [13] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [14] R.E. Newnham, *Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, New York, 2005.
- [15] H. Ledbetter and S. Kim, *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids and Gases* (Vol.II) (San Deigo: Academic Press) (2001) 281
- [16] C.Z. Fan, S.Y. Zeng, L.X. Li, Z.J. Zhan, R.P. Liu, W.K. Wang, P. Zhang, Y.G. Yao, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 125118.
- [17] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. *Phys. Rev. B* 79 (2009) 125122.
- [18] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [19] H. Ledbetter and S. Kim, *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids and Gases* (Vol.II) (San Deigo: Academic Press) (2001) 281

- [20] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren and J. T. Devreese, *Phys. Status Solidi B.* **146**, 573 (1988)
- [21] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.* **34**, 1071 (1986)
- [22] R. Wentzcovitch, M. L. Cohen and Pui K. Lam, *Phys. Rev. B.* **36**, 6058 (1987)
- [23] D.M. Teter, MRS Bulletin 23 (1998) 22
- [24]] Chen X-Q, Niu H, Li D, Li Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics* 19 (2011) 1275.
- [25] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823.
- [26] S. Chiodo, H.J. Gotsis, N. Russo, E. Sicilia, *Chem. Phys. Lett.* 425 (2006) 311.
- [27] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [28] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [29] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [30] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 595.
- [31] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 94107.
- [32] Wei Gao and Nigel M. Sammes, *An Introduction to Electronic and Ionic Materials* (Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. UK 1999).
- [33] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [34] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823.
- [35] D. H. Chung, W. R. Buessem, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 201.
- [36] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [37] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004)

Conclusion
générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était de présenter une étude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales d'une classe d'alliages appelés les alliages Heusler. Dans la présente thèse, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques, électroniques des alliages Heusler, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo potentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre des deux approximations pour l'échange et la corrélation GGAPBE.

Nous avons d'abord porté notre attention sur l'étude d'une classe bien précise de la famille des alliages d'Heusler ferromagnétiques CoRhMnZ ($Z = \text{Al, Ga, GE et Si}$). En résumé, les alliages quaternaires CoRhMnZ de Heusler ($Z = \text{Al, Ga, GE et Si}$) ont été étudiés par *ab initio* des calculs électroniques de structure pour montrer HMF. Le calcul structural a indiqué que ces composés sont stables dans la structure de l'Y-type I, excepté CoRhMnSi . Tout d'abord nous avons réalisé une série de calculs *ab-initio* pour déterminer, sous l'effet de la pression, les diverses propriétés des composés CoRhMnZ ($Z = \text{Al, Ga, GE et Si}$). Le paramètre de réseau calculé avec la GGA du matériau CoRhMnGa est en bon accord avec la valeur expérimentale. Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers les densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs), ont montré que les alliages d'Heusler sont des alliages semi métalliques. Pour les propriétés mécaniques, les résultats prouvent que les composés ci-dessus étudiés sont stables contre la déformation élastique. Nous avons calculé les constantes élastiques des alliages d'Heusler. Nos calculs ont montré que ces composés sont caractérisés par une légère anisotropie élastique en cisaillement ; des alliages d'Heusler sont plus résistif à la compression uniaxiale comparée au cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques monocristallines, calculées à 0 GPa avec la GGA, obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure cubique pour ces composés.

Les modules de compressibilités de ces composés vérifient la proportionnalité inverse avec le volume. En calculant les rapports B/G et basant sur la deuxième suggestion de

Chiodo on a montré que ces composés doivent être classés comme matériaux fragiles. Les valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson ont révélé que les liaisons chimiques de nos composés sont ionique ce qu'est en accord avec les résultats avec le schéma Blackman. Le calcul de la dureté Vickers à révéler que ces composés sont des matériaux durs.

Les moments magnétiques des composés CoRhMnGe et CoRhMnSi sont dans l'accord raisonnable avec la règle de Slater-Pauling, qui indique semi métallique et polarisation élevée de rotation exigés pour des demandes de spintronique de ces composés.

Ce travail ouvre des perspectives en sciences des matériaux pour l'intégration des outils de fouille de données, très efficaces et peu coûteuses en temps et effort de calcul.

ANNEXE

A.1 Les propriétés thermodynamiques des cristaux

A.1.1 Le phonon

La vibration atomique peut être exprimée comme énergie ou la nature onduleuse de l'énergie. À 0 K, les atomes ont l'énergie minimale. Quand la chaleur est fournie au matériau, les atomes gagnent de l'énergie thermique et vibrent à une amplitude et une fréquence particulière. Cette vibration produit une onde élastique appelée un « phonon ». L'énergie du phonon peut être exprimée en fonction de longueur d'onde ou la fréquence, à peu près de la même façon que celle d'un photon, utilisant la relation de Planck ($E = h\omega = hc/\lambda$). Ainsi, le matériau gagner ou perdre de la chaleur par gagner ou perdre des phonons.

A.1.2 Capacité de Chaleur et Chaleur Spécifique

La capacité de chaleur (Heat Capacity) est définie comme l'énergie, ou le nombre de phonons, nécessaires pour changer la température de 1 K pour une mole d'un matériau. La chaleur spécifique (Specific Heat) est l'énergie nécessaire pour élever la température de 1 K par unité de masse d'un matériau. La relation entre la chaleur spécifique et la capacité calorifique est :
Chaleur spécifique = (capacité calorifique/la masse atomique) × 1000.

La capacité calorifique peut être exprimée soit à pression constante C_P , ou à volume constant C_V . Pour un solide, C_P et C_V se définissent comme les dérivées de son énergie interne U par rapport à la température, respectivement à volume constante et à pression constante

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ et } C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P$$

A.1.3 Loi de Dulong-Petit

La loi de Dulong-Petit, observée dans le courant du XIXe siècle, stipule que la chaleur spécifique des cristaux monoatomiques à la température ambiante était, pour une mole de matière, généralement très proche de $3R$. L'explication fut fournie par Boltzmann, en 1871, à partir du principe d'équipartition de l'énergie. Boltzmann avait imaginé que les atomes sont liés aux nœuds d'un réseau et soumis à des forces de rappel dérivant d'une énergie potentielle dont le minimum définit la position d'équilibre. Au mouvement de chacun d'eux dans une direction particulière est associée une énergie : $\varepsilon_i = p_i^2/2m + Cx_i^2/2$. Le principe d'équipartition de l'énergie énonce que chaque degré de liberté quadratique indépendant possède une énergie moyenne égale à $kBT/2$. Prenant en compte les 3 directions de l'espace, l'énergie moyenne d'une mole vaut donc

$$U = 3N_a k_B T = 3RT$$

Ce qui conduit à la relation de Dulong-Petit :

$$C_V = 3R$$

D'après ce résultat, C_V est complètement indépendante de la masse atomique M ou de la constante de rappelle. Par ailleurs, elle est aussi indépendante de la température.

Les mesures systématiques réalisées à la fin du XIXe siècle ont montré que certains corps très durs comme le diamant avaient une chaleur spécifique inférieure à $3R$ à température ambiante. De plus, en étendant le domaine des mesures aux basses températures, il a été observé que C_V évoluait significativement avec T . À haute température, la chaleur spécifique par mole est bien proche de la valeur constante $V_c \approx 3R$. À basse température, néanmoins, elle tend vers zéro. Dans les isolants l'évolution à basse température est proportionnelle à T^3 tandis que, dans les métaux, on note une contribution additionnelle proportionnelle à T (la contribution électronique). Historiquement, l'interprétation correcte de ce comportement s'est faite en deux étapes. L'une est due à Einstein (1907) et l'autre à Debye (1912).

A.2 Energie interne de vibration de noyau

Un cristal peut être assimilé à un ensemble de $3N$ at oscillateurs harmoniques indépendants, à chacun desquels est associé un type de phonon particulier. L'énergie de chaque oscillateur est

quantifiée et donnée par $\left(n_m^k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_m^k$ où le nombre moyen de phonons à une température

donnée, $\langle n_m^k \rangle_T$, est spécifiée par la distribution de Bose-Einstein $f(\omega, T) = \langle n(\omega, T) \rangle$. Dans ce

contexte l'énergie interne de vibration du réseau correspond à l'énergie des phonons et peut s'écrire, dans l'approximation harmonique, sous la forme d'une somme sur tous les modes

propres de vibration permises (en pratique, on peut faire l'approximation $\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \approx n\hbar\omega$:

$$U = \sum_{m,k} \left(f(\omega, T) + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_m^k \approx \sum_{m,k} f(\omega, T) \hbar\omega_m^k$$

Dans le cas d'un solide macroscopique ($V \rightarrow \infty$), cette somme peut être remplacé par une intégrale sur la 1BZ, faisant intervenir la densité d'états $g(\mathbf{k})$ où $D(\mathbf{k})$

$$U = \int_{1BZ} f(\omega, T) g(k) \hbar\omega_m^k dk = \int_{1BZ} f(\omega, T) D(k) \hbar\omega_m^k dk$$

De plus, les relations de dispersion établissent une relation entre ω et \mathbf{k} , de sorte qu'à travers un changement de variable, on peut écrire de manière alternative :

$$U = V \int_{\omega=0}^{\infty} f(\omega, T) g(\omega) \hbar \omega_m^k d\omega = \int_{\omega=0}^{\infty} f(\omega, T) D(\omega) \hbar \omega_m^k d\omega$$

$$\text{Avec } f(\omega, T) = \left(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1 \right)^{-1}$$

Le calcul de la contribution de réseau à la chaleur spécifique se base sur cette expression de l'énergie interne. La chaleur spécifique à volume constant s'obtient en différentiant l'équation (E.7). Le problème se ramène alors à la question : quelle est l'expression mathématique qui décrit de manière appropriée la densité $g(\omega)$. Les différents modèles se singularisent par la forme approximative choisie pour les relations de dispersion.

A.3 Modèles de Debye et d'Einstein pour la densité d'états de phonon

A.3.1 Modèle d'Einstein de la densité d'états

Dans le modèle d'Einstein on considère que les vibrations de réseau cristallin sont équivalentes à un système d'oscillateurs harmoniques quantiques indépendants qui ont tous la même fréquence de vibration. Cette hypothèse de fréquence unique pour tous les oscillateurs simplifier le calcul, mais justement c'est elle qui constitue le défaut du model [1]. Einstein considère alors le cristal comme une collection de $3N_{at}$ oscillateurs indépendants de fréquence

identique $\omega = \omega_E$. En d'autres mots, il assimile correctement le solide à une collection d'oscillateurs mais néglige la dispersion. Dans ce contexte, l'énergie interne de vibration prend la forme particulière :

$$U = 3N \langle n \rangle \hbar \omega = 3N \hbar \omega_E \left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}$$

et par dérivation on trouve :

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N_{at} k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_E / k_B T}}{\left(e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1 \right)^2}$$

Effectuant le changement de variable $x = \frac{\hbar \omega_E}{k_B T}$ on obtient :

$$C_v = 3N_{at} k_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2},$$

où la fraction du second membre est parfois appelée la fonction d'Einstein $FE(x)$. On définit la température d'Einstein θ_E comme la température caractéristique telle que $k_B \theta_E = \hbar \omega_E$ de sorte que $x = \theta_E/T$. La température d'Einstein est donc la température caractéristique à laquelle l'énergie thermique est comparable à celle des phonons. En pratique, θ_E est un paramètre ajustable qui peut être déterminé pour chaque matériau de manière à fournir le meilleur accord possible entre la courbe théorique et les mesures expérimentales. A haute température ($T \gg \theta_E$), x est petit et, effectuant un développement en série de l'exponentielle, on trouve au premier ordre $F_E \approx 1$ de sorte que, par mole :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_v = 3N_{at} k_B = 3R$$

On retrouve donc le résultat de Dulong-Petit.

À basse température, $x \rightarrow \infty$ et l'exponentielle l'emporte sur le facteur en x^2 de sorte que

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v = 2N_{at} k_B e^{-\hbar \omega_E / k_B T}$$

On trouve donc le bon comportement qualitatif. C_v décroît avec la température. Néanmoins, la décroissance est trop rapide : elle est exponentielle et non en T^3 comme observé expérimentalement

E.3.2 Modèle de Debye de la densité d'états

Le modèle de Debye se base sur les hypothèses suivantes [1]:

- Les atomes vibrants du réseau sont des oscillateurs harmoniques quantiques mais chacun vibre avec toutes les pulsations possibles contrairement au modèle d'Einstein.
- La pulsation de vibration est supposée proportionnelle à la norme du vecteur d'onde \mathbf{k} , c'est-à-dire $\omega = \bar{v}k$ (\bar{v}) : vitesse moyenne des ondes acoustiques et k : la norme du vecteur d'onde).
- La densité de modes approchée dite « densité de mode de Debye » $g_D(\omega)$ est calculé en utilisant l'hypothèse précédente.
- On remplace ω_{max} par la pulsation de Debye ω_D pour assurer la normalisation de la densité de modes :

$$\int_0^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega = 3N,$$

Où $3N$ est le nombre total de modes de Debye (en trois dimensions).

Contrairement au modèle d'Einstein qui néglige la dispersion des phonons, le modèle de Debye en tient compte d'une manière simplifiée. Il considère le solide comme un ensemble de $3N$ oscillateurs pour lesquels la dispersion, pour chaque polarisation, est de la forme $\omega = \bar{v}k$. En d'autres termes, tous les modes sont considérés comme acoustiques, avec la même valeur moyenne de la vitesse. Ce modèle adopte donc la dispersion linéaire des branches acoustiques, valable au voisinage du centre de la 1BZ, et l'extrapole à tout l'espace k . Pour limiter le nombre total de modes permis pour chaque polarisation aux N degrés de liberté du système, une pulsation de coupure, la pulsation de Debye ω_D , est introduite. Les k autorisés sont supposés être répartis uniformément. Si nous prenons pour le volume V du cristal le volume molaire, le cristal contient nN_A atomes, où n est le nombre d'atomes dans la molécule (formula unit) et N_A est le nombre d'Avogadro.

La densité d'états est par conséquent donnée par

$$g(\omega) = \frac{3nZV}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{\omega^2}{\bar{v}^3}$$

D'où, on peut écrire $g(\omega) = A\omega^2$ avec $A = \frac{3nZV}{2\pi^2\bar{v}^3}$; alors $g(\omega)$ est une fonction quadratique de la fréquence ω . Le calcul de Debye de la vitesse acoustique moyenne donne :

$$\bar{v} = \left[\frac{(v_L^{-3} - 2v_T^{-3})}{3} \right]^{-1/3}$$

Anderson [2] a montré que \bar{v} est estimée avec précision en utilisant la méthode de Voigt-Reuss-Hill [3-7] pour calculer les vitesses du son longitudinale et transversale v_L et v_T à partir des constantes élastiques (équations (D.72) et (D.73), Annexe D).

Dans le modèle de Debye, la zone de Brillouin est supposée avoir la forme simple d'une sphère de rayon k_D donnée par :

$$4\pi k_D^3 / 3 = (2\pi)^3 / v_L$$

Le rayon maximum correspond à une fréquence de coupure maximale ω_D , s'appeler la fréquence de Debye : $\omega_D = \bar{v}k_D$

$$\omega_D = \bar{v} \left(6\pi^2 / v_L \right)^{1/3} = \bar{v} \left(6\pi^2 N_A / Z \right)^{1/3} V^{-1/3}$$

Cependant, si nous supposons que tous les différents atomes jouent des rôles mécaniques équivalents dans les vibrations, il est alors possible de considérer l'atome individuel (de toute nature chimique) comme unité vibratoire (vibrationnel unit). Dans ce cas, nous pouvons prendre pour V le volume moyen d'un atome :

$$v_L = nN_A / V = nN_A \rho / M$$

Où M est la masse molaire de la molécule (formula unit). Ainsi :

$$\omega_D = \left(\bar{v} 6\pi^2 nN_A \right)^{1/3} V^{-1/3}$$

Introduisant la masse atomique moyenne $\bar{M} = M/n$, on trouve l'expression de la fréquence de Debye souvent utilisée :

$$\omega_D = \left(6\pi^2 N_A \right)^{1/3} \left(\rho / \bar{M} \right)^{1/3} \bar{v}$$

A.3.2.1 Energie vibrationnelle et température de Debye

Dans l'approximation de Debye, nous avons différentes fréquences autorisées:

$\omega(k) \leq \omega_D$. L'énergie par oscillateur (par mode) est égale à $\hbar\omega$; comme nous l'avons $g(\omega)d\omega$ modes dans la tranche de fréquences ω à $\omega+d\omega$, l'énergie (en négligeant l'énergie du point zéro) est la suivante :

$$U = \int_0^{\omega_D} f(\omega, T) \hbar\omega g(\omega) d\omega = \frac{3n\hbar ZV}{2\pi^2 \bar{v}^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega$$

Il est convenable de changer les variables et d'exprimer l'énergie U (E.21) en termes des variables adimensionnelles $x = \hbar\omega/k_B T$ et $x_D = \hbar\omega_D/k_B T = \theta_D/T$, où $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ est la température de Debye élastique définit par :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(6\pi^2 N_A / Z \right)^{1/3} V^{-1/3} \bar{v} = \frac{\hbar}{k_B} \left(3N_A / 4\pi Z \right)^{1/3} V^{-1/3} \bar{v}$$

qui pour $Z = 1$, donne :

$$\theta_D = 251.2 V^{-1/3} \bar{v}$$

Avec V en cm^3/mol et \bar{v} en Km/s donnée par (E.15)

Avec (E.19) et (E.20), i.e. si tous les atomes jouent le même rôle mécanique [8]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{3nN_A}{4\pi} \right)^{1/3} V^{-1/3} \bar{v} = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{3N_A}{4\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho}{M} \right)^{1/3} \bar{v}$$

Ainsi :

$$\theta_D = 251.2 \left(\frac{\rho}{M} \right)^{1/3} \bar{v}$$

La température de Debye peut être déduite indépendamment d'une mesure de la vitesse du son via l'expression (E.24) ou d'un "fit" de la chaleur spécifique à basse température (voir ci-dessous).

Dans les cas simple, on observe un bon accord entre les deux approches, démontrant la cohérence du modèle. La valeur de θ_D peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction du type de liaison. Plus la liaison chimique est rigide, plus la vitesse acoustique est grande et plus θ_D sera élevée. Ainsi la température de Debye du diamant (liaison covalente) est de 2230 K alors que celle de l'or (liaison métallique) est de 165 K .

Utilisant (E.24), on obtient l'expression de l'énergie U :

$$U = \frac{3nZVk_B T^4}{2\pi^2 \hbar^3 \bar{v}^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 9nN_A k_B T x_D^{-3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

A.3.2.2 La capacité calorifique

La capacité calorifique C_V peut être trouvée facilement en dérivant l'expression (E.26) de l'énergie par rapport à la température. Donc :

$$C_V = 9nN_A k_B x_D^{-3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

À la limite de hautes températures ($T \gg \theta_D$), la capacité calorifique tend vers la valeur classique de Dulong-Petit¹ de sorte que, par mole :

$$C_V = 9nN_A k_B = 3nR$$

À basses températures ($T \ll \theta_D$), $x \rightarrow \infty$ et l'intégrale du second membre prend la valeur particulière $4\pi^4/15$ de sorte que C_V est approximativement égale à

$$C_v \cong 234 N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

Ce résultat est remarquable : il montre la dépendance en T^3 de C_v à basse température en accord avec l'expérience (voir les livres de références [8-11] pour plus de détails).

Cependant, bien que le modèle de Debye soit très approximatif, il fournit la dépendance en T^3 observée expérimentalement. Pour des températures suffisamment basses, l'approximation de Debye doit être bonne car seuls des modes acoustiques de grande longueur d'onde (i.e., basse fréquence) sont excités. Seuls interviennent les modes qui peuvent être traités comme un continuum élastique, avec les constantes élastiques macroscopiques. L'énergie des modes de haute fréquence (pour lesquels cette approximation n'est plus valable) est trop élevée pour leur permettre d'être peuplés aux basses températures [9].

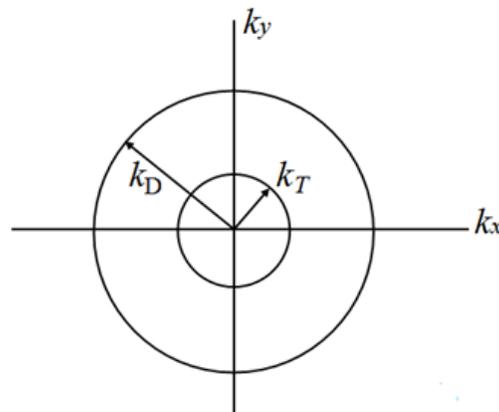


Figure E.1: Explication de la dépendance en T^3 . À une température T , seuls les modes dans la sphère de rayon k_T seront excités.

La dépendance en T^3 provient effectivement du caractère linéaire des relations de dispersion et peut s'expliquer qualitativement de la manière suivante. À une température T donnée, il y a une énergie thermique de l'ordre de $k_B T$ de sorte que seuls les phonons possédant une pulsation inférieure à $\omega_T = k_B T / \hbar$ et donc un vecteur d'onde inférieur à $k_T = \omega_T / v = \left(\frac{k_B}{\hbar v} \right) T$, seront excités. Comme cela est schématisé à la figure E.1, ces modes se trouvent dans une sphère de rayon k_T de l'espace réciproque. Des N_{at} modes de vibrations possibles (se trouvant à l'intérieur de la sphère de rayons k_D), la fraction d'entre eux à être excitée à la température T est donnée

par le rapport des volumes entre la sphère de rayon kT et celle de rayon k_D : $\left(\frac{k_D}{k_T}\right)^3 = \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$

. Il y a donc $3N_{at} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$ modes excités ayant chacun une énergie de l'ordre de $k_B T$ de sorte que l'énergie interne est $U \approx k_B T 3nN \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$ et la chaleur spécifique $C_v \approx 12nNk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$. La dépendance en T^3 apparaît ici comme une conséquence de la nature tridimensionnelle du cristal. Dans les réseaux réels, les températures pour lesquelles l'approximation en T^3 est valable sont assez basses. Il faut parfois se placer au-dessous de $T = \theta_D/50$ pour obtenir un pur comportement en T^3 .

D'après le modèle de Debye, la chaleur spécifique de tous les solides cristallins suivra la même évolution en fonction de T/θ_D , θ_D étant un paramètre typique de chaque matériau qui correspond qualitativement à la température caractéristique à laquelle les phonons de plus haute énergie commenceront à être excités. θ_D joue le même rôle dans la théorie des vibrations du réseau que la température de Fermi, T_F , dans la théorie des électrons : les deux sont une mesure de la température séparant le régime basse température où la statistique quantique est d'application du régime haute température où la statistique classique est valable.

Cependant, alors que dans le cas électronique la température est toujours bien inférieure à T_F , $\theta_D \approx 102$ K de sorte que les régimes classique et quantique peuvent être observés.

En pratique, on est en droit de se demander lequel des modèles d'Einstein ou de Debye est le plus approprié pour décrire l'évolution de la chaleur spécifique d'un matériau cristallin.

À basse température, où la contribution majeure provient des phonons acoustiques possédant une dispersion linéaire, le modèle de Debye fournit la meilleure description. À haute température néanmoins, où les modes optiques qui ont une dispersion beaucoup plus plate dominent, le modèle d'Einstein se révèle parfois le plus opportun. En pratique, il n'est pas inhabituel de combiner les deux modèles et de décrire les différentes branches par des modèles et températures caractéristiques différentes.

E.3.2.3 La contribution électronique à la capacité calorifique

La discussion précédente a considéré la contribution des vibrations du réseau ou les phonons à la capacité calorifique. Ceci est valable pour les diélectriques, i.e., matériaux isolants. Mais, à la différence des matériaux diélectriques, les métaux ont un grand nombre d'électrons libres, N_f , qui peut également absorber l'énergie thermique, augmentant ainsi la capacité thermique globale

du métal. La contribution des électrons à la capacité thermique totale, notée C_v^{el} , peut être trouvée comme [11]:

$$C_v^{el} = \frac{\pi^2}{2} \frac{N_f k_B^2}{E_F} T$$

Où N_f est le nombre total d'électrons libres dans le cristal, E_F est l'énergie de Fermi. Les étapes mathématiques intervenant dans le calcul de C_v^{el} sont assez difficiles et sont au-delà de la portée de ce manuscrit. Seules quelques équations définissant seront énumérées ici. La capacité thermique C_v^{el} est définie par :

$$C_v^{el} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_{N_f}$$

où E est l'énergie de tous les électrons dans le cristal est donnée par :

$$E = \int_0^\infty \varepsilon g_{3D}(\varepsilon) f_e(\varepsilon) d\varepsilon$$

où $f_e(\varepsilon)$ est la distribution de Fermi-Dirac ; $f_e(\varepsilon) = \left[\exp\left(\frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1}$, et $g_{3D}(\varepsilon)$ est la densité d'états électronique tridimensionnelle ; $g_{3D}(\varepsilon) = (2\pi^2)^{-1} \left(2m^* / \hbar^2 \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$, avec m^* est la masse effective de l'électron. La dépendance en température de E est introduite dans la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

On peut voir à partir de (E.31) que la contribution électronique C_v^{el} à la capacité thermique dépend linéairement en température et ainsi peut discriminer de la dépendance T^3 du réseau ou la contribution des phonons, notée C_v^{ph} (E.34), à des basses températures. Si l'on calcule le rapport de C_v^{el} sur C_v^{ph} , on trouve

$$\frac{C_v^{el}}{C_v^{ph}} = \frac{5}{24\pi^2} \frac{N_f k_B}{N E_F} \frac{\theta_D^3}{T^2}$$

On introduisant la température de Fermi T_F ; $E_F = k_B T_F$, et ainsi l'équation (E.37) devient

$$\frac{C_v^{el}}{C_v^{ph}} = \frac{5}{24\pi^2} Z \frac{\theta_D^3}{T^2 T_F}$$

avec $Z = \frac{N_f}{N}$ exprime le nombre moyen des électrons libres que chaque atome contribue au

crystal (la valence nominale) [10]. Par conséquent, la contribution des phonons commence à dépasser la contribution électronique à une température T_0 donnée par :

$$T_0 = 0.145 \left(\frac{Z\theta_D}{T_F} \right)^{1/2} \theta_D$$

Numériquement, on peut trouver que la température T_0 est typiquement égale à quelques pour cent de la température de Debye, c.-à-d., quelques Kelvin (puisque la température de Debye est de l'ordre de la température ambiante, alors que les températures de Fermi valent des dizaines de milliers de degrés Kelvin). Ceci explique pourquoi le terme linéaire (de la contribution électronique) dans la capacité calorifique des métaux est observé uniquement aux basses températures [11].

Références

- [1] Hung T. Diep, Physique de la matière condensée : cours, exercices et problèmes corrigés (Dunod, Paris 2003).
- [2] OL. Anderson, J. Phys. Chem. Solids. 24 (1963) 909.
- [3] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner; 1928.
- [4] A. Reuss, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [5] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [6] R. Hill, J. Mech. Phys. Solids 11 (1963) 357.
- [7] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London 65 (1952) 396.
- [8] Jean-Paul Oirier, Introduction to the physics of the earth's interior 2e Edition (Cambridge University Press, UK 2003).
- [9] Charles Kittel, Physique de l'état solide ; Cours et problèmes 7e édition (Dunod, Paris, 1998).
- [10] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, Physique des solides (EDP Sciences, France 2002).
- [11] Manijeh Razegh, Fundamentals of solid state engineering, 2e edition (Springer USA, 2006).

Abstract

First-principle calculations are performed to predict the electronic structure and elastic and magnetic properties of CoRhMnZ (Z =Al, Ga, Ge and Si) Heusler alloys. The calculations employ the full-potential linearized augmented plane wave. The exchange-correlations are treated within the generalized gradient approximation of Perdew-Burke and Ernzerhof (GGA-PBE). The electronic structure calculations show that these compounds exhibit a gap in the minority states band and are clearly half-metallic ferromagnets, with the exception of the CoRhMnAl and CoRhMnGa, which are simple ferromagnets that are nearly half metallic in nature. The CoRhMnGe and CoRhMnSi compounds and their magnetic moments are in reasonable agreement with the Slater-Pauling rule, which indicates the half metallicity and high spin polarization for these compounds. At the pressure transitions, these compounds undergo a structural phase transition from the Y-type I \rightarrow Y-type II phase. We have determined the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} and their pressure dependence, which have not previously been established experimentally or theoretically.

ملخص

في هذا العمل نقدم دراسة نظرية لهذه المواد باستعمال طريقة المبدأ الأول أبي نيسيو وطريقة إستغلال المعلومات و ذلك لمعاينة الخصائص البنوية ، الإلكترونية و المغناطيسية لمعادن هسلر Heusler (CoRhMnZ) السبائك. الحسابات تستخدم في خطي موجة الطائرة كامل إمكانات تعزيزها. يتم التعامل مع ارتباطات التبادل خلال تقريب الانحدار المعمم لل PerdeweBurke و Ernzerhof (GGA-PBE) وتشير الحسابات هيكل الإلكترونية أن هذه المركبات يحمل فجوة في حالة الأقلبات وبشكل واضح الفرو مغناطيسية نصف لامع، مع استثناء من CoRhMnAl و CoRhMnGa، والتي هي الفرو مغناطيسية البسيطة التي هي ما يقرب من نصف المعدنية في الطبيعة. وأما المركبات CoRhMnSi و CoRhMnGe فعزومها المغناطيسية في اتفاق معقول مع القاعدة سلاتر-بولينغ، مما يدل على نصف معدن وارتفاع دور استقطاب السبين لهذه المركبات. في تحولات الضغط، فإن هذه المركبات تخضع لمرحلة انتقالية الهيكلية من المرحلة Y من نوع-Y / I النوع الثاني. لقد حددنا الثوابت المرنة C_{11} ، C_{12} و C_{44} مع الضغط، والتي لم يسبق أن أنشئت تجريبيا أو نظريا.

Résumé

Premier principe de calcul est effectué pour prédire la structure électronique et les propriétés élastiques et magnétiques des alliages Heusler CoRhMnZ (Z = Al, Ga, Ge et Si). Les calculs emploient la linéarisé onde plane plein potentiel augmentée. Les change-corrélations sont traités dans le gradient rapprochement généralisé de PerdeweBurke et Ernzerhof (GGA-PBE). Les calculs de la structure électronique montrent que ces composés présentent une lacune dans la bande des états minoritaires et sont clairement ferromagnétiques semi-métalliques, à l'exception de la CoRhMnAl et CoRhMnGa, qui sont ferromagnétiques simples près de la semi métallique dans la nature. Les composés CoRhMnGe et CoRhMnSi et leurs moments magnétiques sont en accord raisonnable avec la règle Slater-Pauling, qui indique le semi-métallique et haut spin polarisation pour ces composés. Lors des transitions de pression, ces composés subissent une transition de phase structurale de la phase d'Y-type I \rightarrow Y-type II. Nous avons déterminé les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et leur dépendance de pression, qui ne l'ont pas déjà été établie expérimentalement ou théoriquement.

