

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
ACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

ELAHMAR Mohamed Hichem

Spécialité : *Physique*

Option : *Physique des matériaux et ses applications*

Intitulée

*Une étude de premier principe des propriétés structurales, mécaniques,
électroniques et magnétiques d'une nouvelle série des alliages quaternaires
d'Heusler CoFeMnZ avec (Z = Si, As et Sb).*

Soutenue le : 2015

Devant le jury composé de :

Président : Pr BENKHETTOU Noureddine

U.D.L(S.B.A).

Examineurs : MCA RACHED Habib

U.H.B(Chlef)

MCA BENALIA Salaheddine

C.U de Tissemsilt.

MCA BETTAHAR Noureddine

U.I.K de Tiaret.

Directeur de thèse : Pr RACHED Djamel

U.D.L(S.B.A).

Co-Directeur de thèse : Pr SEHIL Mohamed

U.D.L(S.B.A).

Année universitaire : 2015-2016

Remerciements

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au (Laboratoire des Matériaux Magnétiques) dirigé par le *Professeur RACHED Djamel* que je tiens à remercier doublement, tout d'abord pour m'avoir accueilli dans le laboratoire (Laboratoire des Matériaux Magnétiques) de Sidi Bel Abbés.

Je remercie vivement mon encadreur, Professeur RACHED Djamel , à l'université de Sidi Bel Abbés, qui n'a cessé de m'encourager et de me guider tout au long de la réalisation de ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et ma grande estime ?, et un co-encadreur Professeur *SEHIL. Mohamed (à l'université de Sidi Bel Abbés)*.

Je remercie à Monsieur BENKHETTOU Nouredine *Professeur*, à l'université de Sidi Bel Abbés qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury. Je tiens à exprimer également ma gratitude au Mr RACHED Habib (Maître de conférence (A) à Université Hassiba Benbouali Chlef), et Mr BENALIA Salaheddine (Maître de conférence (A) à centre universitaire de tissemsilt), Mr BETTAHAR Nouredine (Maître de conférence (A) à université IBN Khaldoun de Tiaret) d'avoir voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury.

Je suis profondément reconnaissant à ma très chère amie RACHED.Habib MCA, pour ses encouragements, et ses conseils. Je tiens aussi à remercier à Monsieur Professeur RACHED.Djamel ils ont

tous été très dévoués, respectueux, et surtout leurs aides qui ont été précieuses.

Je tiens à remercier très sincèrement tous les membres de laboratoire (Laboratoire des Matériaux Magnétiques), et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Merci ...

.

Dédicaces

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes très chers parents qui m'ont tout donné sans rien attendre en retour et pour m'avoir soutenu et encouragé dans ce tournant de ma vie ,ainsi sans oublier mon très cher amis et frère Rached Habib , merci à eux de me rappeler sans cesse ce qu'est la vraie richesse, à ma sœur Radia et à mes frères : Sidahmed , Abdelhamid , Abdelkarim , Abdelkader , Hamoudda . et ma femme Hayet , mon fils Anes Abdelmoudjib et ma fille kenouz.

Je tiens vivement à exprimer mes dédicaces à mes collègues de la wilaya de Sidi Bel Abbes (Samira , Kada , Amine ,.....) et mes très cher amis Fethi, Fayçel .

Résumé

Français :

Les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques de la série des alliages Heusler CoFeMnZ avec ($Z = \text{Si}, \text{As}, \text{et Sb}$) ont été étudiées théoriquement. L'objectif est de chercher des nouveaux matériaux ferromagnétiques, demi-métalliques stable avec des températures de Curie plus élevées que la température ambiante. La série de CoFeMnZ ($Z = \text{Si}, \text{As et Sb}$) présentent un caractère ferromagnétique demi-métallique avec un moment magnétique élevé dont ladomination du moment magnétique du Mn. A la fin, il à été observé que tous les composés ont des températures de Curie élevées avec des polarisations de spin élevé.

Anglais :

The structural, mechanical, electrical and magnetic series of Heusler alloys with CoFeMnZ ($Z = \text{Si}, \text{As}, \text{and Sb}$) were theoretically investigated. The objective is to look for new ferromagnetic materials, semi-metallic steady with higher Curie temperatures than room temperature. Series CoFeMnZ ($Z = \text{Si}, \text{As and Sb}$) have a half-metallic ferromagnetic character with a high magnetic moment ladomination which the magnetic moment of Mn. At the end, it has been observed that all the compounds have high Curie temperatures with high spin polarization.

العربية:

الخصائص الهيكلية والميكانيكية والكهربائية والمغناطيسية لسلسلة السبائك Heusler CoFeMnZ مع $(Z = \text{Si, As, et Sb})$ وقد درس نظريا. الهدف هو البحث عن المواد المغناطيسية الجديدة، شبه لامع ثابت مع ارتفاع درجات الحرارة كوري من درجة حرارة الغرفة. السلسلة CoFeMnZ $(Z = \text{Si, As et Sb})$ لها طابع المغناطيسية شبه معدني مع لحظة المغناطيسية العالية التي هيمنة العزم المغناطيسي ل Mn في النهاية، فقد لوحظ أن جميع المركبات لديها درجات حرارة كوري عالية مع ارتفاع تدور الاستقطاب.

Table des matières

Introduction Générale	8
Chapitre I : Matériaux magnétiques.....	10
I.1 Matériaux magnétiques pour la spintronique	11
I.1.1 Magnétorésistance Géante.....	11
I.1.2 Magnétorésistance Tunnel.....	12
I.1.3 Systèmes logiques à base d'ondes de spin.....	13
I.2 Les demi-métaux.....	14
I.2.1 Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983).....	14
I.2.2 Quelques exemples de demi-métaux.....	16
I.2.3 Classification des demi-métaux selon Coey (2002).....	17
I.2.4 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin.....	20
I.2.5 Jonctions tunnel magnétiques à base de demi-métaux : état de l'art.....	22
I.3 Les alliages Heusler.....	24
I.3.1 Structure cristalline.....	24
I.3.2 Alliages Heusler sous forme de couches minces.....	25
I.3.3 Les applications.....	28
I.3.4 Composés semi-Heusler.....	29
I.3.5 Composés Heusler.....	30
I.3.6 Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques.....	31
I.4 Conclusion du chapitre.....	33
Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs.....	35
I. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	36
I.1. L'équation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal.....	36
I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	36
II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	37
II.1. Les équations de Kohn et Sham.....	38
II.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	39
II.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	40
II.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	40

II.3. La résolution des équations de Kohn-Sham.....	41
Chapitre II :La méthode FP-LAPW.....	43
I. Introduction.....	44
II. Les types de base des méthodes de premier principes.....	46
II.1.1 La base localisée autour d'un site atomique.....	46
II.1.2 La base délocalisée.....	46
II.1.3 La base mixte.....	47
II.2 Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW.....	47
II.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	48
II.3 Le principe de la méthode LAPW.....	50
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	52
II.5. Le développement en orbitales locales.....	52
II.6. La méthode LAPW+LO.....	53
II.7. La méthode APW+lo.....	54
II.7.1. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	54
II.7.2. Le code WIEN2K.....	55
II.7.2.1. L'initialisation.....	56
II.7.2.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant).....	56
II.7.2.3. La détermination des propriétés.....	57
Chapitre III : Résultats et discussions.....	58
I. Introduction.....	60
II. Structure cristalline.....	60
III. Détail de calcul.....	61
III.1. Etude des Propriétés structurales des composés CoFeMnZ avec Z=(Si, As et Sb)...	62
III.2. Etude des Propriétés Mécaniques des composés CoFeMnZ avec Z= (Si, As et Sb)...	65
III.3. Etude des Propriétés électroniques des composés CoFeMnZ avec Z= (Si, As et Sb)..	70
III.3.1. Densité d'état.....	70
III.3.2. Densité de charge	76
III.4. Etude des Propriétés magnétiques des composés CoFeMnZ avec Z= (Si, As et Sb).....	77
Conclusion.....	78
✓ Les propriétés structurale.....	79
✓ Les propriétés mécaniques.....	79
✓ Les propriétés électroniques et magnétiques.....	80

Référence.....81

Liste des figures

- Figure I.1** Schéma d'un transducteur à ondes de spin.....14
- Figure I.2** Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi- métallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction. Nous verrons dans la partie I.2.3 qu'il existe d'autres types de demi- métaux que celui-ci.....15
- Figure I.3** Densité d'états d'un demi-métal de type I ou II. Les demi-métaux de type II se distinguent de ceux de type I par le fait que la bande d est suffisamment resserrée pour que les électrons soient localisés. Les demi-métaux de type A ont une conduction par les électrons « up » et ceux de type B par les électrons « down »...17
- Figure I.4** Densité d'états d'un demi-métal de type IIIA. Il est de type IIIA car il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin « up » et le spin « down », mais les électrons de spin « down » sont ici localisés ce qui fait que ce sont les électrons « up » qui participent à la conduction.....18
- Figure I.5** Densité d'états d'un demi-métal de type IVA. Le type IV concerne les demi- métaux semi-métalliques. Les électrons de spin « up » sont ici itinérants et ceux de spin « down » sont localisés.....18
- Figure I.6** :deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA. Il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme le comme (GaMn)As. A gauche, les bandes de conduction sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « down ». A droite, les bandes du dopant sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « down».....19
- Figure I.7** :diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %. Les densités d'états sont représentées pour des électrodes ferromagnétiques « classiques », et pour des électrodes demi-métalliques, dans le cas où les deux électrodes ont leurs aimantations soit parallèles soit antiparallèles. Dans le cas parallèle, on observe une résistance faible entre les deux électrodes pour les deux

types de matériaux, « classiques » ou demi-métalliques. Cependant, dans le cas antiparallèle, la résistance devient élevée dans le cas du ferromagnétique « classique » alors qu'elle devient infinie (en théorie) dans le cas du demi-métal. La magnétorésistance est donc infinie en théorie dans le cas des électrodes demi-métalliques.....	21
Figure 1.8 : Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite).....	24
Figure I.9 : Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Full-Heusler. La phase L2i est à droite, la phase B2 est au centre et la phase A2 est à droite.....	26
Figure I.10 : Schéma représentant la croissance d'un alliage Full-Heusler sur du MgO (à gauche) et sur du Cr (à droite).....	29
Figure I.12 : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.....	33
Figure II.1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.....	42
Figure II.2 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.....	45
Figure II.3 : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.....	48
Figure II.4 : Potentiel «Muffin-Tin».....	48
Figure II.5 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.....	55
Figure II.6 : L'organigramme du code Wien2k.....	58
Figure III.1 : Les différentes structures cristallines des alliages quaternaires Full-Heusler « QF-H ».....	60
Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CoFeMnSi.....	63

Figure III.3 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CoFeMnAs.....**63**

Figure III.4 :La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CoFeMnSb.....**64**

Figure III.5: Les densités d'état total et partiel (TDOS, PDOS) pour le composé CoFeMnSi**72**

Figure III.6: Les densités d'état total et partiel (TDOS, PDOS) pour le composé CoFeMnAs**73**

Figure III.7: Les densités d'état total et partiel (TDOS, PDOS) pour le composé CoFeMnSb**74**

Figure III.8: La distribution de la densité de charge dans le plan (110) pour le composé CoFeMnSi**75**

Figure III.9: La distribution de la densité de charge dans le plan (110) pour le composé CoFeMnAs**76**

Figure III.10: La distribution de la densité de charge dans le plan (110) pour le composé CoFeMnSb.....**76**

Liste des tableaux

Tableau I.1 : quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie. La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée. Certains demi-métaux (type I et II, cf. I.2.3) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. * : résultats non concluants.....**16**

Tableau III.1: Les propriétés structurales calculées pour les composés CoFeMnZ (Z=Si, As et Sb) dans les trois différentes phases possibles. (Paramètre de maille à l'équilibre $a(\text{Å})$, le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et sa dérivée B'_0 ainsi que l'énergie d'équilibre).....**65**

Tableau III.2: Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} (GPa) et des modules élastiques des polycristallins (module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), rapport de poisson ν et coefficient d'anisotropie) pour les composés CoFeMnZ (Z=Si, As et Sb).....**67**

Tableau III.3: Les valeurs calculés de ν_x , ν_l , ν_m et θ_D pour les composés CoFeMnZ (Z=Si, As et Sb) compounds.....**70**

Tableau IV: les moments magnétique total, interstitiel et local, le calcul de spin-polarisation (P) et la température de Curie (TC).....**77**

Introduction Général

Depuis la seconde guerre mondiale, dans le domaine de matériaux magnétiques pour les hyperfréquences, les matériaux les plus utilisés sont les ferrites magnétiques, et en particulier les ferrites grenats. Ces matériaux, qui sont des oxydes à base de fer, se caractérisent par des facteurs d'amortissement magnétiques très faibles ($a \sim 10^{-4}$), ce qui les rendent particulièrement bien adaptés pour les applications nécessitant des faibles pertes magnétiques. Or, la constante miniaturisation des composants dans les technologies actuelles, amène un certain nombre de problèmes lorsqu'il s'agit de l'intégration des ferrites dans des composants. En effet, les procédés de fabrication de ces oxydes magnétiques nécessitent des températures de dépôt élevées et cela peut endommager d'autres composants lors d'une intégration monolithique.

Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques.

Des matériaux ferromagnétiques sous forme de couches minces se présentent comme une solution pour remplacer les ferrites dans les composants RF. Cependant, les facteurs d'amortissement dans ces matériaux sont généralement élevés ($a \sim 10^{-2}$). Parmi les matériaux ferromagnétiques, une famille d'alliages ternaires appelés alliages de Heusler sont des bons candidats pour des applications hyperfréquences. D'une part, des calculs ab initio ont montré qu'il est possible d'atteindre des valeurs d'amortissement magnétique aussi faibles que 10^{-4} . D'autre part, ces alliages possèdent des aimantations et des températures de Curie élevées, ce qui leur confère une réponse élevée lors d'une interaction avec une onde hyperfréquence ainsi qu'une bonne stabilité thermique.

Les matériaux demi-métalliques ($P=1$) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

Chapitre I : Matériaux magnétiques

I.1 Matériaux magnétiques pour la spintronique :

Ces dernières années, la spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information. Bien que cette thèse se focalise principalement sur l'étude de matériaux magnétiques pour les hyperfréquences, nous avons décidé de présenter cette section en raison de l'importance de la spintronique dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques.

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concerne la MagnétoRésistance Tunnel (TMR pour Tunneling MagnetoResistance), découverte par Jullière en 1975 [1], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson and Silsbee en 1985 [2], et notamment, la MagnétoRésistance Géante (GMR pour Giant MagnetoResistance) découvert par Fert. et al. en 1988 [3], et Grünber et al. en 1989 [4].

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes d, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spin up et pour les spin down sont différentes. On parle alors de spin majoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau

ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spin up et des spin down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériaux ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de MagnétoRésistance Géante (GMR) et de MagnétoRésistance Tunnel (TMR).

I.1.1 MagnétoRésistance Géante :

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

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

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

Un dispositif qui met à profit le phénomène de GMR, et qui est grandement utilisé dans les têtes de lecture des disques durs, est la vanne de spin. Une vanne de spin est typiquement formée par un empilement Ferro/Métal/Ferro où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes. L'une des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée "douce". Généralement, des matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB. La deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités. Cette couche est appelée "dure". D'une manière générale, des matériaux ferromagnétiques avec des coercitifs plus élevés que ceux de la couche douce sont utilisés, mais la différence de coercitif peut aussi être obtenue par "durcissement" à l'aide d'un couplage ferro-antiferro, permettant de décaler le cycle d'hystérésis des couches ferromagnétiques.

I.1.2 Magnétorésistance Tunnel :

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

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction). Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparés par une barrière diélectrique, typiquement du MgO ou du Al₂O₃. Bien que les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [1], ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera et al. sur des empilements Co/Al₂O₃/CoFe [5], que la TMR a connu un regain d'intérêt.

Depuis les années 2000, de nombreuses équipes se sont concentrées sur l'étude de la TMR avec différents types de matériaux ferromagnétiques. En 2004, Parkin et al. [6], et Yuasa et al. [7] ont observé une TMR de 200%, à température ambiante, pour un empilement Fe/MgO/Fe. Puis en 2009, Ikeda et al. [8], ont observé une TMR de 600%, à température ambiante, dans un empilement FeCoB/MgO/FeCoB.

Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre (matériaux demi-métalliques), la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100%. Les matériaux qui ont été prédits comme étant demi-métalliques les plus connus sont le Fe₃O₄, le CrO₂ ou les alliages Heusler. Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Même si des TMR élevées ont été observées dans des MTJ avec des électrodes d'alliage Heusler (330% à température ambiante [9]), les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

I.1.3 Systèmes logiques à base d'ondes de spin :

Toujours dans le besoin de miniaturisation des technologies actuelles, plusieurs groupes s'intéressent à remplacer des systèmes logiques, principalement à base de silicium, par de dispositifs logiques à base de matériaux magnétiques. Un dispositif à ondes de spin 1 contrôlable a été proposé par Kostylev et al. [10]. Le principe est basé sur un transducteur à ondes de spin, c'est-à-dire, deux lignes de transmission (une entrée et une sortie) couplées par la propagation d'ondes de spin sur un matériau magnétique (figure I.1).

Un autre exemple de systèmes basés sur la propagation d'ondes de spin sont les cristaux magnoniques. Ces derniers sont des métamatériaux magnétiques dont les propriétés magnétiques (aimantation, susceptibilité) varient dans l'espace de façon périodique ces types de systèmes sont généralement obtenus par des réseaux ordonnés de nanoaimants [11], ou alors par des réseaux ordonnés de trous dans une couche magnétique [12]. Les ondes de spin se propageant dans une telle structure voient leur relation de dispersion modifiée et cette modification dépendra de la périodicité du réseau. Des bandes de fréquence interdites apparaissent [13], et seules les ondes de spins de fréquence et vecteur d'onde déterminées peuvent se propager dans le milieu. Cette sélectivité en fréquence pourrait être mise à profit dans des systèmes logiques.

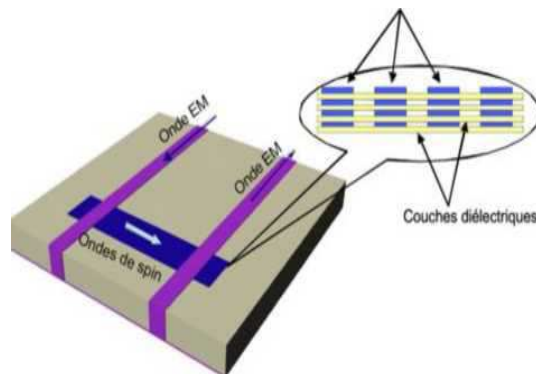


Figure I.1 — Schéma d'un transducteur à ondes de spin

I.2 Les demi-métaux :

I.2.1 Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983) :

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. 1983). Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I.2). Nous verrons dans la partie I.2.3 que cette définition ainsi que le schéma C de la Figure I.2 sont incomplets car ils ne correspondent qu'à un type particulier de demi-métal. Les autres types de demi-métaux seront présentés plus loin.

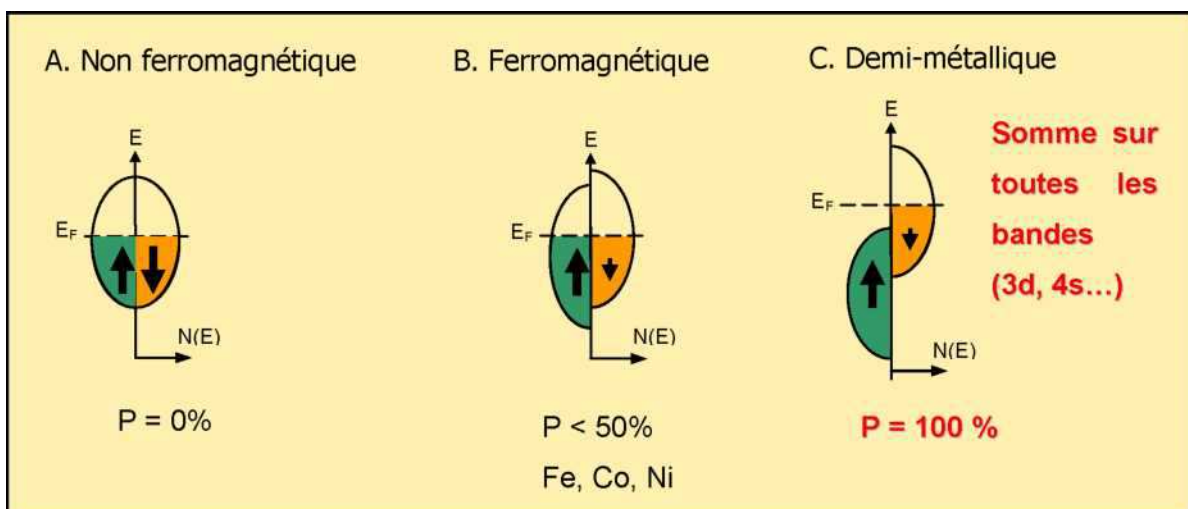


Figure I.2 : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction. Nous verrons dans la partie I.2.3 qu'il existe d'autres types de demi- métaux que celui-ci.

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

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

I.2.2 Quelques exemples de demi-métaux :

Structure	Matériau	P à 5 K	M_S ($\mu_B/u.f.$)	TC (K)	Références pour la polarisation
Rutile AO_2	CrO_2	96%	2	390	(Ji, Strijkers et al. 2001)
Spinnelle AB_2O_4	Fe_3O_4	*	4	840	(Hu et Suzuki 2002)
Heuslers A_2MnB	Co_2MnSi	89%	5	985	(Sakuraba, Nakata et al. 2005)
Demi-Heuslers $AMnB$	$NiMnSb$	*	4	730	(Soulen, Byers et al. 1998)
Manganites $ABMnO_3$	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	95%		340	(Bowen, Bibes et al. 2003)
SC magnétiques dilués	$(Ga,Mn)As$	85%		110	(Braden, Parker et al. 2003)
Double pérovskite	Sr_2FeMoO_6	85%	4	415	(Bibes, Bouzeshouane et al. 2003)

Tableau I.1 : quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie.

On peut remarquer tout d'abord que les matériaux du Tableau I.1 ne paraissent pas avoir grand-chose en commun au niveau de leur structure cristallographique, alors qu'ils sont

tous demi-métalliques. Nous verrons plus loin que les mécanismes à l'origine de leur demi-métallicité sont multiples. De plus, les demi-métaux dont on a pu mesurer une polarisation proche de 100 % sont peu nombreux. Cela est dû, d'une part à des difficultés expérimentales de synthèse des matériaux, et d'autre part à des difficultés de mesure de la polarisation. Beaucoup de demi-métaux (type I et II, cf. la partie suivante) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. Cela se comprend assez facilement en regardant le schéma précédent. En effet, $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ est entier. Or, dans l'exemple de la Figure I.2, n_{\uparrow} est entier car tous les états sont occupés, donc n_{\downarrow} est aussi entier. L'aimantation, qui se calcule par la formule $M_B = (n_{\uparrow} \mu_B - n_{\downarrow} \mu_B) / \mu_B$, est donc bien égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Enfin, on remarque que certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications. En effet, la perte de l'ordre ferromagnétique s'accompagne d'une décroissance de la polarisation (Choy, Chien et al. 1999). Certains demi-métaux, comme la magnétite, offrent des températures de Curie très élevées, mais posent des problèmes d'élaboration sous forme de couches minces, par exemple à cause de phases parasites.

Classification des demi-métaux selon Coey (2002)

Nous présentons ici la classification des demi-métaux proposée par Coey et Venkatesan (Coey et Venkatesan 2002) [106]. Ils distinguent cinq types de demi-métaux, et pour chaque type, une famille A correspondant à une conduction par les électrons « up » et une famille B correspondant à une conduction par les électrons « down ».

Type I : dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène fait se déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s.

Le type IA n'a que des électrons « up » au niveau de Fermi, comme CrO_2 et NiMnSb , et le type IB, des électrons « down », comme $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

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

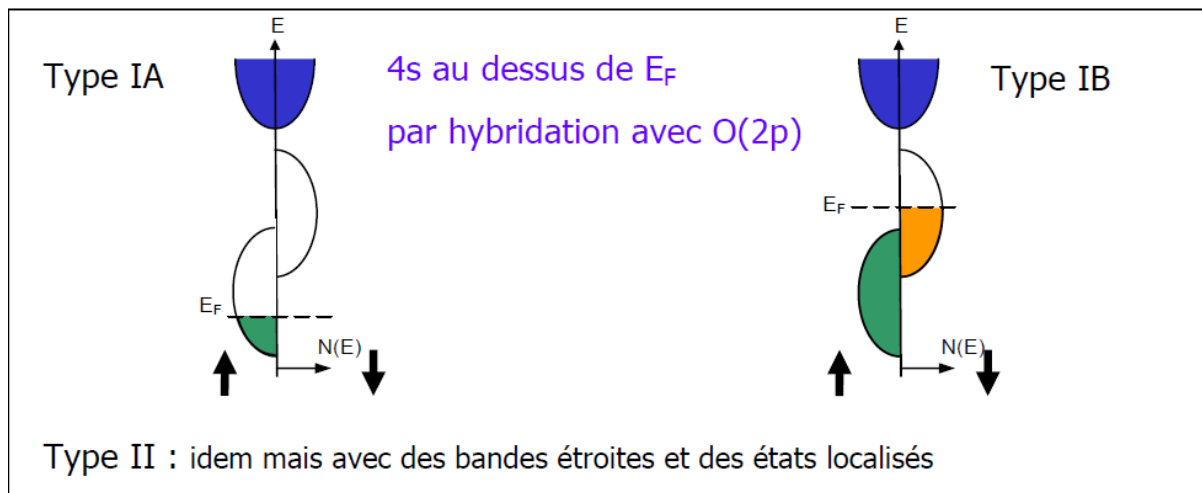


Figure 1.3 : densité d'états d'un demi-métal de type I ou II. Les demi-métaux de type II se distinguent de ceux de type I par le fait que la bande d est suffisamment resserrée pour que les électrons soient localisés. Les demi-métaux de type A ont une conduction par les électrons « up » et ceux de type B par les électrons « down ».

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

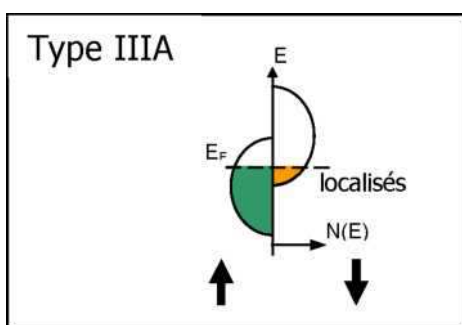


Figure 1.4 : densité d'états d'un demi-métal de type IIIA. Il est de type IIIA car il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin « up » et le spin « down », mais les électrons de spin « down » sont ici localisés ce qui fait que ce sont les électrons « up » qui participent à la conduction.

Type IV : il concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « down » et les trous de spin « up ».

$Tl_2Mn_2O_7$ est de type **IVB**, il s'agit pour l'instant du seul semi-métal ferromagnétique connu. Un semi-métal, comme le bismuth ou le graphite, est généralement non magnétique et possède un nombre faible et égal d'électrons et de trous du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

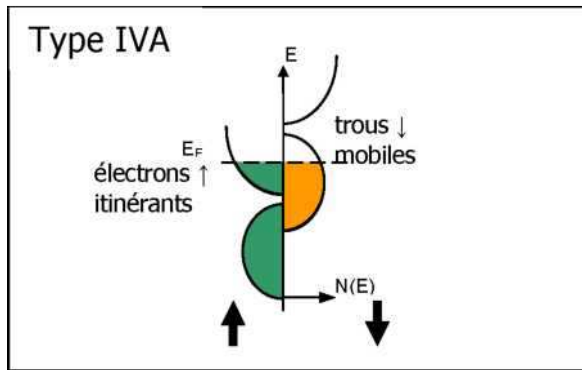


Figure 1.5 : densité d'états d'un demi-métal de type IVA. Le type IV concerne les demi-métaux semi-métalliques. Les électrons de spin « up » sont ici itinérants et ceux de spin « down » sont localisés.

Type V : il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme (GaMn)As, pour lequel les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui crée par exemple des trous de spin « down ». EuO et GaNMn sont de type VA et SnO_2Fe de type VB. Un semi-conducteur magnétique peut être un demi-métal si l'une de ces trois conditions est réunie : les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.

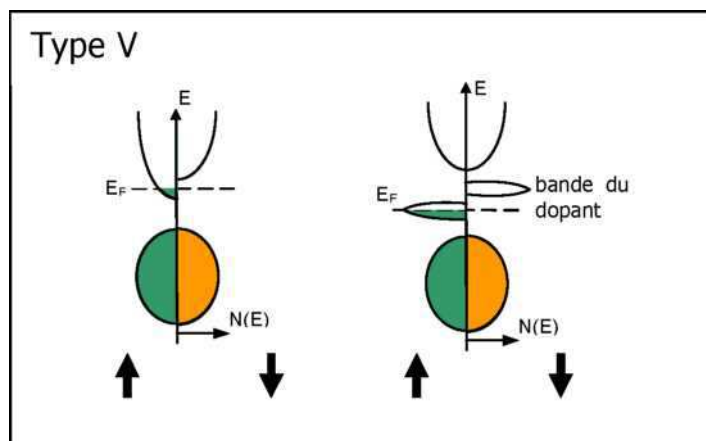


Figure 1.6 : deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA. Il concerne les semiconducteurs magnétiques, comme le comme (GaMn)As. A gauche, les bandes de conduction sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « down ». A droite, les bandes du dopant sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « down ».

En conclusion, il faut retenir qu'un demi-métal peut très bien avoir des états au niveau de Fermi pour les deux directions de spin, mais que dans ce cas les électrons d'une des deux directions de spin doivent être localisés.

Un demi-métal n'a donc pas une densité d'états demi-métallique comme celle donnée dans la Figure I.2.C, c'est-à-dire caractérisée par un gap au niveau de Fermi pour l'une des directions de spin. Un demi-métal n'a pas non plus forcément une conduction de type métallique, elle peut être aussi de type semi-conducteur, ou non métallique (hopping).

I.2.4 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin :

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

Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin (Tisuan 2000) [107]. La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la

conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la Figure I.7 : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (Figure I.7A), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (Figure 1.7B), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

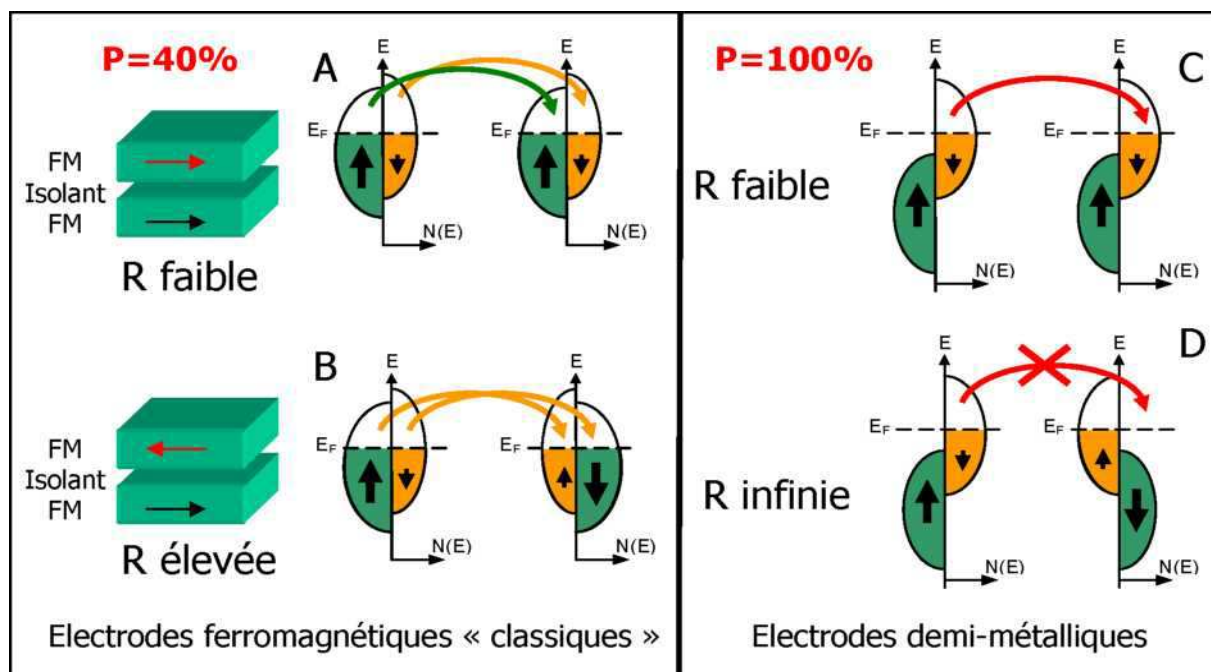


Figure I.7 : diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %. Les densités d'états

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

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métalliques, et en configuration parallèle (Figure I.7C), il existe un canal de spin permettant le passage des électrons. La résistance est donc faible. Par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (Figure I.7D), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée.

La résistance est alors infinie en théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en théorie à une magnétorésistance tunnel infinie (le paragraphe I.2.5 montrera que cela est loin d'être le cas en pratique).

Le modèle de Jullière montre que l'amplitude de la magnétorésistance tunnel est liée à la polarisation en spin des électrodes. Or les éléments magnétiques utilisés jusqu'à présent, comme le Ni, Co, Fe et CoFe, présentent des polarisations qui ne dépassent pas les 50 %.

Une solution pour avoir une polarisation plus importante et par conséquent une magnétorésistance élevée est d'utiliser des oxydes ferromagnétiques à caractère demi-métallique, pour lesquels le niveau de Fermi passe au cœur d'une bande d'énergie dans l'une des directions de spin et passe par un gap d'énergie dans l'autre direction. Il n'y a alors qu'une seule population de spin au niveau de Fermi, donnant ainsi une polarisation de 100 %. La recherche s'est d'abord orientée vers des manganites du type $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba). Les jonctions à base de ces manganites présentent une très forte magnétorésistance à basse température (Bowen, Bibes et al. 2003) [108], mais l'inconvénient majeur est que cette magnétorésistance décroît rapidement lorsque la température augmente, devenant déjà négligeable en dessous de la température de Curie (360 K). Sachant que la température de fonctionnement des dispositifs électroniques peut atteindre 150 à 180 °C, cette décroissance empêche toute application, même à température ambiante.

L'oxyde $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est un demi-métal dont la température de Curie est relativement élevée,

415 K, ce qui laisse entrevoir des applications possibles à température ambiante. L'objectif ultime du projet est d'obtenir une jonction tunnel magnétique à partir de couches de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, et avec une magnétorésistance tunnel élevée à température ambiante.

I.2.5 Jonctions tunnel magnétiques à base de demi-métaux : état de l'art

Plusieurs dispositifs à base de demi-métaux ont été réalisés depuis une dizaine d'années. Les premières jonctions tunnel magnétiques à base de manganite demi-métallique ont été réalisées par Lu, Li et al. (Lu, Li et al. 1996) [109] en utilisant des manganites ferromagnétique $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) séparées par une barrière isolante de SrTiO_3 . Ces jonctions du type LSMO / SrTiO_3 / LSMO ont permis d'obtenir une magnétorésistance tunnel de 85 % à 5 K.

Bowen, Bibes et al. ont amélioré les résultats en 2003 de manière significative puisqu'ils ont obtenu une magnétorésistance de 1900 % (Bowen, Bibes et al. 2003). La polarisation en spin du LSMO est évaluée à 95 %, mais la magnétorésistance tunnel disparaît à 150 K et est donc inexistante à température ambiante. Une électrode de LSMO a été remplacée par du Co (De Teresa, Barthelemy et al. 1999) [110]. Ces résultats ont permis de montrer que la polarisation en spin d'une électrode dépend de la nature de l'isolant et de l'interface. En effet, les auteurs obtiennent une polarisation du Co positive lorsque l'isolant est Al_2O_3 , (magnétorésistance de 10 % à 40 K) mais négative lorsque l'isolant est SrTiO_3 (magnétorésistance de -30% à 40 K). Un autre dispositif à base de manganite a été étudié par Jo, Mathur et al. (Jo, Mathur et al. 2000) [111]. Ils ont obtenu une polarisation en spin du $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ de 86 % à 77 K sur des jonctions $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ / NdGaO_3 / $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Des oxydes de structure spinelle ont aussi été envisagés, soit comme électrodes dans le système Fe_3O_4 / MgO / Fe_3O_4 (Li, Gupta et al. 1998) [112], soit comme électrode et comme barrière dans le système Fe_3O_4 / CoCr_2O_4 / LSMO (Hu et Suzuki 2002) [113]. Dans ces systèmes, une faible magnétorésistance tunnel a été observée à température ambiante. Une magnétorésistance de -25 % à 50 K a été obtenue avec des jonctions tunnel du type Fe_3O_4 / CoCr_2O_4 / LSMO. La polarisation de Fe_3O_4 a été évaluée à -39 % à 50 K, ce qui est assez loin de ce que l'on peut attendre d'un demi-métal.

Des alliages d'Heusler ont également été intégrés dans des jonctions tunnel magnétiques. On peut citer Co_2MnSi qui a été intégré dans une jonction Co_2MnSi / Al-O / $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$. Une magnétorésistance de 159 % à 2 K est obtenue, et la polarisation en spin de Co_2MnSi est évaluée à 89 % à 2 K (Sakuraba, Nakata et al. 2005) [114]. La magnétorésistance à

température ambiante est de 70 %.

Enfin, des oxydes de structure double pérovskite ont été envisagés. Ainsi, des jonctions tunnel du type $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3/\text{Co}$ ont été réalisées par nano indentation (Bibes, Bouzehouane et al. 2003) [115].

Toutes ces études ont permis de montrer qu'il est possible de réaliser des couches minces avec une polarisation en spin proche de 100 %. Cependant, la magnétorésistance tunnel devient presque nulle à température ambiante, ce qui pose un problème pour les applications. La magnétorésistance tunnel décroît bien plus vite que l'aimantation de la couche, peut être à cause de phénomènes de perte d'aimantation aux interfaces (Pierce, Celotta et al. 1982) [116]; (Moodera, Nowak et al. 1998) [117]. Il est donc nécessaire de choisir des demi-métaux avec une température de Curie bien supérieure à la température ambiante, comme c'est le cas du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ou du Fe_3O_4 . Mais l'on voit que même avec de tels matériaux, il est difficile d'obtenir de la magnétorésistance tunnel à température ambiante, sans doute parce que la croissance de ces matériaux n'est pas bien contrôlée et que les propriétés des dépôts sont bien éloignées de celles du matériau massif. On peut également supposer que la température de Curie au niveau de l'interface est inférieure à celle du massif.

I.3 Les alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique. Il ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903, en étudiant l'alliage Cu_2MnSb . La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [14].

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

I.3.1 Structure cristalline

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des *Full-Heuslers*. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semiconducteur ou Al. La deuxième famille est la famille des *Half-Heuslers*.

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ .

La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une

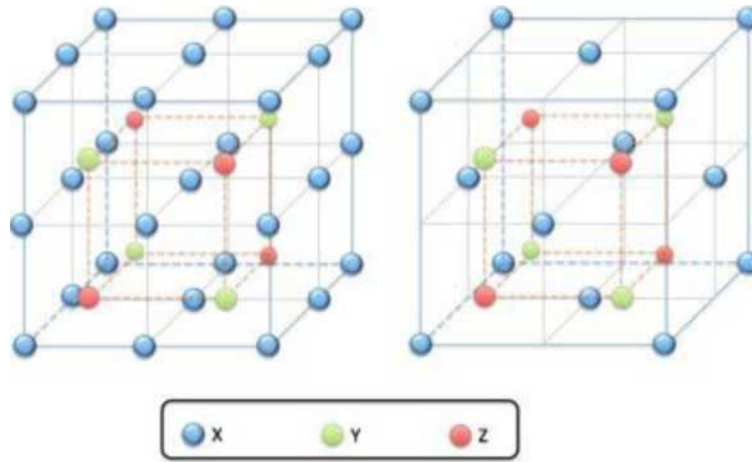


Figure 1.8 — Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite).

d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half-Heusler sont présentées sur la figure I.8. Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous trois phases cristallographiques différentes. La première phase, est la phase $L2_1$ où tous les atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase, est la phase $B2$ où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. Finalement, la troisième phase, est la phase $A2$ où tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes. Les trois phases sont représentées sur la figure 1.9. L'ordre cristallographique peut modifier significativement les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation ou la température de Curie.

I.3.2 Alliages Heusler sous forme de couches minces :

Le besoin de miniaturisation privilégie l'utilisation des matériaux sous-forme de couches

minces. Il a été mentionné que les propriétés ferromagnétiques des Heuslers sont étroitement liés à la structure cristalline de ces matériaux. Il est donc nécessaire de s'intéresser à la croissance épitaxiale lorsqu'il est question de les utiliser sous forme de couches minces. L'épitaxie est un dépôt qui consiste à faire croître, sur un matériau cristallin appelé substrat, un deuxième matériau cristallin. L'arrangement des atomes de l'élément déposé dépend de la structure cristalline du substrat. Si le substrat et l'élément déposé sont les mêmes, on parle d'homoépitaxie et si les deux espèces sont différentes,

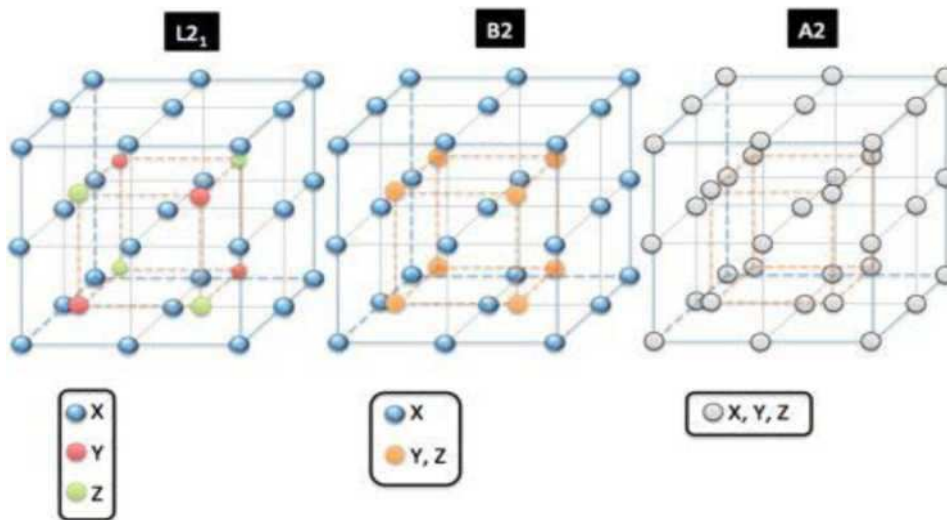


Figure I.9 — Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Full-Heusler. La phase $L2_1$ est à gauche, la phase $B2$ est au centre et la phase $A2$ est à droite

on parle alors d'hétéroépitaxie. Dans la croissance épitaxiale, il est important que les paramètres de maille du substrat et de l'élément à déposer soient le plus proche possible. De plus, il est nécessaire que la rugosité de surface du substrat soit la plus faible possible et que les conditions de pression et température soit optimales afin que les adatoms du matériau à déposer puissent avoir l'énergie et le temps nécessaire pour qu'ils s'arrangent dans les sites cristallins adéquats.

Le désaccord de paramètre de maille $m_{h/s}$ d'un matériau h déposé sur un matériau s est défini comme suit :

$$m_{h/s} = \frac{a_h - a_s}{a_s} \quad (I.2)$$

où a_h et a_s sont les paramètres de maille de l'élément à déposer et de celui du substrat

respectivement. Plus la valeur de $m_{H/S}$ est faible, plus aisée sera la croissance du matériau sur le substrat.

Dans la croissance épitaxiale, il existe deux types de régimes différents. Près de l'interface, la maille cristalline se déforme afin de s'accorder à la maille du substrat. Ce régime est appelé pseudomorphe. Dans un stade plus avancé du dépôt, l'énergie emmagasinée par la déformation devient trop importante et la maille se relaxe en créant des dislocations. Le matériau retrouve ainsi sa maille d'origine. Ce régime est appelé *relaxé*. Le paramètre de maille des alliages Heusler varie en fonction des éléments qui les composent.

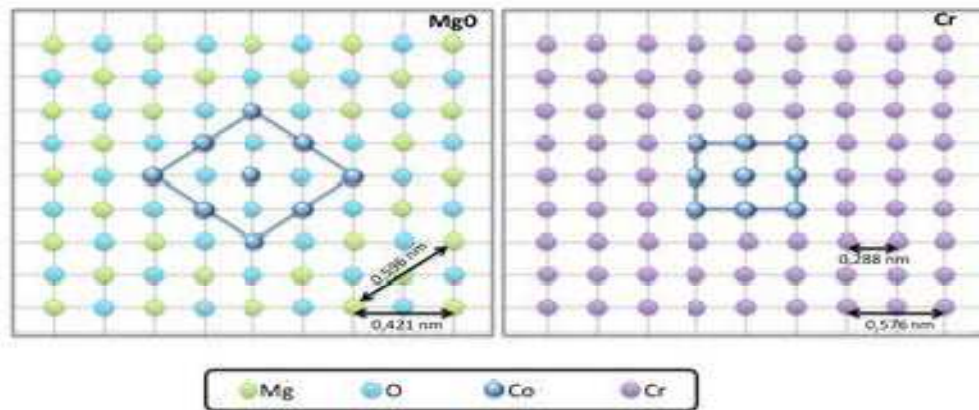


Figure 1.10 — Schéma représentant la croissance d'un alliage Full-Heusler sur du MgO (à gauche) et sur du Cr (à droite).

Quelques exemples de mailles de Full-Heuslers massifs peuvent être trouvés en [15, 16], comme le paramètre de maille du Co_2MnSi de 0,565 nm et celui du Co_2FeAl de 0,573 nm. Le choix des substrats s'effectue de telle façon que la valeur de m soit la plus faible possible. Un substrat qui est très populaire pour déposer des alliages Heusler est le MgO.

Ce matériau possède une maille cubique de type NaCl ($a_{\text{MgO}} = 0,421\text{nm}$) et il est beaucoup utilisé dans les technologies de MTJ. Le paramètre de maille d'un Heusler comme le Co_2FeAl est proche de la diagonale d'une face de la maille du MgO ($y/2a_{\text{MgO}} = 0,596$). Ainsi, le Co_2FeAl se dépose avec une rotation de 45° par rapport à l'orientation du MgO (exemple de gauche de la figure 1.8), avec un désaccord de $m = -3,8\%$. Le Co_2MnSi croît de la même façon sur du MgO est son désaccord de paramètre de maille est de $m = -5,1\%$.

Une technique souvent employée afin d'améliorer la croissance cristalline en diminuant le désaccord de paramètre de maille, consiste à utiliser une couche tampon (ou buffer). Une couche tampon doit posséder un paramètre de maille intermédiaire entre ceux du substrat et

du matériau à déposer. Ainsi, les contraintes et les déformations dans le système déposé sont amoindries. Le Cr, dont la maille cristalline est de type cubique centrée, est une couche tampon très utilisée dans la croissance des couches Heusler. En effet, son paramètre de maille est particulièrement proche de celui de la plupart des alliages de Heusler (en réalité, c'est deux fois la maille cristalline $2a_{Cr} = 0,576$ nm). D'autres couches tampons qui peuvent être utilisées sont le V, le Pd ou le Pt.

I.3.3 Les applications :

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et al. en 1983, pour les Half-Heuslers [17]. Plus tard, en 2002, Galanakis et al. [18][19] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl [9], et Ishikawa et al. une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO [20]. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages.

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de sites vacants, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K [21]. A différence d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heusler possèdent

un facteur d'amortissement magnétique faible. En effet, Liu et al. [22], ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage Co_2MnSi est de $0,6 \times 10^{-4}$. Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau, ainsi, ces alliages pourraient remplacer le YIG dans les dispositifs hyperfréquences actuels. Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage Co_2FeAl , avec une valeur de 1×10^{-3} [23], et l'alliage Co_2MnSi avec une valeur de 3×10^{-3} [24]. Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages Heusler sont loin des prédictions théoriques. Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée *mémoire à forme magnétique*, a beaucoup été étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champ relativement faible. en 2010, Trudel et al. [25] ont effectué un article compilant la plupart des travaux concernant les alliages Full-Heusler à base de Co. Nous invitons tout lecteur intéressé pour ces alliages à regarder ce travail.

I.3.4 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.11. 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 [26].

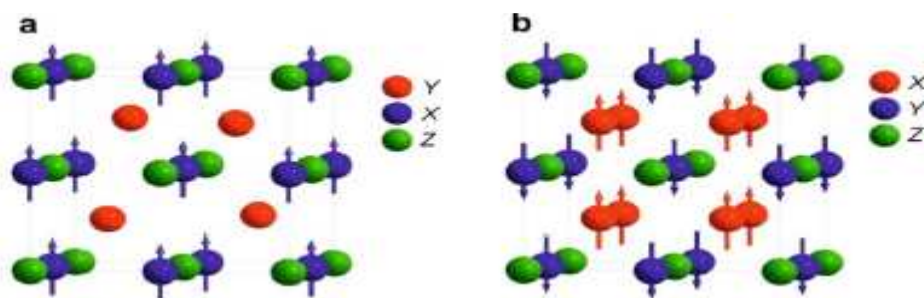


Figure I.11 : (a) Composés semi-Heusler XYZ qui montrent un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) composés Heusler X₂YZ qui ont deux sous-réseaux magnétiques pouvant se coupler ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement.

I.3.5 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.11). 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 [28].

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 Mn₂MnZ, avec Z étant un élément du troisième groupe principal de la classification périodique. Wurmehl et al. étaient les premiers à concevoir le matériau Mn₂MnGa (ou simplement Mn₃Ga). Ceci a conduit à un matériau ferrimagnétique semi-métallique totalement compensé avec la structure Heusler L21 dont Mn³⁺ occupe la position octaédrique (règle Kübler) [28]. Les deux moments magnétiques des atomes de manganèse sur des positions tétraédriques annulent le moment de Mn³⁺ donnant une aimantation de valeur zéro. La synthèse de Mn₃Ga a toutefois révélé que ce composé ne cristallise pas dans la structure de Heusler ordonnée, mais dans une autre structure quadratique déformée de

prototype [29, 30]. Les calculs *ab initio* pour cette structure cristalline déformée montrent que le Mn₃Ga est ferrimagnétiquement ordonné de moment magnétique total d'environ 1.7 μ 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 Mn₃Ga 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 Mn₂YZ 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 $Z(O) \geq Mn$. Cependant, une structure en spirale magnétique incommensurable avec aimantation zéro a été observée pour le composé Mn₃Si [31, 32].

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 [33] et une interaction d'échange avec les atomes de Mn sur les positions X₂, 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.3.6 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 [34] et A. Fert [35] 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.12 un exemple d'un tel système Fe-Cr-Fe multicouche est présenté [35]. 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 [35].

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 [36]. 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-in-plane).

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.12) [37].

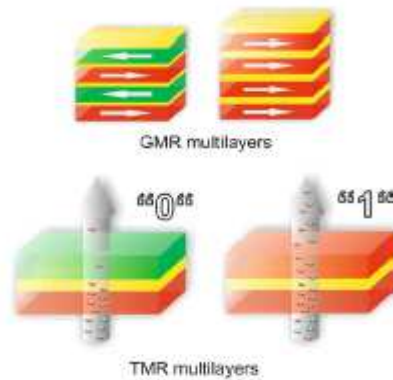


Figure I.12 : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.

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) [27, 38-43], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [44-48], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [49].

I.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel la thèse s'inscrit. Les alliages de Heusler présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles, comme une forte aimantation, une température de Curie élevée et un

faible amortissement magnétique. Cependant, une difficulté liée à l'utilisation des alliages de Heusler sous forme de couches minces provient de la nécessité qu'il soient épitaxés et ordonnés (phase $L2_1$) afin qu'ils présentent des propriétés ferromagnétiques convenables (aimantation à saturation élevée, faible facteur d'amortissement magnétique . . .).

Malgré des nombreux travaux sur ces alliages, beaucoup de mécanismes restent mal compris, comme montré par les écarts entre prédictions théoriques et résultats expérimentaux. Cela justifie le fait que, plus de cent ans après sa découverte, le nombre de travaux sur ces alliages ne cessent de s'agrandir.

Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs

I. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1. L'équation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

où E est l'énergie totale du système, ψ sa fonction d'onde (fonction propre), et \hat{H} son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_T = T_n + T_e + T_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

T_n : l'énergie cinétique des noyaux

T_e : l'énergie cinétique des électrons

T_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

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

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

La résolution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qui ne peut être résolue directement. Afin de trouver des états propres acceptables, des approximations ont été appliquées, parmi-elles l'approximation de Born-Oppenheimer [52].

I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon, Born et Oppenheimer, le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle

noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

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

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[53] et Kohn et Sham[54]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans son état fondamental sont en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ au lieu de la fonction d'onde.

II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn[53] et Kohn et Sham[54].

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

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.4})$$

Il est montré aussi que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.5})$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.6})$$

où:

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{II.7})$$

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

II.1. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham[54] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.8})$$

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N. \quad (\text{II.9})$$

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

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.10})$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.11})$$

Les équations de type (II.9) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{\text{eff}}(r)$ est obtenu pour lequel l'équation (II.8) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

II.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin.

Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

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

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

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

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

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

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA a été étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}(r)$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(r) + \varepsilon_c(r) \quad (\text{II.14})$$

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

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [55], Cerperley et Alder [56], Perdew et Zunger [57], Hedin et Lundqvist [58] et Perdew et Wang [59].

II.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

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

généralisé (GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.15})$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Il existe plusieurs paramétrisations utilisées pour la GGA. Parmi elles celles de Perdew *et al.* [51, 60], Perdew et Wang [61] et Perdew [62].

II.3. La résolution des équations de Kohn-Sham

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

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \varphi_i(k, r) \quad (\text{II.16})$$

Où les $\varphi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

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

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.17})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est déterminée avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.11).

Si la convergence n'est pas atteinte, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.18})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

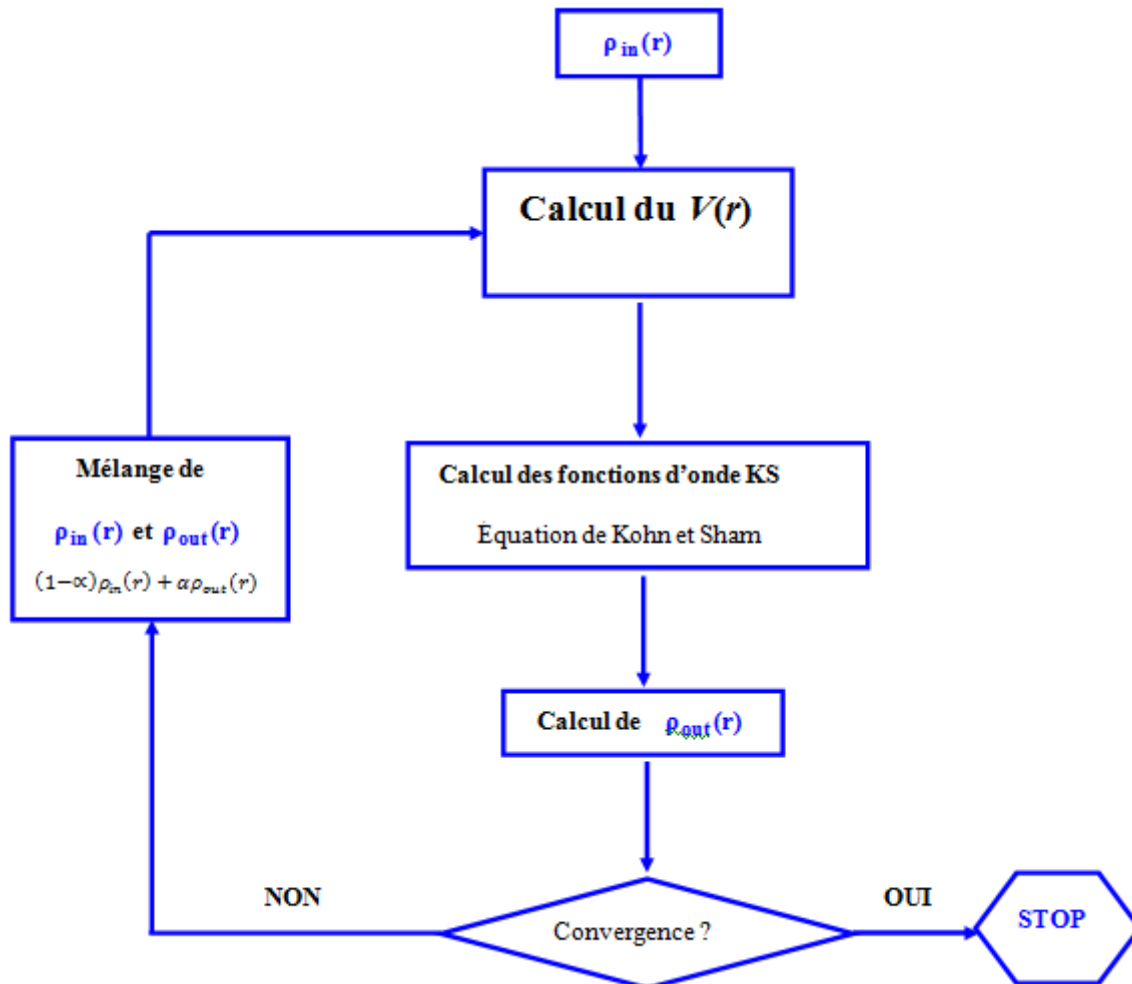


Figure. II.1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

La méthode FP-LAPW

I. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure de bande, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils requièrent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes de premier principe pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Le point commun des méthodes de calculs de structures électroniques est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. La figure II.2 donne un aperçu des différents traitements envisageables [63].

Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme de l'énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est primordiale, du fait qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De façon générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont la méthode LMTO, la méthode FP-LAPW et la méthode du pseudo potentiel à base d'ondes planes (PPPW).

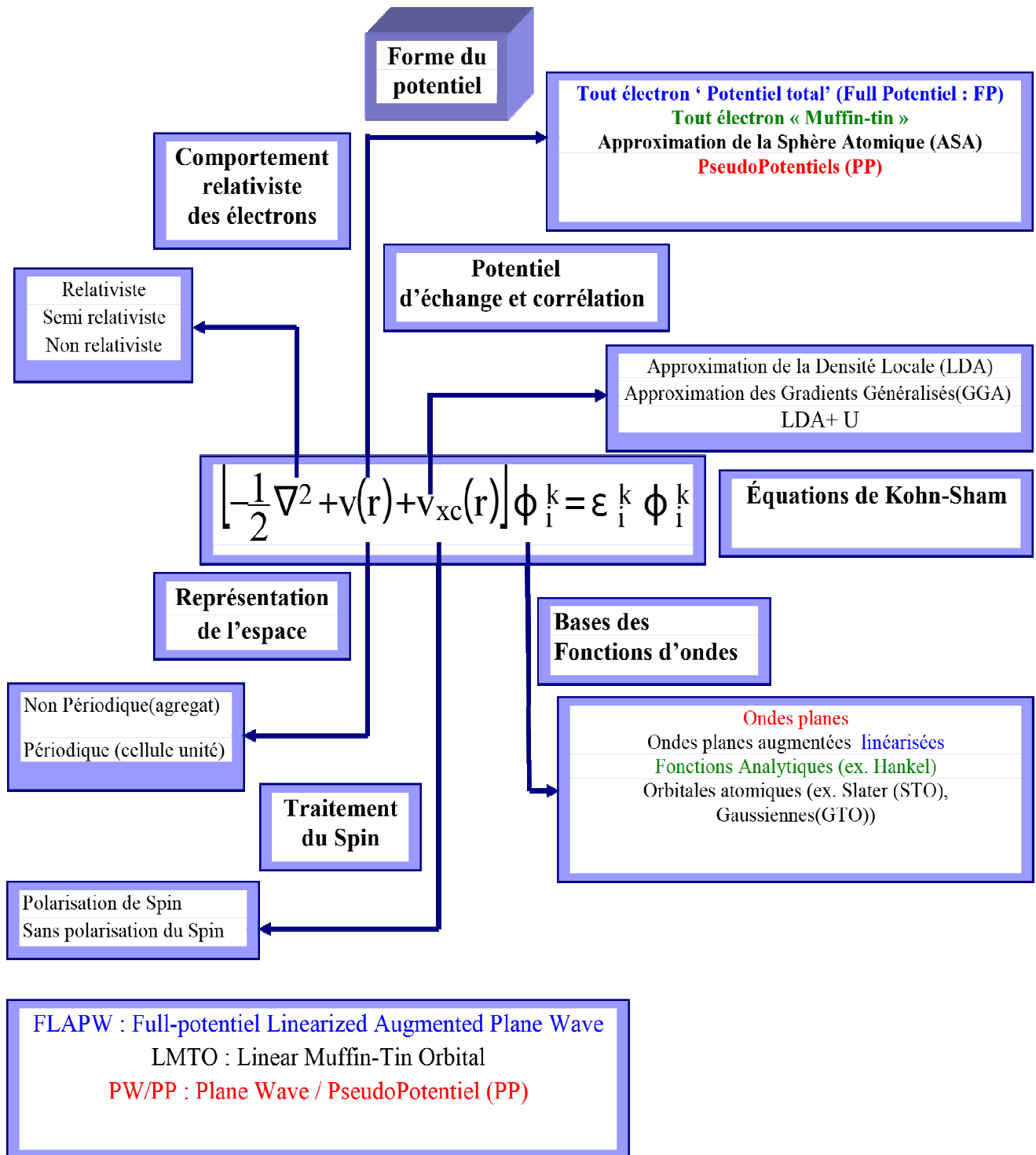


Figure. II.2 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes

La première abréviation signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées, la seconde indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, et la troisième signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés.

Les critères qualifiant une base sont, son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans :

- Le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence.
- Le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux).
- La difficulté à calculer les éléments de matrice des différents opérateurs.
- La possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

II. Les types de base des méthodes de premier principes

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories : les bases empreintes de la chimie, de la physique et mixtes [64].

II.1.1 La base localisée autour d'un site atomique

C'est par définition la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion de caractère orbitalaire associé à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (Gaussienne, orbitales de Slater, etc.) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). De ce fait, leur mise en équation est pénible. Par contre, elles donnent assez aisément accès au caractère des orbitales (bandes) en interaction, s , p , d et f .

II.1.2 La base délocalisée

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien, car elles n'entrevoient en rien la forme de la fonction d'onde finale. Il est de plus aisé de les mettre en équation et

l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Partant des fonctions de Kohn et Sham définies à partir du théorème de Bloch :

$$\varphi_j^k(r) = u_j^k(r) \exp(ik \cdot r) \quad (\text{III.1})$$

Soit une fonction périodique multipliée par une onde plane. Si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation sera beaucoup plus simple que dans le cas précédent (base localisée). C'est là le véritable avantage des méthodes ayant des ondes planes comme fonction de base, car elles sont les plus simples à mettre en œuvre.

II.1.3 La base mixte

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à la limite entre les bases de la chimie et de la physique. En effet, elles offrent à la fois la possibilité d'utiliser un langage en terme d'orbitales et sont également suffisamment souples pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes.

La raison de cette distinction dans les bases utilisées peut être trouvée à travers la manière de représenter le potentiel ionique. Selon qu'il est décrit dans sa totalité ou non, la description des quantités qui lui sont associées (φ_i et ρ) seront différentes. Dans le cas d'un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

- i.* sa forte variation (en $1/r$) à proximité des noyaux.
- ii.* sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique).

Dans ce cas précis, il se conçoit clairement qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux. L'une des méthodes couplant base mixte et potentiel complet est la méthode dite FP-LAPW.

II.2 Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW est principalement la méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [65]. Ainsi, avant de s'engager dans la description de la méthode FP-LAPW, nous devons revoir quelques aspects relevant de la méthode APW.

II.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater [66] formula au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) (figure II.3 (a)) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont *libres* et sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (figure II.3 (b)). En effet, l'espace est divisé en deux régions et les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure II.4).

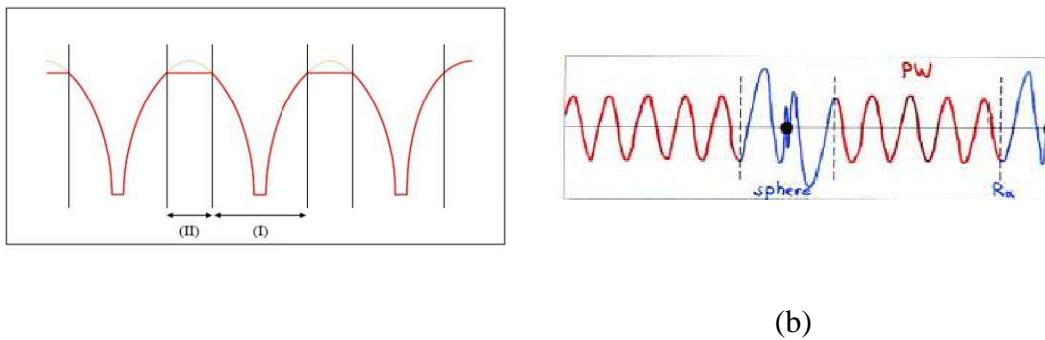


Figure. II.3 : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.

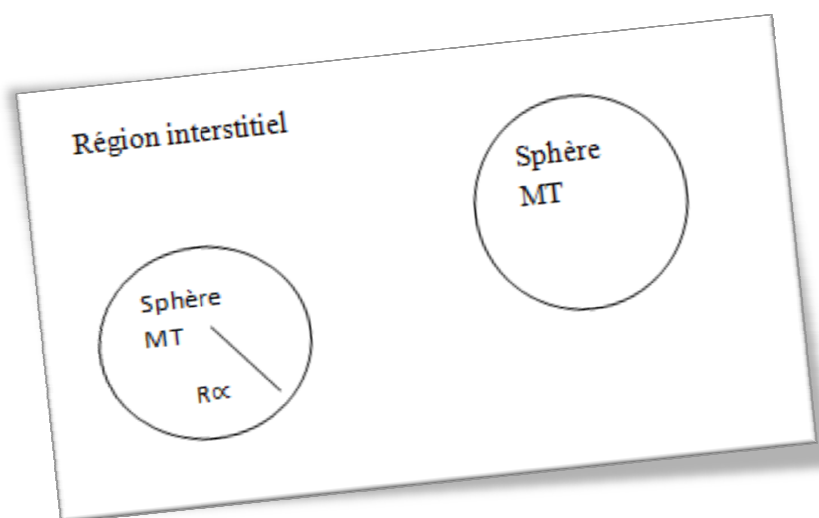


Figure. II.4 : Potentiel «Muffin-Tin»

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

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

Où Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} , ondes planes et la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères [67].

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

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ceci est exprimé par l'expression suivante :

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

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

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être

obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[68] et par Andersen [67]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.3 Le principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.5})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction

U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.7})$$

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

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

Takeda et Kubler[69] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [70] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.

- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon couplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

On a cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E-E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E-E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas et échouent dans d'autres.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

II.5. Le développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [67]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [71, 72] et les éléments des métaux de transition [73, 74]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour

traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.6. La méthode LAPW+LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états semi-cœurs et les états de valence. Les états du cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme s'ils étaient dans un atome libre, toutefois ils sont soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère « Muffin-tin » et participent directement à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états du cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction non négligeable de charge en dehors de la sphère atomique « Muffin-tin » dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [70] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LO) et ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_m(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{III.8})$$

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

II.7. La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble des fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjöstedt *al.* [75] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{lm} C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r < R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [50].

II.7.1. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) [76] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure II.5), ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques duréseau à l'intérieur de

chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «*Potentiel total*».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.12})$$



Figure. II.5 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.

II.7.2. Le code WIEN2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [77]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [78], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [79]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure II.6. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.7.2.1. L'initialisation

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

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

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

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

kgen : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

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

II.7.2.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

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

lapw0 : il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

lapw1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

lapw2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

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

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

II.7.2.3. La détermination des propriétés

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

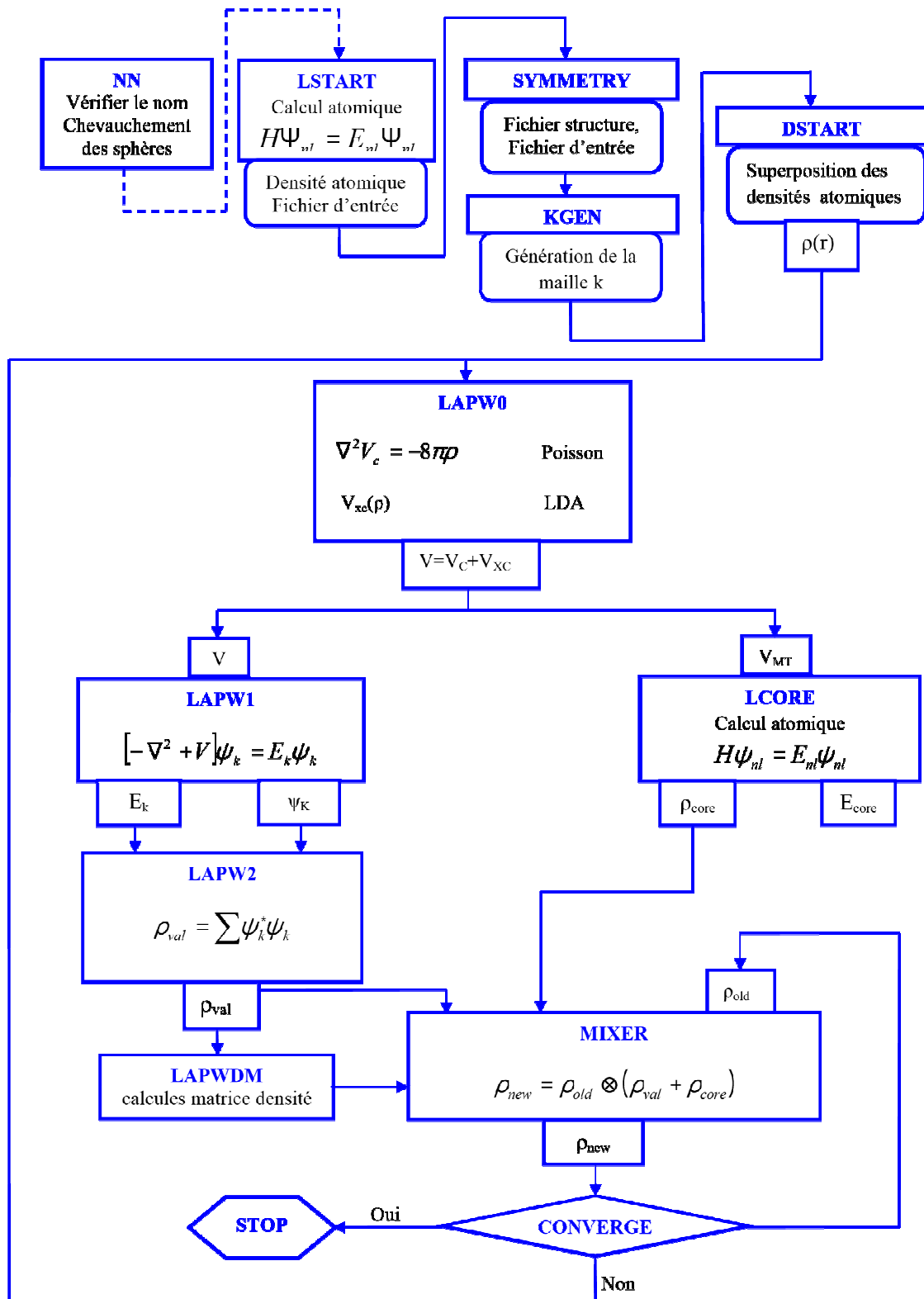


Figure. II.6 : L'organigramme du code Wien2k.

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Introduction :

Dans ce chapitre, une étude de premier principe est entreprise afin d'explorer les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques des alliages quaternaire Full-Heusler « QF-H » spécialement contenant les éléments Co, Fe et Mn afin de proposer des nouveaux demi-métaux dans les alliages Heusler. Nous avons considéré trois différentes phases (LiMgPbSb-type, Hg₂CuTi-type et Cu₂MnAl-type) pour l'étude des composés CoFeMnZ (Z=Si, As et Sb).

II. Structure cristalline :

La Figure (III.1) nous renseigne sur les structures cristallines possibles à avoir dans la stabilité des matériaux « QF-H ».

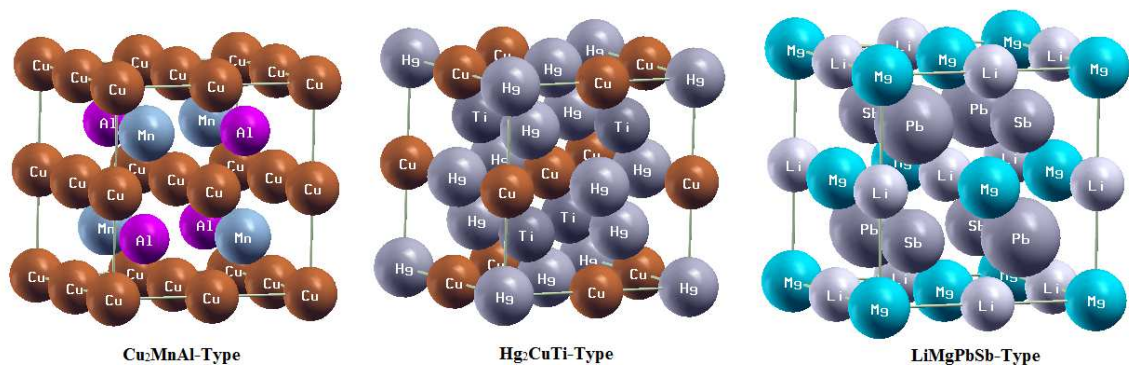


Figure (III.1). Les différentes structures cristallines des alliages quaternaires Full-Heusler « QF-H ».

La phase la plus probable est la phase LiMgPbSb-type noté **y-type** avec le groupe d'espace N° 216 (F43m)[80,81] la cellule unitaire est occupée par les positions Wyckoff suivantes:

$$\text{Co}=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}),$$

$$\text{Fe}=(0, 0, 0),$$

$$\text{Mn}=(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}),$$

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

La phase Cu_2MnAl -type noté **L2₁-type** avec le groupe d'espace N° 216 (F43m) la cellule unitaire est occupée par les positions Wyckoff suivantes:

$$\text{Co} = (0,0,0),$$

$$\text{Fe} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}),$$

$$\text{Mn} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}),$$

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

La phase Hg_2CuTi -type noté **x-type** avec le groupe d'espace N° 216 (F43m) dans cette phase les éléments Fe et Mn changent entre eux leurs sites et la cellule unitaire aura les positions Wyckoff suivantes:

$$\text{Co} = (0,0,0),$$

$$\text{Fe} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}),$$

$$\text{Mn} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}),$$

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

III. Détail de calcul :

Les propriétés structurales ont été déterminées en utilisant le code Wien2k [82-84] qui est une application directe de la méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW, et cela en effectuant des calculs scalaires relativistes. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA [85,86], en utilisant le paramétrage Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés sous forme de combinaison d'harmoniques sphériques centrée autour des sites atomiques avec un cut-off égal à 10 et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Nous avons pris le paramètre $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}}$ qui contrôle la taille des bases égal à 9.

Dans ces calculs, nous avons utilisé un rayon R_{mt} pour les Co, Fe et Mn égal à 2.22 Bohr et pour les Si, As et Sb égal à 2.08 Bohr. La valeur de G_{max} est 14, dont G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité

de charges. L'énergie de séparation entre les états de valence et du cœur est prise égale à $-6,0$ Ry. L'intégration k sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [87] avec 3000 points spéciaux.

En premier lieu nous avons effectué des calculs scf (champ self consistant) en guise de test de convergence et Le procédé itératif est répété jusqu'à ce que l'erreur sur l'énergie totale calculée soit inférieure à $0,0001$ Ry.

III.1. Etude des Propriétés structurales des composés CoFeMnZ avec Z=(Si, As et Sb):

Les calculs ab-initio de la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CoFeMnZ avec Z=(Si, As et Sb) dans les trois différentes phases possibles sont représentés dans les Figures (III .2, III.3 et III.4). Les paramètres de réseaux à l'équilibre tel que les paramètres de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 ont été obtenu en ajustant l'énergie totale en fonction du volume $E_{tot}(V)$ par l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [88],

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V [B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) + \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0 - 1}]}{B'_0 (B'_0 - 1)} \quad (III.1)$$

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

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

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

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

Nous constatons suivant les Figures (III.2), (III.3) et (III.4) que la phase LiMgPbSb-type (y-type) est la plus stable énergétiquement pour les deux composés CoFeMnAs et CoFeMnSb et qui est attribué par l'énergie totale la plus faible contrairement pour le composé CoFeMnSi qui est plus stable dans la phase Cu_2MnAl -type ($L2_1$).

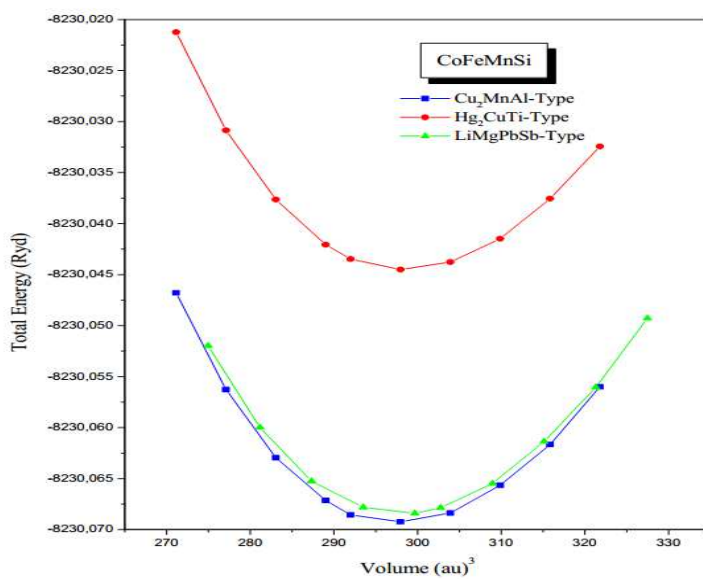


Figure (III.2). La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CoFeMnSi

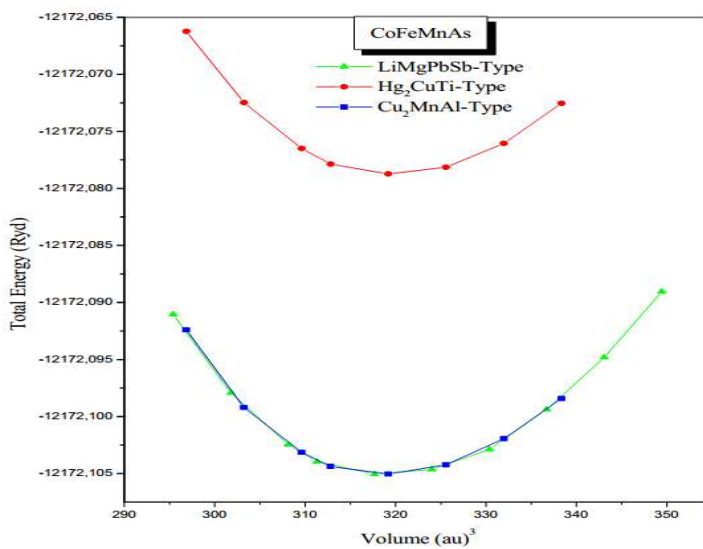


Figure (III.3). La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CoFeMnAs

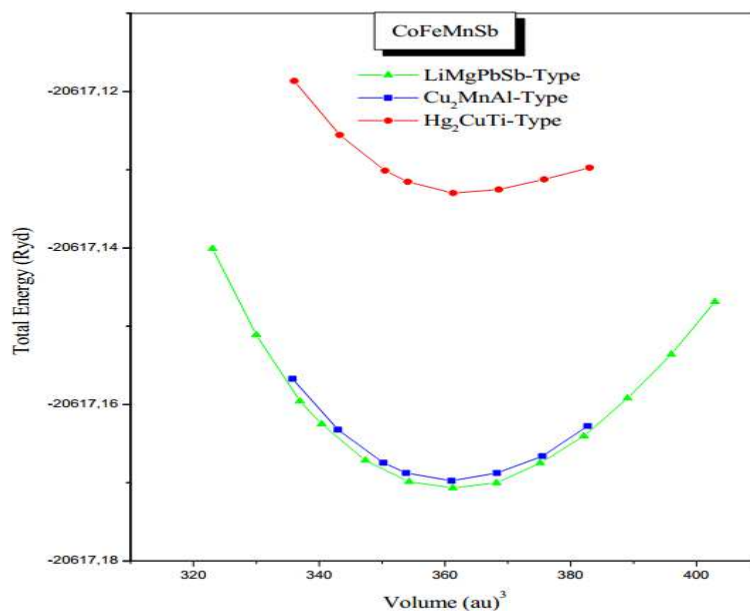


Figure (III.4). La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CoFeMnSb.

Les propriétés structurales pour cette série de matériaux sont données dans le Tableau (III.1) ainsi que des résultats trouvés par d'autres travaux. Les résultats calculés pour CoFeMnSi sont en assez bon accord avec celles trouvés par des études théorique et expérimentale. Au meilleur de nos connaissances il n'y a pas des études comparables dans la littérature pour les composés CoFeMnAs et CoFeMnSb. Par conséquent, nous proposons dans le futur un travail expérimental afin de témoigner nos résultats calculés.

On remarque dans le Tableau(III.1) que les paramètres de maille augmente lorsque nombre atomique du l'élément de Z augmente et pour module de compressibilité il diminue lorsque l'élément de Z augmente.

Material	structure	$a_0(\text{Å})$	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ryd)
CoFeMnSi	Hg ₂ CuTi-type	5.6141	226.25	4.70	-8230.04453
	Cu ₂ MnAl-type	5.6094	232.71	4.58	-8230.06932
	LiMgPbSb-type	5.6105	231.42	5.01	-8230.06842
	Other calc *	5,610	231		-8230,06630
Exp *	5,655				
CoFeMnAs	Hg ₂ CuTi-type	5.7446	192.22	5.04	-12172.10510
	Cu ₂ MnAl-type	5.7382	195.85	8.50	-12172.07880
	LiMgPbSb-type	5.7408	199.39	5.27	-12172.10522
CoFeMnSb	Hg ₂ CuTi-type	5.9995	126.14	13.2	-20617.13283
	Cu ₂ MnAl-type	5.9830	181.07	5.28	-20617.16969
	LiMgPbSb-type	5.9814	178.61	5.02	-20617.17066

* : [89]

Tableau(III.1): Les propriétés structurales calculées pour les composés CoFeMnZ (Z=Si, As et Sb) dans les trois différentes phases possibles. (Paramètre de maille à l'équilibre $a(\text{Å})$, le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et sa dérivée B'_0 ainsi que l'énergie d'équilibre).

III.2. Etude des Propriétés Mécaniques des composés CoFeMnZ avec Z= (Si, As et Sb):

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

Les Constantes élastiques C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent des informations sur les caractéristiques des liaisons entre plan atomiques adjacents sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire. Les C_{ij} sont des coefficients de proportionnalité qui relie les déformations (ϵ_i) au contraintes subies (σ_i), $\sigma_i=C_{ij}\epsilon_i$:

$$(\sigma_i) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \text{ et } (\varepsilon_i) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (III.4)$$

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

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

Les formules et la procédure de calcul des constantes élastiques sont données et discutées dans la référence [90].

Les constantes élastiques C_{ij} sont déterminées par les calculs de premier principe pour nos matériaux dans leur phase la plus stable. Nos matériaux sont en générale poly-cristallins, par conséquent il est important d'évalué le module de cisaillement. Dans ce cas, on applique les approximations de Voigt-Reuss-Hill [91, 92, 93] et le module de cisaillement est calculé par la formule suivante :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (III.5)$$

Avec :

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

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

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (III.6)$$

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

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

Nous avons aussi calculé le module de Young (E), le rapport de poisson (ν) et l'anisotropie lesquels sont fréquemment calculés pour les matériaux poly-cristallins afin d'examiner leurs dureté. Ces quantités sont en rapport avec le module de compressibilité B₀ et le module de cisaillement G par les équations suivantes [94]:

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

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (III.10)$$

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

Les valeurs calculées des constantes élastiques et les modules élastiques des matériaux poly-cristallins (G, E, ν et A) par l'approximation (GGA) sont regroupés dans le Tableau (III.2) pour nos composés.

Material	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	G	E	ν	A
CoFeMnSi Cu ₂ MnAl-Type Other Calc*	288.01 317	203.47 189	165.28 167	116.07	298.58	0.286	3.91 2.6
CoFeMnAs LiMgPbSb-Type	227.26	180.82	55.28	42.46	118.93	0.4	2.38
CoFeMnSb LiMgPbSb-Type	233.71	148.53	147.30	105.42	264.26	0.253	3.46

*: [89]

Tableau(III.2): Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} (GPa) et des modules élastiques des poly-cristallins (module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), rapport de poisson ν et coefficient d'anisotropie) pour les composés CoFeMnZ (Z=Si, As et Sb).

Suivant les critères de stabilité formulée par M.Born et K.Huang [85,86], ces critères sont définis comme suit $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} > C_{12}$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ pour les structures cubiques, nous constatons d'après le tableau (III.1) que nos composés sont élastiquement stables dans des conditions ambiantes. On remarque aussi que le composé CoFeMnSi a les modules de Young et de cisaillement plus grand que les composés CoFeMnAs et CoFeMnSb.

Puisque les constantes élastiques dépendent fortement de la valeur du module de compressibilité et que le calcul de ce dernier est très proche de la valeur déterminée par l'équation d'état, ceci implique que notre méthode donne de bons résultats. Nous essayons maintenant de donner plus de détails sur la nature ductile ou fragile de ces composés. Les comportements de ductilité et de fragilité de matériaux peuvent être expliqués à partir de la relation proposée Par Pugh [95]. Cette relation empirique relie les propriétés plastiques des matériaux avec leurs modules élastiques. Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, tandis que le module de compressibilité B représente la résistance de la fracture. La valeur élevée du rapport B/G correspond à la ductilité, l'inverse correspond à la fragilité. La valeur critique qui sépare la ductilité et la fragilité est environ 1.75 ; si le rapport B/G est supérieur à 1.75 le matériau se comporte de manière ductile et si le rapport est inférieur à 1.75 le matériau se comporte de manière fragile. Le rapport de B/G de nos matériaux est 2.0 pour CoFeMnSi, 4.69 pour CoFeMnAs et 1.69 pour CoFeMnSb. Par conséquent CoFeMnSi et CoFeMnAs peuvent être classés comme matériaux ductiles, tandis que pour CoFeMnSb, il réside à la frontière entre fragile et ductile matériau.

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

Principalement, la valeur typique du rapport de Poisson(ν) pour les matériaux ioniques est de 0,25 [96]. Les valeurs calculées du coefficient de Poisson pour les composés sont plus de 0,25, indiquant une contribution métallique dans les liaisons inter atomique.

Les valeurs calculées du coefficient d'anisotrope de nos composés obtenu à partir de l'approximation GGA sont donnés dans le Tableau (III.2). Pour un cristal isotrope le facteur A doit être égal à 1, tandis que toute valeur plus petite ou plus grande que l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal [97]. On peut en déduire que les valeurs

calculées sont beaucoup plus grandes que 1.0, ce qui signifie que ces composés sont caractérisés par une anisotropie profond et possèdent une faible probabilité de développer des microfissures ou structurel défauts au cours de leur processus de croissance.

Par l'intermédiaire du module de Young E , le module de compressibilité B et le module de cisaillement G , nous pouvons obtenir la température de Debye θ_D , qui est un paramètre important, fondamentale et étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique ou la température de fusion. À basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Par conséquent, la détermination de la température de Debye à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée à partir de la mesure spécifique à basse température. Une des méthodes standard pour calculer la température de Debye θ_D déduites des constantes élastiques, est le lien qui existe entre la vitesse du son moyenne v_m et θ_D obtenues à partir de la relation suivante [98] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (III.12)$$

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

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (III.13)$$

Avec v_l et v_t sont les vitesses de compression et de cisaillement, respectivement qui peuvent être obtenues à partir de l'équation de Navier [99]

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ et } v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (III. 14)$$

Nous illustrons dans le Tableau (III.3) les valeurs calculer de v_l , v_t , v_m et θ_D pour les phases stables de nos composés. En constate de ce tableau que le composé CoFeMnSi à une température de Debye plus élevée que les composés CoFeMnAs et CoFeMnSb.

(T=0) Material (P=0)	V_s (m/s)	V_l (m/s)	V_m (m/s)	θ_D (Kelvin)
CoFeMnSi Cu ₂ MnAl-Type	3948.88	7214.83	4403.16	368.74
CoFeMnAs LiMgPbSb-Type	2223.43	5459.60	2517.17	205.97
CoFeMnSb LiMgPbSb-Type	3413.54	5939.63	3791.20	297.74

Tableau (III.3): Les valeurs calculés de v_s , v_l , v_m et θ_D pour les composés CoFeMnZ (Z=Si, As et Sb) compounds.

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

III.3. Etude des Propriétés électroniques des composés CoFeMnZ avec Z= (Si, As et Sb):

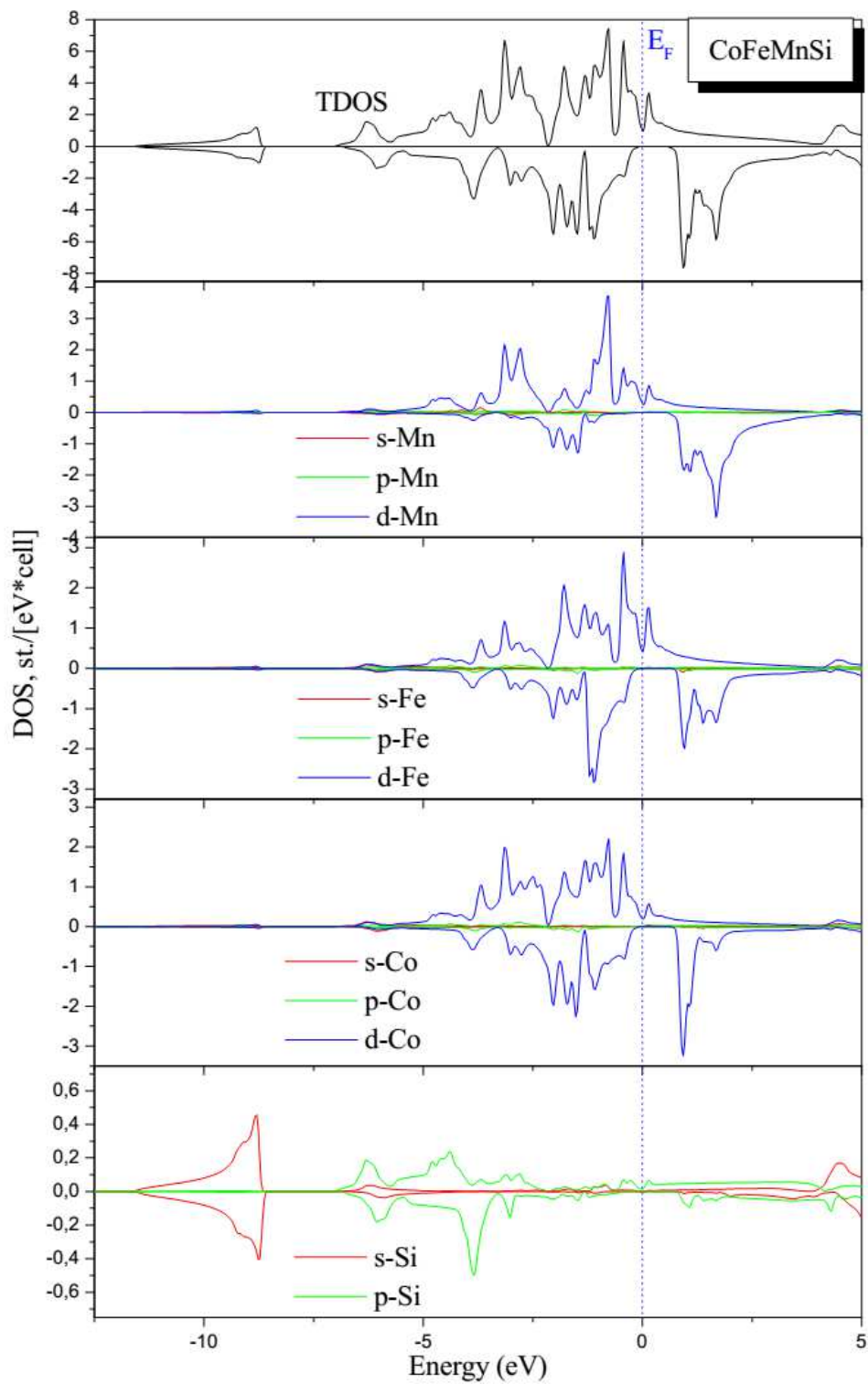
III.3.1. Densité d'état :

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

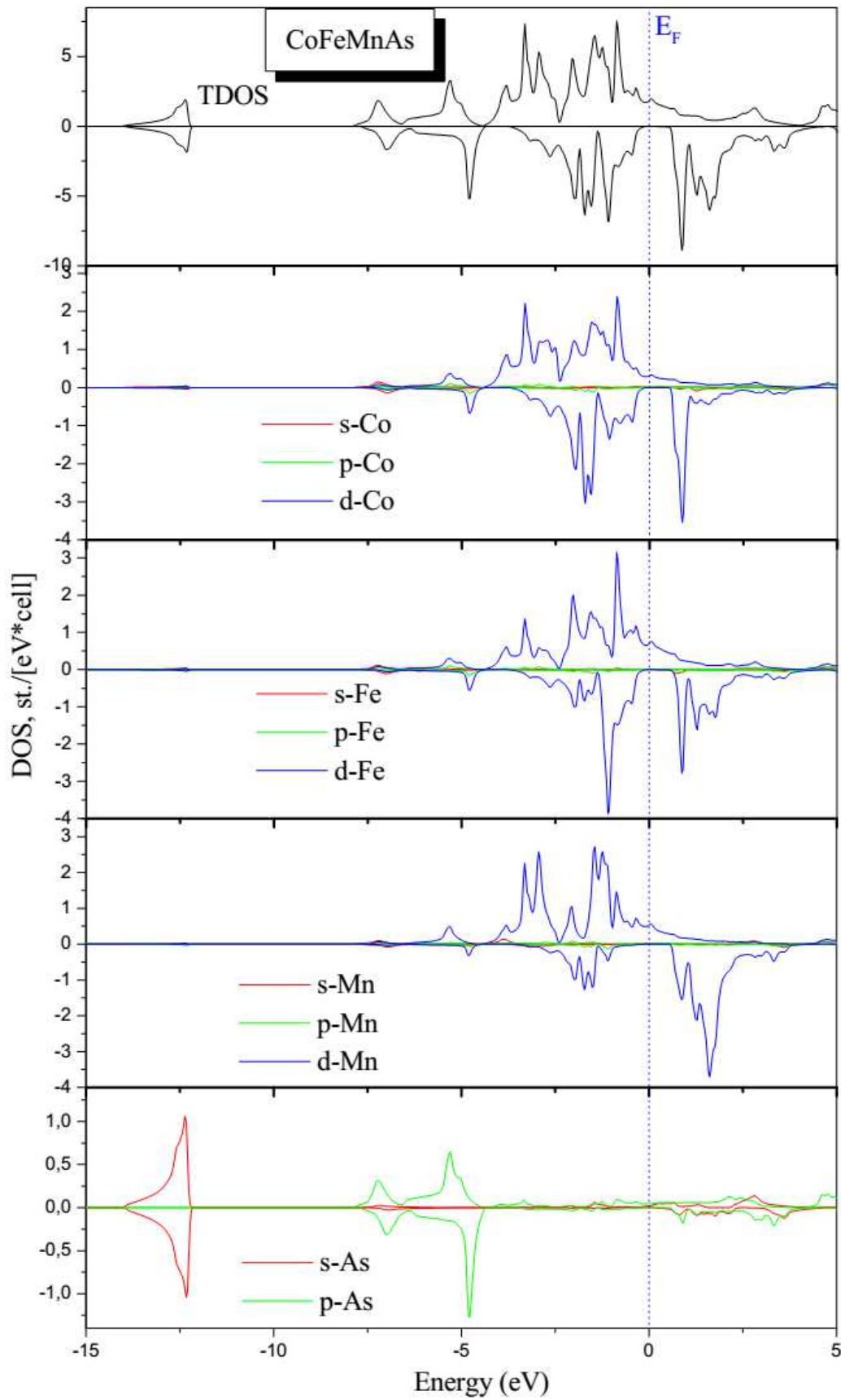
Pour l'élucidation de la nature structurale des bandes électroniques, nous avons calculé la densité d'états (DOS) totale et partielle pour les spins up et spins down de nos composés par la méthode du Tétraèdre [100], qui nécessite une grille contenant un grand nombre de points dans la zone de Brillouin. Les états électroniques de valence pour ces alliages sont comme suit :

- Les éléments Co, Fe et Mn: 4s, 4p et 3d.
- Les éléments Si, As et Sb: 3s et 3p.

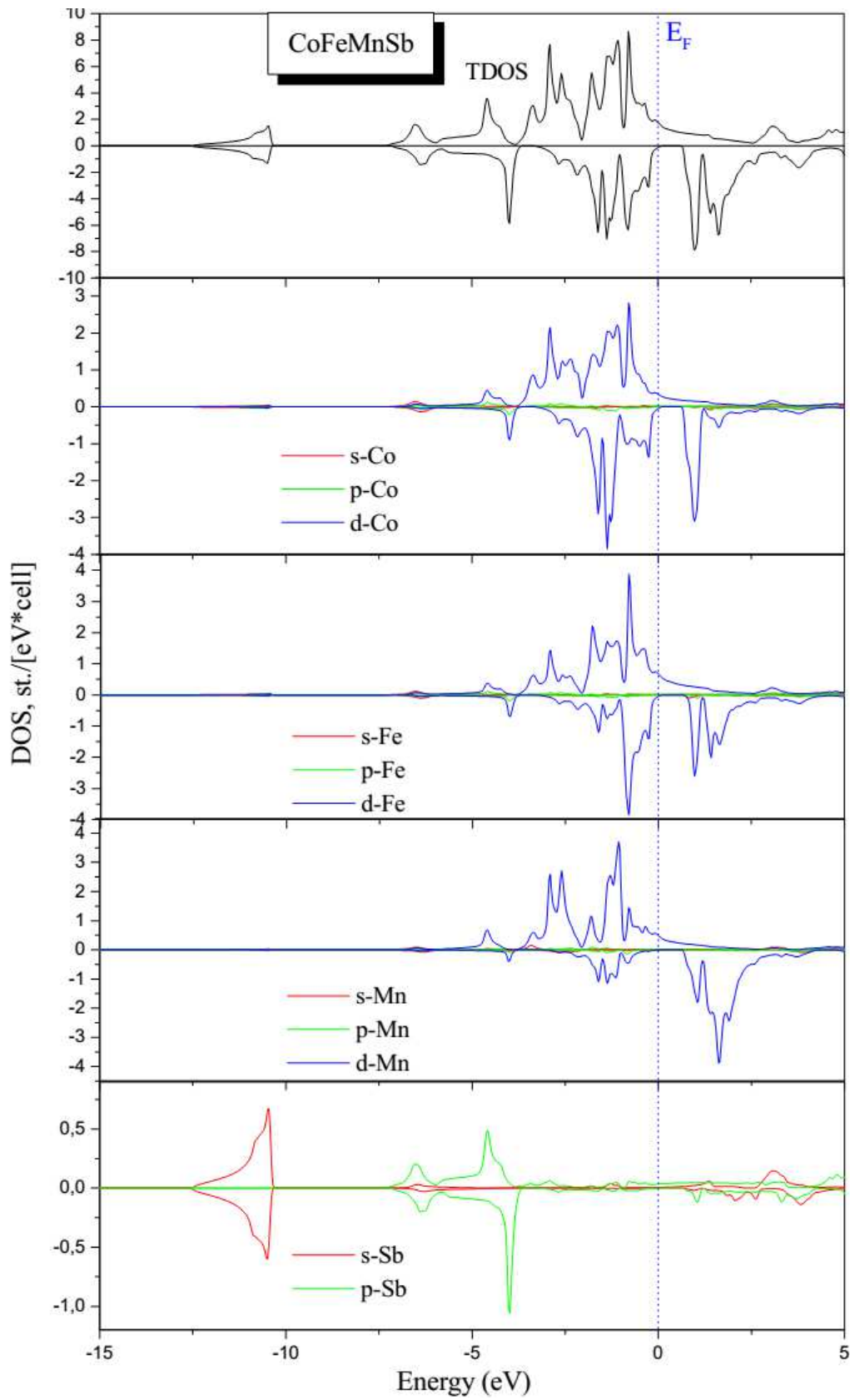
Cette méthode est modifiée et développée par Blöchl et ces collaborateurs [101]. Nos résultats sont illustrés dans les Figures (III.4), (III.5) et (III.6).



Figure(III.5): Les densités d'état total et partiel (TDOS, PDOS) pour le composé CoFeMnSi.



Figure(III.6): Les densités d'état total et partiel (TDOS, PDOS) pour le composé CoFeMnAs.



Figure(III.7): Les densités d'état total et partiel (TDOS, PDOS) pour le composé CoFeMnSb.

On voit qu'il y a un gap d'énergie dans les états de spin minoritaire autour du niveau de Fermi pour les composés CoFeMnSi et CoFeMnAs, ce qui indique que ces composés présentent un caractère demi-métallique ferromagnétique à l'état d'équilibre, tandis que CoFeMnSb présente une région de densité d'Etats très faible, pour ceux-ci, on observe que le composé CoFeMnSb illustre un caractère ferromagnétique-faux demi-métallique à l'état d'équilibre. Un résultat similaire pour CoFeMnSi a été rapporté par Alijani et al.[89,102].

Les dos de nos composés montrent deux régions principales, où la première région, en dehors de la zone limitée entre [-7, 4] eV, qui sont dominées essentiellement par les états (s, p) du Si, As et Sb alors que pour la région restant entre [- 7, 4] eV elle montre une forte hybridation des états 3d des métaux de transitions Co, Fe et Mn.

III.3.2. Densité de charge :

Afin de comprendre la nature de la liaison chimique, les contours des densités de charge suivant le plan (110) composés sont affichés dans les Figures (III.7), (III.8) et (III.9) pour les composés CoFeMnSi, CoFeMnAs et CoFeMnSb respectivement.

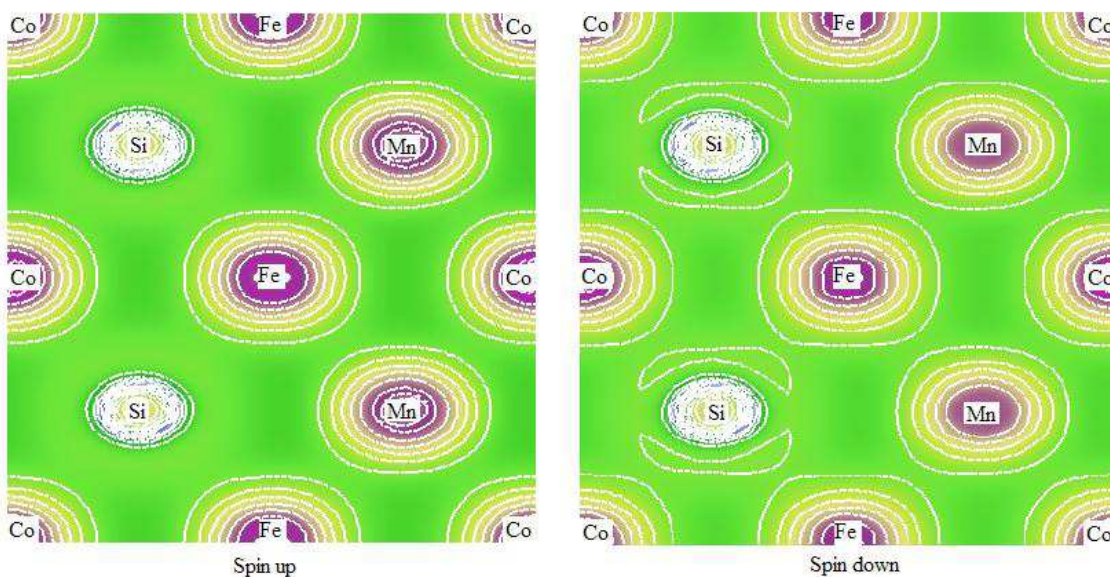


Figure III.8. La distribution de la densité de charge dans le plan (110) pour le composé CoFeMnSi.

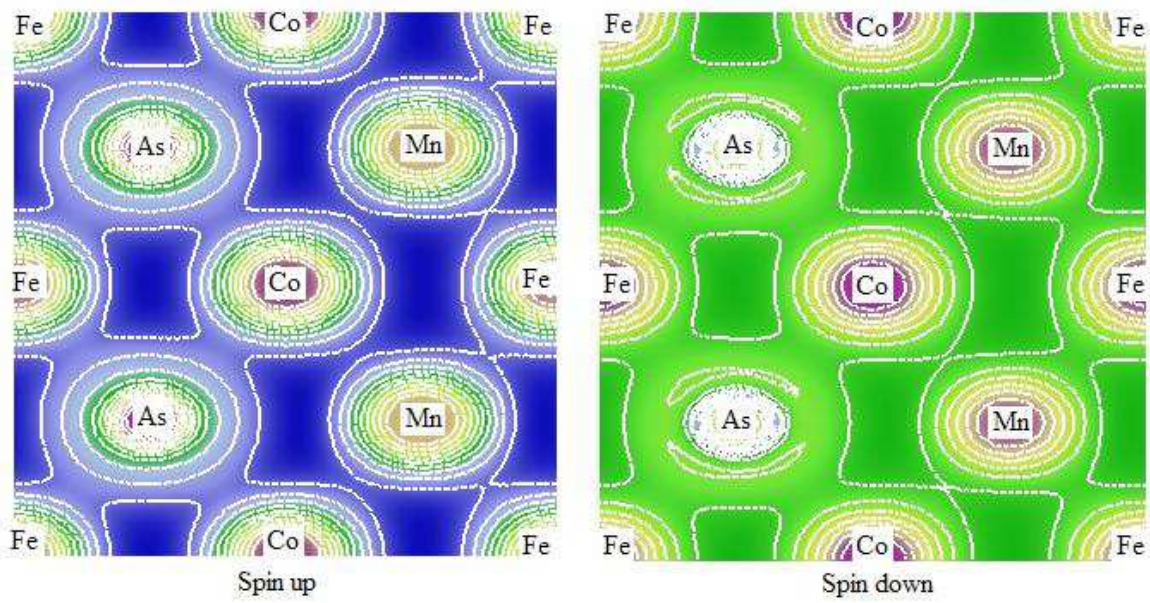


Figure III.9. La distribution de la densité de charge dans le plan (110) pour le composé CoFeMnAs.

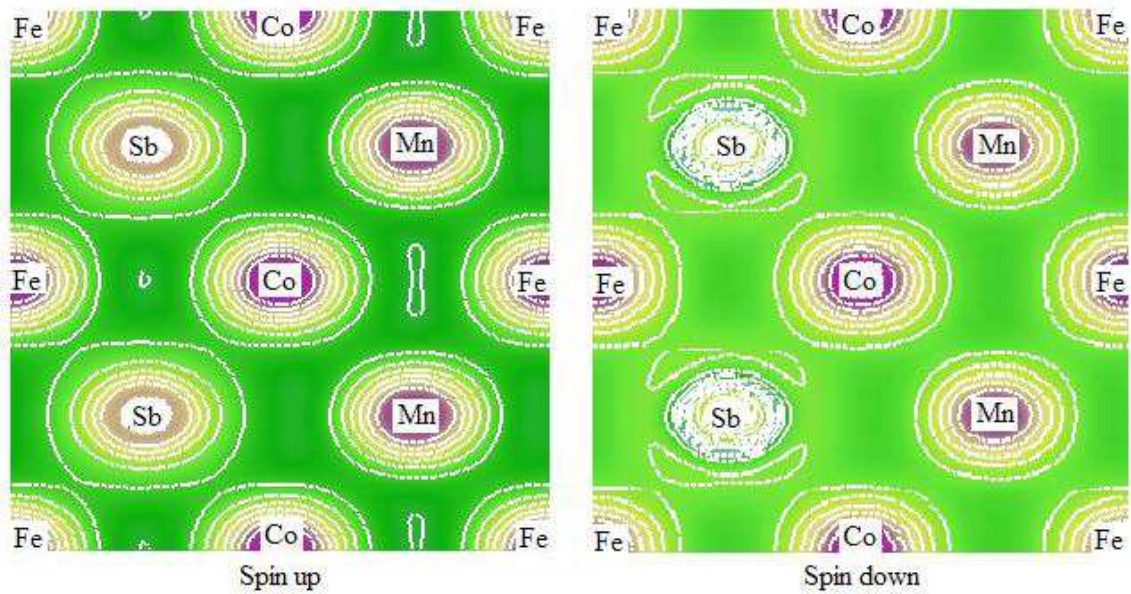


Figure III.10. La distribution de la densité de charge dans le plan (110) pour le composé CoFeMnSb.

A partir des contours de charge pour les composés CoFeMnSi et CoFeMnSb,, nous pouvons voir que la quasi-sphérique répartition de charge autour des atomes Si et Sb est considéré comme négligeable, ce qui démontre que la liaison Si / Sb-Mn, Si / Sb-Fe et Si / Sb-Co devrait être de caractère ionique, mais entre les métaux de transition, les atomes Co et Fe hybrident avec l'atome de Mn pour les spins minoritaire et majoritaire, ce qui indique une interaction covalente se produit entre Co/ Fe avec les atomes du Mn. Pour le composé CoFeMnAs, on observe à partir du contour de charge que la liaison As-Co et As-Fe représente un caractère covalent et pour le reste des liaisons, un caractère ionique est aperçu. Donc les liaisons peuvent être décrites comme un mélange des caractères covalents et ioniques.

III.4. Etude des Propriétés magnétiques des composés CoFeMnZ avec Z= (Si, As et Sb):

Dans le paragraphe suivant nous apportons un autre éclairage sur les propriétés magnétique. En premier lieu nous avons évalués le moment magnétique total et local pour les composés étudiés. Les moments magnétiques sont listés dans le Tableau (III.4).

Compounds	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)				$T_C(^{\circ}\text{K})$	Spin Polarization ratio (%)
				Co	Fe	Mn	Si/As/Sb		
CoFeMnSi Cu ₂ MnAl-Type Other Calc ^{a,b}	4.0	4,02	-0,046	0,85	0.66	2.58	-0,03	750.6	100%
		4.0		0.89	0.52	2.70		623	100%
CoFeMnAs LiMgPbSb-Type	5.0	4,99	-0,006	1,01	1.10	2.88	0,009	926.2	100%
CoFeMnSb LiMgPbSb-Type	5.0	5,0	-0,088	0,91	1.15	3.05	-0,02	928	85%

^a: [89], ^b: [102]

Tableau (III.4): les moments magnétique total, interstitiel et local, le calcule des spin-polarisation (P) et la température de Curie (TC).

Les valeurs calculées μ_{calc} des moments magnétiques totales sont tous des entiers, ce qui est typique pour les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques avec une largeur de gap d'énergie dans états minoritaires au niveau de Fermi (E_F). Selon la règle Slater Pauling

[103,104], le moment magnétique adopte la valeur $4 \mu_B$ pour CoFeMnSi et $5 \mu_B$ pour les deux composés CoFeMnAs et CoFeMnSb. Basant sur les calculs des moments magnétiques propres à chaque atome, il est évident que les propriétés magnétiques sont principalement déterminées par le Mn atomes, qui contribuent avec un moment magnétique plus élevés, d'environ $2.58 \mu_B$, $2.88 \mu_B$ et $3.05 \mu_B$ pour CoFeMnSi, CoFeMnAs et CoFeMnSb respectivement. Le moment magnétique local des éléments Si et Sb sont négligeables et alignés antiparallèles aux moments du Co, Ni et Mn, il émerge de l'hybridation entre les métaux de transition et est provoquée par le chevauchement des fonctions l'onde des électrons comme il à été indiqué par Kandpal et al.[105].

Finalement, Nous rapportons sur le calcul des spin-polarisation (P) et la température de Curie (T_C). Pour l'électron, la polarisation de spin (P) au niveau de Fermi (E_F) d'un matériau est définie par :

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_F) - \rho \downarrow (E_F)}{\rho \uparrow (E_F) + \rho \downarrow (E_F)} \quad (III. 15)$$

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

Les températures de Curie (T_C) pour nos composés ont été estimées selon le modèle présenté par Kandpal et X. Dai[81, 105] en appliquant la relation linéaire :

$$T_C = 23 + 181\mu^{\text{Total}} (\mu^{\text{Total}} : \text{moment magnétique totale}). \quad (III. 16)$$

Les valeurs trouvées sont $750,6 \text{ }^\circ\text{K}$, $926,2 \text{ }^\circ\text{K}$ et $928 \text{ }^\circ\text{K}$ pour CoFeMnSi, CoFeMnAs et CoFeMnSb respectivement.

Conclusion Général

Conclusion :

Nous avons appliqué la méthode FP-LAPW (Full Potential Linear Augmented plane wave) avec l'approche GGA pour étudier les propriétés physiques et plus particulièrement les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques d'une nouvelle série des alliages quaternaires Full-Heusler CoFeMnZ avec (Z=Si, As et Sb) . Dans le but de déterminer leurs stabilités structurales et mécaniques dans des différentes structures cristallines, afin de connaître leurs tendances dans les propriétés structurales, mécaniques et électroniques et pour identifier les qualités de ces matériaux qui peuvent nous informer sur la possibilité d'être des bons candidats pour les applications spintronique .

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

✓ **Les propriétés structurales.**

Nous avons vérifié à travers les calculs des propriétés de l'état fondamental de ces matériaux, les paramètres de maille d'équilibre, les modules de compressibilité et leurs dérivées, nos résultats trouvés par l'approximation GGA et en utilisant le paramétrage Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) sont en bon accord avec celles obtenues par d'autres travaux. Nous avons trouvé que la stabilité des deux composés CoFeMnAs et CoFeMnSb est plus favorable dans la phase LiMgPbSb-type, par contre pour le composé CoFeMnSi est plus stable dans la phase Cu₂MnAl-type.

✓ **Les propriétés mécaniques.**

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

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

✓ **Les propriétés électroniques et magnétiques.**

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

Les résultats montrent que ces composés présentent un gap d'énergie dans les états minoritaires et sont ferromagnétiques clairement demi-métalliques sur exception du composé CoFeMnSb qui est ferromagnétique simple presque demi-métallique de nature. Enfin, nous elucidons que ces composés sont identifiés comme des potentiels candidats pour les applications spintronique.

Cette étude du premier principe fait partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des alliages quaternaire Full-Heusler sera certainement très utile pour l'interprétation des futures données expérimentales.

Références:

- [1] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54 :225 – 226, 1975.
- [2] M. Johnson and R. H. Silsbee. Interfacial charge-spin coupling : Injection and detection of spin magnetization in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :1790–1793, Oct 1985.
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2472–2475, Nov 1988.
- [4] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39 :4828–4830, Mar 1989.
- [5] J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey. Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet–insulator–ferromagnet tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 69 :708–710, 1996.
- [6] S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.H. Yang. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers. *Nature materials*, 3 :862–867, 2004.
- [7] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. Giant roomtemperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Nature materials*, 3 :868–871, 2004.
- [8] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature. *Applied Physics Letters*, 93 :082508, 2008.
- [9] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 95 :182502, 2009.
- [10] M. P. Kostylev, A. A. Serga, T. Schneider, B. Leven, and B. Hillebrands. Spin-wave logical gates. *Applied Physics Letters*, 87 :153501, 2005.
- [11] S. Tacchi, M. Madami, G. Gubbiotti, G. Carlotti, H. Tanigawa, T. Ono, and M. P. Kostylev. Anisotropic dynamical coupling for propagating collective modes in a two-

- dimensional magnonic crystal consisting of interacting squared nanodots. *Phys. Rev. B*, 82 :024401, 2010.
- [12] M. Kostylev, G. Gubbiotti, G. Carlotti, G. Socino, S. Tacchi, C. Wang, N. Singh, A. O. Adeyeye, and R. L. Stamps. Propagating volume and localized spin wave modes on a lattice of circular magnetic antidots. *Journal of Applied Physics*, 103(7) :07C507, 2008.
- [13] Z. K. Wang, V. L. Zhang, H. S. Lim, S. C. Ng, M. H. Kuok, S. Jain, and A. O. Adeyeye. Observation of frequency band gaps in a one-dimensional nanostructured magnonic crystal. *Applied Physics Letters*, 94 :083112, 2009.
- [14] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19 :1494–1495, 1964.
- [15] P.J. Webster. Magnetic and chemical order in heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32 :1221 – 1231, 1971.
- [16] H.J. Elmers, S. Wurmehl, G.H. Fecher, G. Jakob, C. Felser, and G. Schonhense. Field dependence of orbital magnetic moments in the Heusler compounds Co_2FeAl and $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$. *Applied Physics A*, 79 :557–563, 2004.
- [17] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New class of materials : Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :2024–2027, Jun 1983.
- [18] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :134428, 2002.
- [19] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :174429, 2002.
- [20] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. Half-metallic electronic structure of Co_2MnSi electrodes in fully epitaxial $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ magnetic tunnel junctions investigated by tunneling spectroscopy (invited). *Journal of Applied Physics*, 105 :07B110, 2009.
- [21] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :1827, 2000.
- [22] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler. Origin of low Gilbert damping in half metals. *Applied Physics Letters*, 95 :022509, 2009.

- [23] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki. Low damping constant for Co₂FeAl Heusler alloy films and its correlation with density of states. *Journal of Applied Physics*, 105 :07D306, 2009.
- [24] R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki. Anisotropic intrinsic damping constant of epitaxial Co₂MnSi heusler alloy films. *Japanese journal of applied physics*, 46 :L205–L208, 2007.
- [25] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands. Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds : an experimental review. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43 :193001, 2010.
- [26] F. Casper, C. Felser, *Z Allgem Anorg Chem* 634:2418, 2008.
- [27] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J Appl Phys* 42: L419. 2003.
- [28] S. Wurmehl, H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J Phys Condens Matter* 18:6171, 2006.
- [29] J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys Rev B* 77:054406, 2008.
- [30] B. Balke, G.H. Fecher, J. Winterlik, C. Felser, *Appl Phys Lett* 90:152504, 2007.
- [31] C. Pfleiderer, J. Beouf, H. Lohneysen, *Phys Rev B* 65:172404, 2002
- [32] S. Tomiyoshi, Y. Yamaguchi, M. Ohashi, *Phys Rev B* 36:2181, 1987.
- [33] M. Hortami, L. Sandratskii, P. Zahn, I. Mertig, *J Appl Phys* 105:07E506, 2009.
- [34] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57:2442, 1986.
- [35] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61: 2472,1988.
- [36] P. Ball, *Nature* 404: 918,2000.
- [37] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, *Annu Rev Mater* 29:381,1999.
- [38] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, *Appl Phys Lett* 85:79, 2004.
- [39] H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, *Jpn J Appl Phys* 43:L984, 2004.
- [40] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto. *Appl Phys Lett* 89:192505,2006.
- [41] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, *J Phys D Appl Phys* 42 :195004,2009.

- [42] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *J Phys D Appl Phys* 42:084015, 2009.
- [43] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, *Appl Phys Lett* 94:142504,2009.
- [44] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, *Appl Phys Lett* 88 :222504, 2006.
- [45] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y.K. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, *Appl Phys Lett* 93:122507, 2008.
- [46] Y. Sakuraba, T. Iwase, S. Mitani, K. Takanashi, *Appl Phys Lett* 94: 012511, 2009.
- [47] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, *J Appl Phys* 105: 07E905, 2009.
- [48] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, *Appl Phys Lett* 94: 222501,2009.
- [49] C. Dong, X.Y. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, *Appl Phys Lett* 86 :102107, 2005.
- [50]G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Physical Review B*, vol. 64, p. 195134, 2001.
- [51]J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [52]M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [53]P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [54]W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [55]E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
- [56]D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566-569, 1980.
- [57]J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048-5079, 1981.

- [58]L. Hedin and B. I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [59]J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [60]J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [61]J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [62]J. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1991.
- [63]E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule," *Physical Review B*, vol. 24, pp. 864-875, 1981.
- [64]D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [65]J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [66]J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [67]O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [68]D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, p. 2041, 1975.
- [69]T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, p. 661, 1979.
- [70]D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 6388-6392, 1991.

- [71]D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.
- [72]S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [73]D. Singh and H. Krakauer, "H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.
- [74]D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 5849-5852, 1992.
- [75]E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [76]D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.
- [77]P. Blaha and K. Schwarz, "Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 23, pp. 1535-1552, 1983.
- [78]A. WIEN, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz."
- [79]P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties: Vienna University of Technology, Austria*, 2012.
- [80] J. Drews, U. Eberz, H. Schuster, *J. Less Common Met.* 116: 271, 1986
- [81] X. Dai, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105 : 07E901,2009.
- [82]P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, , ISBN :3-9501031-1-2, 2001
- [83]P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Comput. Phys. Commun.* 59:399,1990.
- [84]K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147: 71, 2002.
- [85] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77: 3865, 1996.
- [86] J.P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54: 16533,1996.
- [87] H. J. Monkhorst, J. D. Park, *Phys. Rev. B* 13:5188,1976.

- [88]F.D.Murnaghan, the compressibility of media under extreme pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. 30: 244-247, 1944.
- [89]V. Alijani, S. Ouardi, G. H. Fecher, J. Winterlik, S.S. Naghavi, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, E. Ikenaga, Y. Yamashita, S. Ueda, and K. Kobayashi, Phys. Rev. B 84:224416,2011.
- [90]H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak and M. Rabah. Phys. Status Solidi B 246, No. 7 :1580–1586, 2009.
- [91]W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [92]A.Reuss, Z. Angew. Math. Mech.,9: 49, 1929.
- [93]R.Hill, Proc. Phys. Soc. London, 65: 350, 1952.
- [94]H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, H. Ali, B. Reshak, Physica B, Condens. Matter 405 : 3515–3519, 2010.
- [95]S. F. Pugh, Philos. Mag. 45 : 823-843, 1954.
- [96] J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. 31: 1,2001.
- [97]Z. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 32: 345–350,2014.
- [98]O.L.Anderson, J.Phys.Chem.Solids 24: 909,1963.
- [99]E.Schreiber, O.L.Anderson and N.Soga, McGraw-Hill, NewYork, (1973).
- [100]G. Lehmann and M. Tani, phys. stat. sol. (b) 54: 469,1972.
- [101]P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Anderson, Phys. Rev. B 49: 16223–16233,1994.
- [102]G.Z. Xu, E.K. Liu, Y. Du, G.J. Li, G.D. Liu, W.H. Wang, G.H. Wu, Europhys. Lett. 102: 17007,2013.
- [103]A.R. Williams, V.I. Moruzzi, A.P. Malozemoff, K. Terakura, IEEE Trans. Magn. 19 (1983) 1983.
- [104] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66: 174429,2002.
- [105]H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D 40: 1507–1523,2007.
- [106]Coey, J. M. D. and M. Venkatesan (2002). "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited)." Journal of Applied Physics 91(10): 8345-8350.
- [107] Tisuan, C.-V. (2000). "Thèse de doctorat. Magnétisme et transport polarisé en spin dans des jonctions tunnel magnétiques. Utilisation du transport tunnel comme sonde micromagnétique." Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université Louis Pasteur.

- [108] Bowen, M., M. Bibes, et al. (2003). "Nearly total spin polarization in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ from tunneling experiments." *Applied Physics Letters* 82(2): 233-235.
- [109] Lu, Y., X. W. Li, et al. (1996). "Large magneto tunneling effect at low magnetic fields in micrometer-scale epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ tunnel junctions." *Phys. Rev. B* 54:R8357.
- [110] De Teresa, J. M., A. Barthelemy, et al. (1999). "Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions." *Science* 286(5439): 507-509.
- [111] Jo, M. H., N. D. Mathur, et al. (2000). "Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions." *Physical Review B* 61(22): R14905-R14908.
- [112] Li, X. W., A. Gupta, et al. (1998). "Fabrication and properties of heteroepitaxial magnetite, (Fe_3O_4) tunnel junctions." *Applied Physics Letters* 73(22): 3282-3284.
- [113] Hu, G. and Y. Suzuki (2002). "Negative Spin Polarization of Fe_3O_4 in Magnetite/Manganite-Based Junctions." *Phys. Rev. Lett.* 89: 276601.
- [114] Sakuraba, Y., J. Nakata, et al. (2005). "Huge spin-polarization of L2(1)-ordered CO_2MnSi epitaxial Heusler alloy film." *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 44: L1100.
- [115] Bibes, M., K. Bouzehouane, et al. (2003). "Tunnel magnetoresistance in nanojunctions based on $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$." *Applied Physics Letters* 83(13): 2629-2631.
- [116] Pierce, D. T., R. J. Celotta, et al. (1982). "Spin-dependent elastic scattering of electrons from a ferromagnetic glass, $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$." *Phys. Rev. B* 26: 2566.
- [117] Moodera, J. S., J. Nowak, et al. (1998). "Interface magnetism and spin wave scattering in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions." *Phys. Rev. Lett.* 80: 2941.

Publications Internationales

1-M.H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran, W.K. Ahmed, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393 (2015) 165–174.

2-M. Benkabou, H. Rached, A. Abdellaoui, D. Rached, R. Khenata, M.H. Elahmar, B. Abidri, N. Benkhattou, S. Bin-Omran, *Journal of Alloys and Compound* 647, (2015), 276–286

3-M.H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, S. Benalia, R. Khenata, Z.E. Biskri, S. Bin Omran, *Materials Science-Poland Structural stability, electronic structure and magnetic properties of the new hypothetical half-metallic ferromagnetic full-Heusler alloy CoNiMnSi*