

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Génie Electrique**



N° d'ordre : D...../2022

**THESE**

En vue de l'obtention du diplôme de  
Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle

**Filière Génie Electrique**

**Spécialité : Matériaux optoélectroniques et énergie**

Présentée par :

**MOSTEFA Zohra**

THEME :

**Etude des propriétés électroniques et optiques des alliages  
quaternaires de type Heusler**

Soutenue le 14/06/2022

Devant le jury composé de :

SENOUCI Khaled	Professeur	Université de Mostaganem	Président
MADOURI Djamel	Professeur	Université Oran1 Ahmed Ben Bella	Examineur
YAhLA Houari	M.C.A	Université de Mostaganem	Examineur
MESKINE Said	M.C.A	Université de Mostaganem	Examineur
BOUKRA AbdelAziz	Professeur	Université de Mostaganem	Directeur de thèse
BOUKORTT Abdelkader	Professeur	Université de Mostaganem	Co-directeur de thèse

Année Universitaire 2021-2022

## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M).

Tout d'abord, je remercie DIEU qui m'a donné la force, la volonté, la patience et le courage pour réaliser ce travail de thèse.

Je remercie en tout premier lieu mon directeur de thèse, le **Professeur Boukra AbdelAziz**, grâce à qui j'ai atteint ce stade aujourd'hui. Je le remercie aussi pour ses encouragements, son soutien et ses orientations durant l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à remercier mon co-directeur de thèse, le **Professeur Boukortt Abdelkader**, pour son attention et son aide.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur **Senouci Khaled, Professeur** à l'université Abdelhamid Ibn Badis, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **Madouri Djamel, Professeur** à l'université d'Oran1, Ahmed Ben bella et à Messieurs **Yahla Houari** et **Meskine Said**, Maîtres de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis, d'avoir accepté d'examiner ma thèse.

Je remercie également tous mes professeurs, en particulier mes chères professeures, Madame **Meghoufel Zahira Faïza** et Madame **Bencherif Yamina** pour leurs précieux conseils et orientations pendant la période de mes études.

J'exprime mes sincères remerciements à mes amies du laboratoire, **Ghalem Amina, Cherifi Fatiha, Kara Ilham, Mahi Fatma**, pour leurs amitiés et leur soutien continu.

Un grand merci à mon mari **Chachouaa Sid Ahmed** pour ses encouragements, son soutien et sa patience durant la période de thèse.

Mes plus chers remerciements sont dédiés à mes parents, ma petite fille, mes sœurs, mon frère, ma belle-mère et mes belles-sœurs pour leurs encouragements et leur soutien tout au long des années d'études.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

## Table des matières

<b>Résumé</b> .....	1
<b>Introduction générale</b> .....	3
<b>Chapitre I : Principes de base de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</b>	
I.1. Introduction .....	9
I.2. Equation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer .....	9
I.3. Approximations des électrons indépendants .....	11
I.3.1. Approximation de Hartree (1928) .....	11
I.3.2. Approche de Hartree-Fock (1930) .....	12
I.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	12
I.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn(1964) .....	13
I.4.2. Résolution des équations de Kohn et Sham .....	14
I.4.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation .....	16
I.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) .....	16
I.4.3.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	18
I.4.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) .....	18
I.5. Méthodes de premier principe .....	19
I.5.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	19
I.5.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW) .....	21
I.5.3. Méthode des ondes planes augmentées +orbitales locales .....	21
I.5.4. Principe de la méthode FP-LAPW .....	22
I.6. Le code Wien2k .....	22
Références .....	25
<b>Chapitre II : Composés Heusler et Alliages à Mémoire de Forme (AMF)</b>	
II.1. Composés Heusler .....	29
II.1.1. Introduction .....	29
II.1.2. Nomenclatures des composés Heusler .....	29
II.1.3. Structure cristalline des composés Heusler .....	30
II.1.3.1. Structure demi-Heusler .....	30
II.1.3.2. Structure full-Heusler régulière .....	31
II.1.3.3. Structure full-Heusler inverse .....	32
II.1.3.4. Structure Heusler quaternaire .....	33
II.2. Ferromagnétisme demi-métallique .....	34
II.2.1. Modèle du champ cristallin .....	35
a) Champ cristallin octaédrique .....	36
b) Champ cristallin tétraédrique .....	36
II.2.2. Origine du gap dans les composés Heusler .....	37

II.2.2.1. Composés de structure $C1_b$ .....	37
II.2.2.2. Composés de structure $L2_1$ .....	38
II.3. Règle de Slater-Pauling.....	39
II.4. Alliages à Mémoire de forme (AMF) .....	40
II.4.1. Introduction.....	40
II.4.2 Transformation de phase martensitique .....	41
II.4.3. Propriétés thermomécaniques des AMF .....	43
II.4.3.1 Superélasticité.....	43
II.4.3.2 Effet mémoire simple sens.....	43
II.4.3.3. Effet mémoire double sens.....	44
II.4.3.4. Effet caoutchoutique .....	44
II.4.3.5. Effet amortissant.....	44
II.4.4. Applications des AMF .....	44
Références.....	46
<b><i>Chapitre III : Etude ab-initio des composés Heusler quaternaires <math>CoFeTiZ</math> (<math>Z=P, As</math> et <math>Sb</math>)</i></b>	
III.1. Introduction.....	49
III.2. Détails de calcul.....	49
III.3. Optimisation structurale .....	50
III.4. Stabilité des composés $CoFeTiZ$ .....	53
III.4.1. Stabilité mécanique.....	54
III.4.2. Stabilité dynamique .....	57
III.4.3. Stabilité thermodynamique.....	60
III.5. Propriétés électroniques.....	60
III.5.1. Structure de bandes et densité d'états .....	60
III.6. Propriétés magnétiques.....	69
III.6.1. Effet de la contrainte hydrostatique .....	71
III.7. Propriétés optiques.....	74
III.7. 1. Fonction diélectrique .....	76
III.7. 2. Indice de réfraction et coefficient d'extinction.....	79
III.7. 3. Coefficient d'absorption.....	81
III.7. 4. Conductivité optique .....	81
III.7. 5. Réflectivité et fonction de perte d'énergie.....	82
Références.....	84
<b><i>Chapitre IV: Etude ab-initio des alliages Heusler pseudo-quaternaires <math>Co_2Ti_{1-x}Fe_xZ</math> (<math>Z=Ge, Sn</math> et <math>As</math>)</i></b>	
IV.1. Introduction .....	88
IV.2. Méthode de calcul.....	88
IV.3. Propriétés structurales .....	89
IV.4. Stabilité des alliages $Co_2Ti_{1-x}Fe_xZ$ .....	95

IV.4.1. Stabilité mécanique.....	95
IV.4.2. Stabilité thermodynamique.....	96
IV.5. Propriétés électroniques .....	98
IV.5.1 Structures de bandes.....	98
IV.5.2 Densité d'états.....	106
IV.6. Propriétés magnétiques.....	109
IV.7. Transformation martensitique .....	110
IV.7.1. Introduction .....	110
IV.7.2. Structures cristallines .....	111
IV.7.3. Optimisation structurale de la phase martensite.....	113
IV.7.4. Stabilité de la phase martensitique.....	115
IV.7.5. Température de transformation martensitique .....	117
IV.7.6. Propriétés magnétiques .....	118
Références.....	120
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>123</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.....	16
<b>Figure I.2 :</b> Répartitions des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (S) et en une région interstitielle (I).....	20
<b>Figure I.3 :</b> Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système sous le programme Wien2k.....	24
<b>Figure II.1:</b> Tableau périodique illustrant les combinaisons possibles des alliages Heuslers.....	30
<b>Figure II.2 :</b> (a) Structure NaCl, (b) Structure zinc-blende et c) Structure demi-Heusler .....	31
<b>Figure II.3 :</b> (a) Structure Zinc-blende, b) Structure de type Cu <sub>2</sub> MnAl (full-Heusler régulière) .....	32
<b>Figure II.4 :</b> Structure de type CuHg <sub>2</sub> Ti (full-Heusler inverse).....	32
<b>Figure II.5 :</b> Structure Heusler quaternaire LiMgPdSn.....	33
<b>Figure II.6 :</b> Représentation schéma de la densité d'états de plusieurs types de matériaux. Les flèches indiquent les états de spins majoritaires et minoritaires .....	35
<b>Figure II.7 :</b> Représentation spatiale des cinq orbitales d.....	35
<b>Figure II.8 :</b> Ion métallique en coordination octaédrique (à gauche), diagramme d'énergie des orbitales d en symétrie octaédrique (à droite).....	36
<b>Figure II.9 :</b> Ion métallique en coordination tétraédrique (à gauche), diagramme d'énergie des orbitales d en symétrie tétraédrique (à droite).....	37
<b>Figure II.10 :</b> Illustration schématique du gap de l'alliage NiMnSb.....	38
<b>Figure II.11 :</b> Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire de l'alliage full-Heusler Co <sub>2</sub> MnGe.....	39
<b>Figure II.12 :</b> Moments magnétiques totaux calculés pour les alliages demi-Heusler. Les cercles vides indiquent les composés s'écartant de la courbe de Slater-Pauling. A droite : Idem pour les alliages full-Heusler.....	40
<b>Figure II.13 :</b> Exemples de déformations par distorsion de réseau d'un système cubique. (1) dilatation le long d'un axe, tandis qu'un second se contracte, ce qui conduit à un réseau tétragonal. (2) en raison d'un cisaillement le long de (001), un système monoclinique est créé.....	42
<b>Figure II.14 :</b> Transformation austénite-martensite.....	42
<b>Figure II.15 :</b> Effet mémoire simple sens.....	44
<b>Figure III.1 :</b> Trois types de cellule primitive à quatre atomes du composé Heusler quaternaire CoFeTiZ (Z=P, As, Sb).....	50
<b>Figure III.2 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{mt}$ $K_{max}$ du composé CoFeTiAs.....	51
<b>Figure III.3 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CoFeTiZ (Z=P, As et Sb).....	52
<b>Figure III.4 :</b> Courbes de dispersion des phonons des composés CoFeTiZ (Z= P, As et Sb).....	59

<b>Figure III.5</b> : Structures de bandes et densité d'états totale des spins-up et des spins-down avec les différents types d'orbitales de composé CoFeTiP.....	62
<b>Figure III.6</b> : Structures de bandes et densité d'états totale des spins-up et des spins-down de composé CoFeTiAs.....	63
<b>Figure III.7</b> : Structures de bandes et densité d'états totale des spins-up et des spins-down du composé CoFeTiSb.....	64
<b>Figure III.8</b> : Densités d'états totales et partielles du composé CoFeTiP.....	65
<b>Figure III.9</b> : Densités d'états totales et partielles du composé CoFeTiAs.....	66
<b>Figure III.10</b> : Densités d'états totales et partielles du composé CoFeTiSb.....	67
<b>Figure III.11</b> : Hybridation entre les orbitales d des atomes de métaux de transition.....	68
<b>Figure III.12</b> : Représentation schématique des niveaux d'énergie de la structure de bandes des spins des spins majoritaires et minoritaires .....	69
<b>Figure III.13</b> : Variation du moment magnétique total et atomique des composés CoFeTiZ sous contrainte hydrostatique.....	72
<b>Figure III.14</b> : Variation du maximum de la BV et du minimum de la BC des spins down des composés CoFeTiZ sous contrainte hydrostatique. Le niveau de Fermi est pris à 0 eV.....	73
<b>Figure III.15</b> : Illustration schématique des transitions (a) interbandes et (b) intrabandes.....	74
<b>Figure III.16</b> : Réponse en fréquence de partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés CoFeTiZ.....	78
<b>Figure III.17</b> : Réponse en fréquence de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés CoFeTiZ.....	78
<b>Figure III. 18</b> : Réponse en fréquence de l'indice de réfraction des composés CoFeTiZ.....	80
<b>Figure III.19</b> : Réponse en fréquence du coefficient d'extinction des composés CoFeTiZ.....	80
<b>Figure III.20</b> : Réponse en fréquence du coefficient d'absorption des composés CoFeTiZ.....	81
<b>Figure III.21</b> : Réponse en fréquence de la conductivité optique des composés CoFeTiZ.....	82
<b>Figure III.22</b> : Réponse en fréquence de la réflectivité des composés CoFeTiZ.....	83
<b>Figure III.23</b> : Réponse en fréquence de la fonction de perte d'énergie des composés CoFeTiZ....	83
<b>Figure IV.1</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).....	91
<b>Figure IV.2</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).....	92
<b>Figure IV.3</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).....	93
<b>Figure IV.4</b> : Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration de Fer des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ , $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ et $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .....	95
<b>Figure IV.5</b> : Variation de l'énergie de formation des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ , $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ et $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ en fonction de la concentration de Fer.....	97

<b>Figure IV.6 :</b> Structures de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).....	99
<b>Figure IV.7 :</b> Structures de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).....	101
<b>Figure IV.8 :</b> Structures de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .....	103
<b>Figure IV.9 :</b> Variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration de Fer des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ et $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ .....	105
<b>Figure IV.10 :</b> Densité d'états totale des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).....	107
<b>Figure IV.11 :</b> Densité d'états totale des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).....	108
<b>Figure IV.12 :</b> Moment magnétique totale des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ et $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ .....	109
<b>Figure IV.13 :</b> Structures cristallines de l'alliage $\text{Co}_2\text{TiAs}$ , cubique (à gauche) et tétragonale (à droite).....	111
<b>Figure IV.14 :</b> Différence d'énergie entre les phases austénite et martensite en fonction du rapport $c/a$ de l'alliage $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .....	112
<b>Figure IV.15 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase tétragonale et cubique des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .....	114
<b>Figure IV.16 :</b> Densité d'états totale de la phase cubique et tétragonale des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .....	116
<b>Figure IV.17 :</b> $\Delta E$ , $T_M$ et $e/a$ en fonction de la composition de Fer des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .....	117
<b>Figure IV.18 :</b> Moment magnétique total en fonction de la composition de Fer pour les phases austénite et martensite des alliages $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .....	118



## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b> Différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler $C1_b$ .....	31
<b>Tableau II.2</b> Occupations des sites non équivalents dans la structure Heusler $XX'YZ$ .....	33
<b>Tableau III.1</b> Occupations des sites non équivalents dans les composés Heusler quaternaires $CoFeTiZ$ ( $Z=P, As$ et $Sb$ ).....	50
<b>Tableau III.2</b> Paramètres structuraux des composés $CoFeTiZ$ ( $Z=P, As$ et $Sb$ ).....	53
<b>Tableau III.3</b> Constantes élastiques $C_{ij}$ (GPa), le module de compressibilité $B$ (GPa), le module de cisaillement $G$ (GPa), coefficient de Poisson, facteur d'anisotropie et température de fusion $T_f$ (K) des composés $CoFeTiZ$ ( $Z=P, As$ et $Sb$ ).....	56
<b>Tableau III.4</b> Moment magnétique total et partiel des composés $CoFeTiZ$ ( $Z=P, As$ et $Sb$ ).....	70
<b>Tableau IV.1</b> Paramètres structuraux des alliages $Co_2Ti_{1-x}Fe_xZ$ ( $Z=Ge, Sn, As$ ).....	94
<b>Tableau IV.2</b> Constantes élastiques des alliages $Co_2Ti_{1-x}Fe_xZ$ ( $Z=Ge, Sn, As$ ).....	96
<b>Tableau IV.3</b> Propriétés structurales calculées pour les phases cubiques et tétraogonales des alliages $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$ .....	113
<b>Tableau IV.4</b> Constantes élastiques des alliages $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$ .....	115
<b>Tableau IV.5</b> Moments magnétiques des atomes (en $\mu B$ /atome) des alliages $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$ .....	119

## Résumé :

Nous avons utilisé la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de deux séries de matériaux, les composés Heuslers quaternaires  $\text{CoFeTiZ}$  ( $Z=\text{P, As, Sb}$ ) et les alliages Heusler pseudo-quaternaires  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$  ( $Z=\text{Ge, Sn, As}$ ) pour des concentrations  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ , et 1.

La stabilité de la phase ferromagnétique de type (I) des composés quaternaires  $\text{CoFeTiZ}$  est confirmée par le calcul des constantes élastiques, des fréquences de dispersion des phonons et de l'énergie de formation. Le tracé des structures de bandes montre que ces composés sont demi-métalliques et présentent une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi. Le gap d'énergie dans la direction des spins-down se situe entre les états  $t_{1u}$  occupés et les états  $e_u$  inoccupés de valeurs égales à 0.81, 0.80 et 0.79 eV pour les composés  $\text{CoFeTiP}$ ,  $\text{CoFeTiAs}$ ,  $\text{CoFeTiSb}$ , respectivement. Les composés étudiés présentent un moment magnétique total de 2.0  $\mu\text{B}$  dont la valeur obéit à la règle de Slater-Pauling. Les propriétés optiques de ces composés ont été étudiées en déterminant la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, la conductivité optique et la fonction de perte d'énergie.

Tous les alliages pseudo-quaternaires  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$ , à l'exception du  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ , présentent un caractère demi-métallique avec un gap d'énergie dans la direction des spins-down. Le gap diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de Fer et présente une déviation négative par rapport à la courbe linéaire. Cette déviation est plus importante dans le cas des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ . L'ajout du Fer améliore le magnétisme des alliages étudiés dont la valeur du moment magnétique total passe de 2  $\mu\text{B}$  pour une concentration  $x=0$  à une valeur de 6  $\mu\text{B}$  pour une concentration  $x=1$ .

La distorsion de la structure cubique (austénite) des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  induit une transformation martensitique (tétraogonale). Pour des rapports  $c/a$  de 1.30, 1.26, 1.22, 1.17 et 1.16, correspondant à des concentrations  $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et 1, les phases martensites deviennent énergétiquement plus stables. Les valeurs négatives du module de cisaillement montrent que les phases austénites de ces alliages sont élastiquement instables et, par conséquent, devraient subir des transformations martensitiques. La stabilité des phases martensitiques est confirmée par le calcul de la densité d'états polarisés en spin au niveau de Fermi. L'ajout du Fer dans l'alliage  $\text{Co}_2\text{TiAs}$  conduit à une diminution de la température de transformation martensitique  $T_M$ . Avec une température  $T_M$  supérieure à la température ambiante pour  $x = 0$  et 0.25, ces composés devraient se comporter comme des alliages à mémoire de forme.

**Mots clés :** DFT, demi-métallicité, moment magnétique, phase austénite, phase martensite, température de transformation martensitique, alliage à mémoire de forme.

## Abstract:

Structural, electronic, magnetic and optical properties of two series of materials, the quaternary Heusler compounds  $\text{CoFeTiZ}$  ( $Z=\text{P, As, Sb}$ ) and the pseudo-quaternary Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$  ( $Z=\text{Ge, Sn, As}$ ) for concentrations  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$ , are investigated by using the DFT method.

The stability of the ferromagnetic type (I) phase of  $\text{CoFeTiZ}$  compounds is confirmed by the calculation of elastic constants, phonon dispersion frequencies and formation energy. The band structures calculations show that these compounds are half-metallic and exhibit 100% spin polarization at the Fermi level. The energy gap in the spin-down direction lies between the occupied  $t_{1u}$  states and the unoccupied  $e_u$  states with values equal to 0.81, 0.80 and 0.79 eV  $\text{CoFeTiP}$ ,  $\text{CoFeTiAs}$ ,  $\text{CoFeTiSb}$ , respectively. These compounds exhibit a total magnetic moment of 2.0  $\mu\text{B}$  and obey the Slater-Pauling rule. The optical properties of these compounds are studied by determining the dielectric function, refractive index, extinction coefficient, absorption coefficient, optical conductivity and energy loss function.

All of the pseudo-quaternary alloys, except  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ , are predicted to be half-metallic ferromagnets with an energy gap in the spin-down direction. It decreases with increasing Fe concentration and exhibits a negative deviation from the linear curve. The deviation is greater in the case of  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$  alloys. The addition of Fe improves the magnetism of the studied alloys. The value of the total magnetic moment increases from 2  $\mu\text{B}$  for a concentration  $x=0$  to a value of 6  $\mu\text{B}$  for a concentration  $x=1$ .

The distortion of the cubic structure (austenite) of  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  Heusler alloys induces a tetragonal transformation (martensite). For  $c/a$  ratios of 1.30, 1.26, 1.22, 1.17 and 1.16, corresponding to concentrations  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$ , the martensitic phases become energetically more stable. The negative values of the shear modulus parameter mean that the austenite phases of these alloys are elastically unstable, and consequently are expected to undergo martensitic transformations. The stability of the martensitic phases is confirmed by calculating the total spin-polarized density of states at the Fermi level. The addition of Fe to the  $\text{Co}_2\text{TiAs}$  alloy leads to a decrease in the martensitic transformation temperature  $T_M$ . With a temperature  $T_M$  higher than the room temperature for  $x=0$  and 0.25, these compounds are expected to behave like high-temperature shape memory alloys.

**Keywords:** DFT, half-metal, magnetic moment, austenite phase, martensite phase, martensitic transformation temperature, shape memory alloy.

## ملخص:

تمت دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية و البصرية لسلسلتين من المواد، مركبات هوسلر الرباعية  $\text{CoFeTiZ}$  ( $Z= \text{P, Sb, As}$ ) والشبه الرباعية  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$  ( $Z=\text{Ge, Sn, As}$ ) من أجل  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  و 1 باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT).

تم تأكيد استقرار المرحلة المغناطيسية من النوع (I) للمركبات  $\text{CoFeTiZ}$  ( $Z=\text{P, Sb, As}$ ) من خلال حساب الثوابت المرنة وترددات إنتشار الفونونات وطاقة التكوين. تكشف الخصائص الإلكترونية أن هذه المركبات نصف معدنية وتظهر استقطاباً بنسبة 100% على مستوى فيرمي. تنحصر فجوة الطاقة بين حالات  $t_{1u}$  المشغولة وحالات  $e_u$  الغير مشغولة بقيمة تساوي 0.81، 0.80 و 0.79 eV للمركبات  $\text{CoFeTiP}$ ،  $\text{CoFeTiAs}$  و  $\text{CoFeTiSb}$  على التوالي. تمتلك هذه المركبات عزماً مغناطيسياً إجمالياً يبلغ 2.0  $\mu\text{B}$  وتخضع لقاعدة سلانتر- باولينغ. تمت دراسة الخواص البصرية لهذه المركبات عن طريق تحديد دالة العزل الكهربائي، معامل الانكسار، معامل الخمود، معامل الامتصاص، الموصلية الضوئية ودالة فقد الطاقة.

نتوقع أن تكون جميع المركبات الشبه الرباعية  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$  باستثناء  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  نصف معدنية مع وجود فجوة طاقة التي تتناقص مع زيادة تركيز الحديد. تظهر فجوة الطاقة انحرافاً سالباً عن المنحنى الخطي والذي يكون أكبر بالنسبة للمركبات  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ . تتحسن مغناطيسية المركبات المدروسة بإضافة الحديد حيث ترتفع قيمة العزم المغناطيسي الكلي من 2  $\mu\text{B}$  عند  $x=0$  إلى 6  $\mu\text{B}$  عند  $x=1$ .

يؤدي تشويه الهيكل المكعب (الأوستينيت) لسبائك هوسلر  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  إلى تحول رباعي الزوايا (martensite). عند  $c/a=1.30, 1.26, 1.22, 1.17$  و 1.16 المقابلة للتركيزات  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  و 1 تصبح الأطوار الرباعية أكثر استقراراً. القيم السالبة لمعامل القص تبين أن مراحل الأوستينيت لهذه السبائك غير مستقرة بشكل مرن، وبالتالي من المتوقع أن تخضع لتحولات مارتينسية. يتم التأكد من استقرار الأطوار المارتينسية من خلال حساب الكثافة الإجمالية للأطوار عند مستوى فيرمي. إضافة الحديد إلى سبيكة  $\text{Co}_2\text{TiAs}$  تؤدي إلى انخفاض درجة حرارة التحول المارتينسي  $T_M$ . مع درجة حرارة  $T_M$  أعلى من درجة حرارة المحيط عند  $x=0$  و 0.25، نتوقع أن تتصرف هذه المركبات كسبائك متذكّرة للشكل ذات درجة حرارة عالية.

**الكلمات الرئيسية:** نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، نصف معدن، العزم المغناطيسي، أوستينيت، مارتينسييت، حرارة التحول المارتينسي، سبيكة متذكّرة للشكل.

## Introduction générale

La découverte des alliages Heusler remonte à 1903 lorsque Friedrich Heusler, un ingénieur minier et chimiste allemand, a rapporté que l'ajout d'éléments sp transforme l'alliage Cu-Mn en un matériau ferromagnétique même si l'alliage ne contient aucun élément ferromagnétique [1]. Divers phénomènes magnétiques peuvent être retrouvés dans une même famille d'alliages Heusler, tels que le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le magnétisme non colinéaire. Les alliages Heusler ont suscité un intérêt expérimental et théorique considérable en raison de leurs propriétés électroniques diverses, qui peuvent être utilisées dans différentes applications telles que la spintronique, les effets thermoélectriques (TE), les effets de mémoire de forme magnétique et la supraconductivité [2-4]

Le concept de ferromagnétisme demi-métallique a été introduit pour la première fois par de Groot et al. en 1983, sur la base de calculs de structure de bandes dans des composés demi-Heusler NiMnSb et PtMnSb [5]. Ces matériaux, sont métalliques pour une direction de spin et en même temps semi-conducteurs pour l'autre direction de spin conduisant à une polarisation en spin de 100 % des états électroniques au niveau de Fermi. Cette propriété rend ces systèmes attractifs pour des applications dans le domaine de la spintronique. On peut citer les travaux de Ishida et al. sur les alliages full-Heusler de type  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , ( $Z=\text{Si}, \text{Ge}$ ) qui sont également des demi-métaux [6, 7].

Les structures Heusler sont compatibles avec les semi-conducteurs conventionnels (structures de type Zinc blende et NaCl)), et la plupart d'entre elles possèdent un ferromagnétisme à une température supérieure à l'ambiante [8, 9]. Pour concevoir des matériaux dans les alliages Heusler quaternaires,  $\text{XX'YZ}$  est réalisé en échangeant les éléments X, X', Y et Z ou en les substituant avec d'autres éléments. En 2009, Dai et al. ont montré par des calculs ab-initio que le composé quaternaire  $\text{CoFeMnSi}$  possède un grand gap demi-métallique [10] et ont démontré que parmi trois superstructures non équivalentes, le composé préfère la structure où la demi-métallicité se produit. Au cours des années suivantes, des matériaux demi-métalliques à base de Ni et de Co ont été synthétisés expérimentalement [11, 12], tous les demi-métaux, à l'exception du  $\text{NiFeMnGa}$ , auraient une température de Curie supérieure à 550 K, ce qui en fait des candidats potentiels pour les applications à température ambiante. Dans une étude expérimentale des alliages Heusler quaternaires à base de Co, le  $\text{CoFeMnSi}$  a été signalé comme un demi-métal corroborant l'étude théorique de Dai et al. [10].

En 2013, à l'aide de calculs de premier principe, Gao et ses collaborateurs ont étudié les composés  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z=\text{Al, Si, Ga, Ge}$ ) et prédit la demi-métallicité de ces composés [13]. Les composés  $\text{CoFeCrSi}$  et  $\text{CoFeCrAl}$  présentent un gap significatif et une demi-métallicité robuste alors que le composé  $\text{CoFeCrAl}$  sa demi-métallicité est détruite en appliquant une contrainte hydrostatique. Cependant,  $\text{CoFeCrGa}$  a été vérifié expérimentalement en tant que semi-conducteur sans gap de spin (spin gapless) jusqu'à la température de 250 K [14].

Sur la base d'un calcul DFT, Gao et al. ont étudié un grand nombre de composés Heusler quaternaires, parmi eux 70 sont des semi-conducteurs stables et sans gap [15]. Récemment, Aull et son équipe ont étudié un groupe d'alliages Heusler quaternaires et identifié des semi-conducteurs sans gap et des demi-métaux appropriés pour les diodes tunnel magnétiques et les transistors [16].

Les autres propriétés sont liées à la combinaison des caractéristiques magnétiques et structurales des alliages Heusler. A basse température, plusieurs composés Heusler subissent une transition d'une phase austénitique de haute symétrie, stable à haute température, à une phase martensitique de basse symétrie stable à basse température dans le cas où on fait varier expérimentalement la température pour passer d'une phase à l'autre. Si c'est la pression qui varie, alors on aura des cas où la phase de haute symétrie sera la phase stable à haute pression. Ces composés sont appelés alliages à mémoire de forme (AMF).

Dans le cas où les alliages Heusler sont magnétiques en phase martensitique, ils peuvent présenter l'effet magnétique à mémoire de forme. Dans ces alliages, un champ magnétique externe peut induire des contraintes importantes lorsqu'il est appliqué à l'état martensitique. On peut citer le composé  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , l'un des matériaux magnétiques à mémoire de forme le mieux compris, qui a été largement étudié [17–23]. Les alliages à mémoire de forme sont des matériaux intelligents qui peuvent être utilisés comme capteurs et actionneurs dans différents domaines. L'effet magnétocalorique inverse (MCE) trouve son origine dans une transformation de phase martensitique qui modifie les interactions d'échange en raison du changement des paramètres de maille. A la phase martensitique, l'application d'un champ magnétique provoque le refroidissement de l'échantillon. Cette caractéristique est considérée comme prometteuse pour le développement de réfrigérants économiques et écologiques fonctionnant près de la température ambiante.

Dans ce travail de thèse, nous effectuons des calculs ab-initio dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de deux séries de matériaux, les composés Heuslers quaternaires  $\text{CoFeTiZ}$  ( $Z=\text{P, As, Sb}$ ) et les alliages Heusler pseudo-quaternaires  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$  ( $Z=\text{Ge, Sn, As}$ ) pour des concentrations  $x$  variant de 0 à 1 par pas de 0.25.

Dans le chapitre un, nous discutons des principaux aspects de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), des différentes approximations ainsi que de la méthode des d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée dans nos calculs.

Dans le deuxième chapitre nous présentons une introduction sur les matériaux Heusler et les alliages à mémoire de forme

Les résultats de notre étude sont rassemblés dans les chapitres trois et quatre. Le chapitre trois est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des alliages Heusler quaternaires en vue d'une éventuelle application dans le domaine de la spintronique. Le chapitre quatre est dédié à l'étude des propriétés électronique et magnétique des alliages Heusler pseudo-quaternaires présentant des propriétés demi-métalliques et des effets de mémoire de forme.

## Références

- [1] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 219 (1903).
- [2] L. Bainsla, M. M. Raja, A. K. Nigam and K. G. Suresh, *J. Alloys Compd.* 651, 631 (2015).
- [3] B. Wang, X. Zhang, Y. Zhang, S. Yuan, Y. Guo, S. Dong and J. Wang, *Mater. Horiz.* 7, 1623 (2020).
- [4] H. Yin, C. Liu, G. P. Zheng, Y. Wang and F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* 114, 192903, (2019).
- [5] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [6] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, and J. Ishida, *J. Phys. F: Met. Phys.* 12, 1111 (1982).
- [7] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 2152 (1995).
- [8] Z. Feng, Y. Fu, Y. Zhang and D. J. Singh, *Phys. Rev. B.* , 101, 064301 (2020).
- [9] Y. Yan, J. Yang, J. Li, Y. Wang and W. Ren, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 52, 495303 (2019).
- [10] X. Dai, G. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105, 07E901 (2009).
- [11] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 83, 184428 (2011).
- [12] V. Alijani, S. Ouardi, G. H. Fecher, J. Winterlik, S. S. Naghavi, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, E. Ikenaga, Y. Yamashita, et al., *Phys. Rev. B* 84, 224416 (2011).
- [13] G. Gao, L. Hu, K. Yao, B. Luo, N. Liu, *J. Alloys Compd.* 551, 539 (2013).
- [14] L. Bainsla, A. Mallick, M. M. Raja, A. Coelho, A. Nigam, D. D. Johnson, A. Alam, K. Suresh, *Phys. Rev. B* 92, 045201 (2015).
- [15] Q. Gao, I. Opahle, H. Zhang, *Phys. Rev. Mater.* 3, 024410 (2019).
- [16] T. Aull, E. Şaşıoğlu, I. Maznichenko, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig, I. Galanakis, *Phys. Rev. Mater.* 3, 124415 (2019).
- [17] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V. V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1966 (1996).
- [18] K. Ooiwa, K. Endo, A. Shinogi, *J. Magn. Magn. Mater.* 104-107, 2011 (1992).
- [19] V. A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, I.N. Vitenko, *Scr. Mater.* 33, 1239 (1995).
- [20] R. Tickle, R. D. James, *J. Magn. Magn. Mater.* 195, 627 (1999).

- [21] M. Ohtsuka, M. Sanada, M. Matsumoto, K. Itagaki, *Mater. Sci. Eng. A* 378, 377 (2004).
- [22] V. A. Chernenko, S. Besseghini, T. Kanomata, H. Yoshida, T. Kakeshita, *Scr. Mater.* 55, 303 (2006).
- [23] S. Özdemir Kart, M. Uludoğan, I. Karaman, T. Çağın, *Phys. Status Solidi A* 205, 1026 (2008).



## *Chapitre I*

### *Principes de base de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*

## I.1. Introduction

A l'échelle microscopique dans le solide, les électrons et les noyaux sont des particules élémentaires, leur comportement est décrit par les lois de la mécanique quantique. Sa modélisation peut être posée sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le système [1, 2]. Les méthodes de calcul quantique des structures électroniques reposent en premier lieu sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système donné, avec la détermination de l'énergie propre et des fonctions d'onde du système.

Plusieurs méthodes de résolution ont été introduites pour résoudre cette fameuse équation, toutes ces méthodes ont dû passer par plusieurs approximations [3]. Parmi les approximations qui ont été introduites, on trouve l'approximation de Born Oppenheimer et celle de Hartree-Fock qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger mais pas pour un grand nombre de particules. Pour cela, la théorie de la fonctionnelle de la densité est devenue un outil théorique largement utilisé pour la description et l'analyse des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, pratiquement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électron [4, 5].

## I.2. Equation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer

Tout état stationnaire d'un système quantique formé d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction positionnés respectivement en  $\vec{r}_i$  et  $\vec{R}_I$  est décrit par une fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$ , qui est fonction propre de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [6-10]:

$$H\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad I.1$$

Où

$$H = T_N + T_e + V_{N-e} + V_{e-e} + V_{N-N}$$

et

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$V_{N-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.}$$

Soit :

$$H = - \sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}_I}^2}{2 M_I} - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2 m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad I.2$$

Où  $\hbar$  est la constante réduite de Planck et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

Dans ce qui suit nous utiliserons des unités atomiques pour simplifier l'écriture des formules.

En unités atomiques, on a  $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ .

L'hamiltonien  $H$  devient :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_{\vec{R}_I}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{ij} \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad I.3$$

En pratique, il n'est possible de résoudre l'équation de Schrödinger que pour de petits systèmes simples tels que l'atome d'hydrogène. Pour les systèmes plus grands comme les molécules et les solides, des approximations supplémentaires doivent être faites.

Le fait que la masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des noyaux, leur énergie cinétique  $T_n$  peut être négligée, et leur énergie potentielle répulsive  $V_{n-n}$  devient constante [12]. Il est donc possible de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, c'est l'approximation de Born-Oppenheimer [11].

En considérant la position des noyaux fixe, la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$  peut être réécrite comme le produit de deux fonctions d'onde, celle des noyaux  $\Psi_N$  et celle des électrons  $\Psi_e$  :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \cdot \Psi_N(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad I.4$$

L'énergie totale s'écrit comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_e(\vec{R}) + E_N(\vec{R}) \quad I.5$$

La position des noyaux devient un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes [11, 13].

$$H_e \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E_e(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad I.6$$

$H_e$  Représente l'Hamiltonien électronique constitué uniquement des termes électroniques :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad I.7$$

Et l'Hamiltonien total  $H$  est donné par :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} \quad I.8$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer l'énergie cinétique des noyaux est négligée et leur énergie potentiel répulsive devient constante [12], l'équation de Schrödinger devient :

$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{nn}(\vec{R})]\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I.9}$$

Avec l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème est maintenant reformulé comme un problème quantique à plusieurs corps pour les électrons dans un hamiltonien défini par les positions des noyaux. L'équation de Schrödinger reste toujours difficile à résoudre [14], de ce fait, d'autre approximations sont nécessaires afin que l'équation (I.9) précédente à plusieurs électrons soit soluble, les premières sont celles de Hartree basée sur l'hypothèse des électrons libres [15].

### I.3. Approximations des électrons indépendants

#### I.3.1. Approximation de Hartree (1928)

La façon la plus simple de résoudre l'équation à plusieurs électrons est de réécrire l'équation (I.10) comme une équation à une particule pour un électron se déplaçant dans un potentiel moyen de tous les électrons, comme proposé par Hartree. Cette approximation néglige les corrélations et les électrons considérés sans spin.

La fonction d'onde globale  $\Psi$  à  $n$  électrons est donnée comme un produit de  $n$  fonctions d'onde  $\phi_i$  mono-électroniques à un seul électron :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \quad \text{I.10}$$

Les  $\phi_i(r_i)$  sont les fonctions d'ondes des électrons indépendants.

Pour chaque fonction  $\phi_i(r_i)$  on aura une équation de Schrödinger contenant un potentiel moyen  $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$  dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des électrons-noyaux [15, 16] et potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons  $V_{ee}(\vec{r})$ .

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R})\varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I.11}$$

$$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = - \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad \text{I.12}$$

$\rho_i(\vec{r}')$  est la densité de charge électronique.

$$\rho_i(\vec{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \quad \text{I.13}$$

La fonction d'onde de Hartree n'est pas antisymétrique puisqu'elle ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système multi électronique doit changer de signe lors de la permutation de deux électrons quelconques.

### I.3.2. Approche de Hartree-Fock (1930)

Fock et Slater ont proposé une autre fonction d'onde qui tient en compte l'antisymétrisation, en écrivant la fonction sous la forme d'un déterminant dit de Slater [10, 17-19].

$$\psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad \text{I.14}$$

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$  Est le facteur de normalisation et  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

$\psi_i(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$  Est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction  $\psi_e$  donnée par l'équation (I.14) mène aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left( -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E_i \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I.15}$$

$V_x$  : est le potentiel d'échange exprimé par :

$$V_X(\vec{r}) = - \int \frac{\sum \phi_i^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$$

La différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange entre un électron situé en  $\vec{r}$  et celui situé en  $\vec{r}'$ . L'énergie de Hartree Fock devient la somme de l'énergie cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange :

$$E^{HF} = E_{cin} + E_{ext} + E_H + E_x \quad \text{I.16}$$

Le déterminant de Slater prend en compte l'effet d'échange et néglige l'effet de corrélation produit par la répulsion coulombienne entre deux électrons, pour cela on peut écrire :

$$E_{corr} = E_{exact} - E^{HF} \quad \text{I.17}$$

Plusieurs méthodes ont été développées pour tenir compte des corrélations électroniques, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [20, 21].

### I.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) a été développée pour la première fois en 1964 par Walter Kohn et Pierre Hohenberg [22] et a conduit en 1998 au prix Nobel de chimie

pour Walter Kohn. En 1965 Kohn et Sham ont permis d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT [23]. La pierre angulaire de la théorie fonctionnelle de la densité est le fait que l'énergie de l'état fondamental d'un système donné à plusieurs électrons dépend uniquement de la densité de charge  $\rho(\vec{r})$ . Par conséquent, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité de charge comme cela est démontré dans le théorème de Hohenberg-Kohn

#### I.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn(1964)

La Théorie de la fonctionnelle de la densité est fondé sur deux théorèmes mathématiques rigoureux [22].

##### **Théorème 1 :**

Toute propriété d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur ( $V_{ext}$ ) statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(r)$ .

$$E = E[\rho(r)] \quad \text{I.18}$$

La fonctionnelle  $E[\rho(r)]$  est exprimée comme la somme des contributions de l'énergie cinétique  $T[\rho(r)]$  et des énergies d'interaction  $V_{e-e}[\rho(r)]$  entre électrons d'une part, et des électrons avec le potentiel externe nucléaire  $V_{ext}[\rho(r)]$  d'autre part, l'énergie du système s'écrit comme suit [22] :

$$E[\rho_0] = \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle == F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{ext}(r) dr \quad \text{I.19}$$

Où

$F_{HK}[\rho_0]$  : une fonctionnelle universelle de  $\rho_0$ .

$\rho_0(r)$ : La densité dans l'état fondamental.

$T_e$  : L'énergie cinétique.

$V_{ee}$ : L'énergie d'interaction coulombienne, appelée Energie de Hartree.

$V_{ext}$ : Représente l'interaction noyaux-électrons.

$$F_{HK}[\rho(0)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(\vec{r}')}{|r - \vec{r}'|} dr d\vec{r}' \quad \text{I.20}$$

##### **Théorème 2 :**

L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle, par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe vibrationnel [22].

La valeur minimale de la fonctionnelle  $F_{HK}$  représente l'énergie exacte et correspondante à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho(r)$ .

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{I.21}$$

Kohn et Sham [23] ont démontré que la fonctionnelle de H.K s'écrit :  $F_{HK} = T_0 + V_H + E_{xc}$

Et l'énergie totale :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad \text{I.22}$$

Avec :  $E_{xc}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui est inconnue.

#### I.4.2. Résolution des équations de Kohn et Sham

L'équation de Kohn-Sham s'écrit :

$$(T_0 + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad \text{I.23}$$

$\phi_i$  Sont les orbitales d'une seule particule et  $\varepsilon_i$  les valeurs propres correspondantes.

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad \text{I.24}$$

La densité  $\rho(r)$  est donnée par la somme sur tous les états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad \text{I.25}$$

En 1965 [23], Kohn-Sham ont proposé qu'un gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentés par des fonctions d'ondes mono particules  $\phi_j(r)$  et il présente la même densité électronique à l'état fondamental, donc la même énergie  $E[\rho]$  que le gaz électronique réel.

Pour un gaz représenté par une N particules fictives, les fonctions d'ondes  $\phi_j(r)$  sont des solutions des équations de Kohn-Sham [23].

$$\forall j \in [1, N] \quad [T'_e(r) + V_{eff}(r)]\phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad \text{I.26}$$

Avec  $T'_e$  l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction.

$\varepsilon_j$  est l'énergie de l'état  $\phi_j(r)$  et  $V_{eff}(r)$  est le potentiel effectif.

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad \text{I.27}$$

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

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(\hat{r}')}{|r - \hat{r}'|} d^3\hat{r}' \quad \text{I.28}$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{I.29}$$

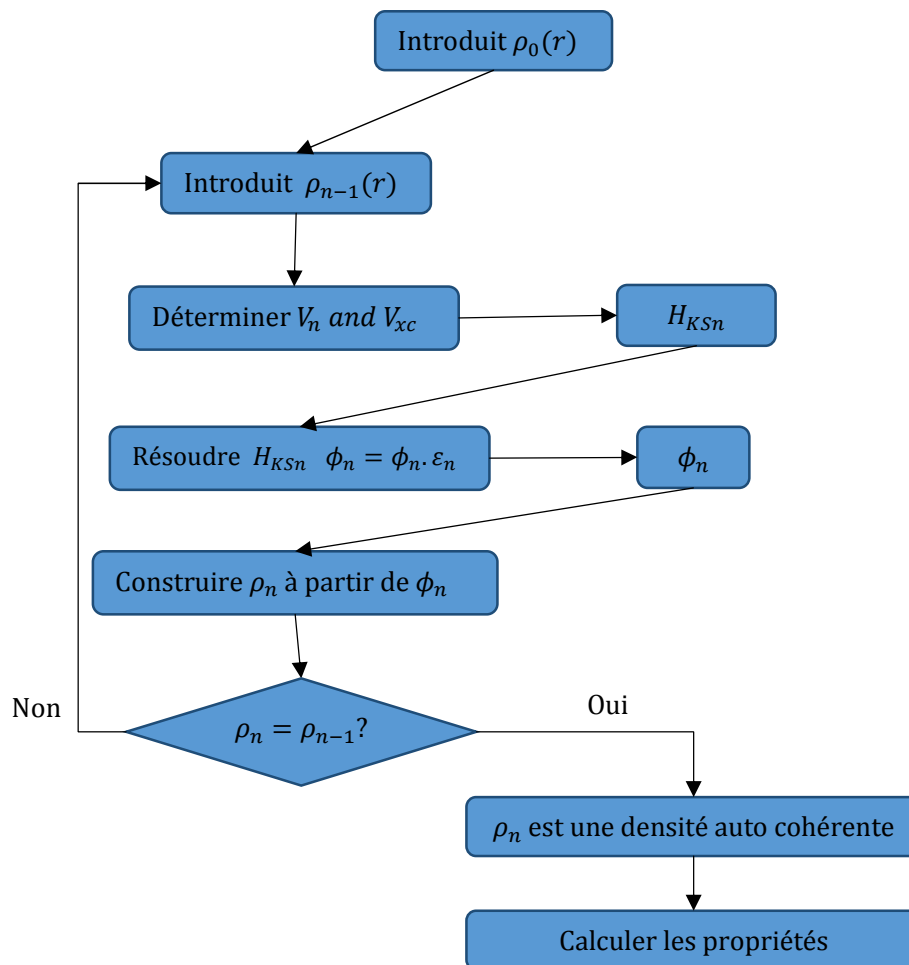
Le potentiel  $V_{xc}(r)$  ne présente pas de formulation explicite, ce qui nécessite l'introduction des approximations pour le calculer [24].

L'opérateur Hartree  $V_H$  et l'opérateur de corrélation d'échange  $V_{xc}$  dépendent de la densité  $\rho(\vec{r})$ , qui à son tour dépend de  $\phi_i$  recherché. Cela signifie que nous sommes face à un problème d'auto-cohérence : les solutions  $\phi_i$  déterminent l'équation d'origine ( $V_H$  et  $V_{xc}$  dans  $H_{KS}$ ), donc l'équation ne peut pas être écrite et résolue avant que sa solution ne soit connue.

Une procédure itérative est nécessaire pour sortir de ce paradoxe (voir figure I.1). Certaine densité de départ  $\rho_0$  est supposée et un Hamiltonien  $H_{KS1}$  est construit avec. La valeur propre du problème est résolue, et aboutit à un ensemble de  $\phi_1$  à partir duquel une densité  $\rho_1$  peut être déduite. Certainement  $\rho_0$  sera différente de  $\rho_1$ , et donc  $\rho_1$  est utilisé pour construire  $H_{KS2}$ , ce qui donnera un  $\rho_2$  etc..

La procédure peut être mise en place de telle sorte que cette série converge vers une densité  $\rho_f$  qui génère un  $H_{KSf}$  qui donne à nouveau comme solution  $\rho_f$ . Cette densité finale est alors cohérente avec l'Hamiltonien [5].





**Figure I.1 :** Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham [5].

### I.4.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Comme nous l'avons vu précédemment, la résolution de l'équation de Kohn-Sham pour déterminer la structure électronique nécessite la connaissance du potentiel d'échange et de corrélation [14], ce qui conduit à introduire certaines approximations.

#### I.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus simple [23]. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . Elle considère que le système étudié est un gaz homogène d'électron de densité locale  $\rho(r)$ . Elle donne de meilleurs résultats dans le cas où la densité électronique varie lentement.

L'énergie d'échange et de corrélation vaut donc :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad \text{I.30}$$

Avec  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule de gaz d'électron homogène, de densité  $\rho$ .

L'énergie  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  peut être décomposée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho] \quad \text{I.31}$$

$\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange locale et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation locale.

Le terme d'échange  $\varepsilon_x^{LDA}$  est formulé par Dirac [25], son expression est connue sous la forme :

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}$$

Avec  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0}$ . : Où  $a_0$  le rayon de Bohr et  $\rho$  la densité du gaz d'électron homogène.

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad \text{I.32}$$

En introduisant le rayon de Wigen-Seitz  $r_s$  dans  $\varepsilon_x[\rho]$  :

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-1/3} u. a \quad \text{I.33}$$

L'énergie d'échange devient ainsi égale à :

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} u. a \quad \text{I.34}$$

Pour l'énergie de corrélation, des résultats ont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo de Ceperley et Alder[26], ils ont permis d'obtenir des valeurs précises de  $E_c^{LDA}(\rho)$ . Ces valeurs ont été paramétrés par Vosko, Wilk et Nusair [27] et par Perdew et Zunger [28] pour aboutir à une forme analytique de  $E_c^{LDA}(\rho)$ .

Pour l'étude des matériaux magnétiques (systèmes à spin polarisé), la prise en compte du spin est cruciale [14], il s'agit de l'approximation de la densité locale à spin polarisé (Local Spin Polarized Density Approximation, LSDA) [28, 29].

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad \text{I.35}$$

Les inconvénients typiques de la LDA/LSDA résident dans la sous-estimation des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin [30]. C'est pourquoi, il est nécessaire d'introduire d'autres approximations.

### I.4.3.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Un système réel est évidemment non homogène en densité électronique. Pour cette raison la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$  ont été introduit dans les calculs conduisant à l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA, pour Generalized Gradient Approximations), peut fournir des résultats améliorés par rapport à la LDA [31, 32]. La fonctionnelle d'échange corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) E_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad I.36$$

Ou  $E_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  est la fonctionne d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang [29, 32, 33] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [34, 35].

### I.4.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Afin de remédier au problème de la sous-estimation des énergies de gap calculées par les approximations standards de la DFT telles que la LDA et la GGA, Becke et Johnson (BJ) [36] ont proposé une autre approche en introduisant un nouveau potentiel d'échange. Ce potentiel d'échange a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé.

Le potentiel multiplicatif BJ original s'écrit sous la forme suivante :

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad I.37$$

Avec :

$\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$  est la densité d'électron,

$t_{\sigma} = (1/2) \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla\psi_{i,\sigma}^* \cdot \nabla\psi_{i,\sigma}$  est la densité de l'énergie cinétique.

$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}\right)$  est le potentiel de Becke Roussel.

Le potentiel d'échange BJ est implémenté [37] dans le code Wien2K [38]. Tran et Blaha ont testé le potentiel BJ, ils ont constaté que l'utilisation de ce potentiel combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne toujours des énergies de gap sous-estimées.

Pour améliorer les résultats, Tran et Blaha [39] ont apporté des modifications sur le potentiel BJ, les résultats obtenus ont montrés de bons accords avec les autres méthodes, très couteuses

en temps de calcul, telle que les fonctionnelles hybrides [40,41], LDA incluant la théorie dynamique du champ moyen (LDA+DMFT) [42] et la méthode GW [43, 42].

Une nouvelle amélioration a été obtenue grâce à une version modifiée (TB-mBJ) [39] du potentiel d'échange BJ qui introduit un paramètre afin de changer les poids relatifs des deux termes dans le potentiel BJ:

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{I.38}$$

La manière dont cette combinaison linéaire est écrite fait sûre que pour toute valeur de  $c$ , le potentiel d'échange LDA est récupéré pour une densité électronique constante. Pour  $c=1$  l'original du potentiel BJ est récupéré. La valeur réelle de  $c$  dans le TB-mBJ est calculé pour chaque système étudié par :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad \text{I.39}$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables ( $\alpha=-0.012$  et  $\beta=1.023 \text{ Bohr}^{-1/2}$ ) et  $V_{cell}$  est le volume de la maille unitaire.

## I.5. Méthodes de premier principe

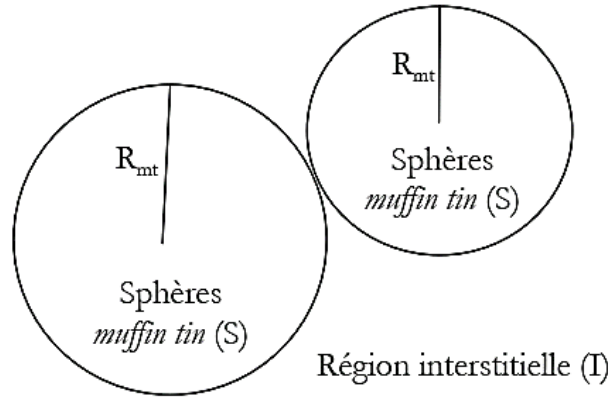
Plusieurs méthodes de calcul ont été élaborées pour mieux comprendre et calculer les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux. Nous présentons en premier lieu, la méthode des ondes planes augmentées (APW) [9], et après nous aborderons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), et en final, les ondes planes augmentées plus orbitales locales (APW+LO).

### I.5.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater a élaboré la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave, APW) [44, 45], qui consiste à séparer l'espace cristallin en deux régions (figure I.2) :

**Région I** : des sphères (S) muffin-Tin(MT) de rayon  $R_{\alpha}$  centré sur chaque site atomique.

**Région II** : des zones hors sphères, appelés régions interstitielles I [5], se situent entre les atomes.



**Figure I.2** : Répartitions des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (S) et en une région interstitielle (I).

A L'intérieur de la sphère Muffin-Tin (S), la fonction d'onde  $\phi_s$  est définie par :

$$\phi_s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} u_l(r, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_{\alpha} \quad \text{I.40}$$

$\vec{r}$  : La position à l'intérieur des sphères (S).

$Y_{lm}(\vec{r})$  : Des harmoniques sphériques.

$A_{lm}$  : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

$u_l(r, E_l)$  : La solution radiale de l'équation de Schrödinger, donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r, E_l) = 0 \quad \text{I.41}$$

Avec  $V(r)$  : est le potentiel Muffin Tin.

Pour la région interstitielle (I), une onde plane est définit par :

$$\phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad r > R_{\alpha} \quad \text{I.42}$$

Où

$\Omega$  : est le volume de cellule unitaire (sphère muffin tin).

$C_G$  : est un coefficient de développement en onde plane.

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

On note que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, pour un potentiel sphérique, la solution est une fonction radiale. [9, 7, 44] et  $E_l$  est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction d'onde  $\phi(r)$  aux limites des sphères Muffin Tin, les coefficients  $A_{lm}$  de la fonction radiale  $\phi(\vec{r})$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes  $\phi_I(\vec{r})$ .

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad \text{I.43}$$

La présence de la fonction  $u_l(R_\alpha)$  au dénominateur de l'équation précédente crée une certaine complexité de calculs. En effet, la valeur de  $u_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes.

Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées par Koelling [45] et par Anderson [46] à la méthode des ondes planes augmentées (PAW).

### I.5.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW)

En 1975, Anderson [46] a proposé la méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW), l'ensemble de base à l'intérieur de la sphère muffin tin sont sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l(r, E_l)$  et leurs dérivées  $\dot{u}_l(r, E_l)$  par rapport à l'énergie :

$$\begin{cases} \phi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_0)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{X})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{I.44}$$

Les coefficients  $B_{lm}$  sont correspondants à la fonction  $\dot{u}_l$  et sont de même nature que  $A_{lm}$ . Dans les zones interstitielles, les ondes fonctions LAPW sont des ondes planes. A l'intérieur des sphères, les fonctions sont mieux adaptées [30, 47, 48] que les fonctions APW. Afin de déterminer  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ , il est à la limite nécessaire d'assurer la continuité et la surface des sphères muffin tin que les fonctions de bases et leurs dérivées premières soient continuées.

### I.5.3. Méthode des ondes planes augmentées +orbitales locales

Cette approche a été proposée par Sjöstedt et al. en 2000 [49] elle est basée sur la possibilité de séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence. Donc, les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère Muffin tin en plus, certains états sont appelés semi-cœur participent faiblement à liaison. La gestion de tous ces états est faite par les orbitales locales. Elles sont appelées locales, car elles sont nulles partout sauf dans la sphère muffin tin. Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  données par :

$$\phi_{lo}(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l)]Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ 0 & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{I.45}$$

La base APW+LO est une association de deux types de fonctions : des fonctions APW données par les équations (I.46) avec un ensemble d'énergie fixées  $E_l$  pour chaque atome et qui seront augmentées par des orbitales locales (LO) données par l'équation (I.46) [30]. Les fonctions APW et les orbitales locales sont continués au bord de la sphère.

#### I.5.4. Principe de la méthode FP-LAPW

Cette méthode est appelée la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), elle est implémentée dans le code Wien2k [38]. La mixture entre la base des fonctions LAPW et APW+LO est appelée méthode du potentiel complet. Elle permet d'étudier les systèmes électroniques avec plus de précision. Le potentiel peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère muffin tin. Il est développé en harmonique sphériques à l'intérieur et en série de Fourier à l'extérieur de la sphère [30].

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}Y_{lm}(\vec{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}}e^{i\mathbf{K}r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{I.46}$$

#### I.6. Le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémenté dans le code Wien2k. Le code Wien2k est un programme de calculs développé par Peter Blaha, et Karlheinz Schwartz à l'institut de chimie des matériaux de l'université technique de Vienne (Autriche) [38].

Le progiciel Wien2k permet de prédire, par un calcul de premier principe (ab-initio), les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le package Wien2k est écrit en Fortran 90 et fonctionnant sous Linux. Les principaux programmes nécessaires au calcul auto-cohérent sont (voir figure I.3) :

**NN** : c'est un programme qui calcul la distance entre les plus proches voisins, et aide à déterminer le rayon de la sphère MT.

**SGroup** : détermine les points de symétrie et le groupe d'espace de la structure étudiée.

**Lstrat** : génère les densités atomiques et détermine comment traiter les différentes orbitales dans le calcul de la structure de bandes.

**Symmtry** : génère les opérations de symétrie du groupe spatial et détermine le groupe potentiel des sites atomiques.

**KGen** : génère un nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin.

**Dtsrat** : génère la densité de départ pour le cycle Self-consistent (SCF) par la superposition des densités atomiques générées par *Istart*.

Un cycle auto cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

Ce cycle commence par :

**LAPW0** : permet de générer les différents potentiels à partir de la densité électronique.

**LAPW1** : calcule des bandes de valences. Les valeurs propres et les vecteurs propres sont trouvés par diagonalisation de l'Hamiltonien.

**LAPW2** : détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi.

**Lcore** : calcule la densité des états de cœur et leurs densités  $\rho$ .

**Mixer** : mélange les densités d'entrée et de sortie (densité de départ  $\rho_{in}$ , densité de cœur  $\rho_{core}$  et la densité de valence  $\rho_{val}$ ).

Le calcul auto-cohérent permet d'évaluer l'énergie totale de l'état fondamentale. Et d'autres propriétés physiques à l'aide des nombreux programmes, tel que :

**Optimize** : déterminer les paramètres structuraux du système à partir de l'énergie totale à l'équilibre.

**Spaghetti** : permet de calculer la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW.

**Xspec** : calcule les spectres d'absorbions et d'émission des rayons X.

**Tetra** : calcule la densité d'état.

**Optic** : évalue les propriétés optiques.



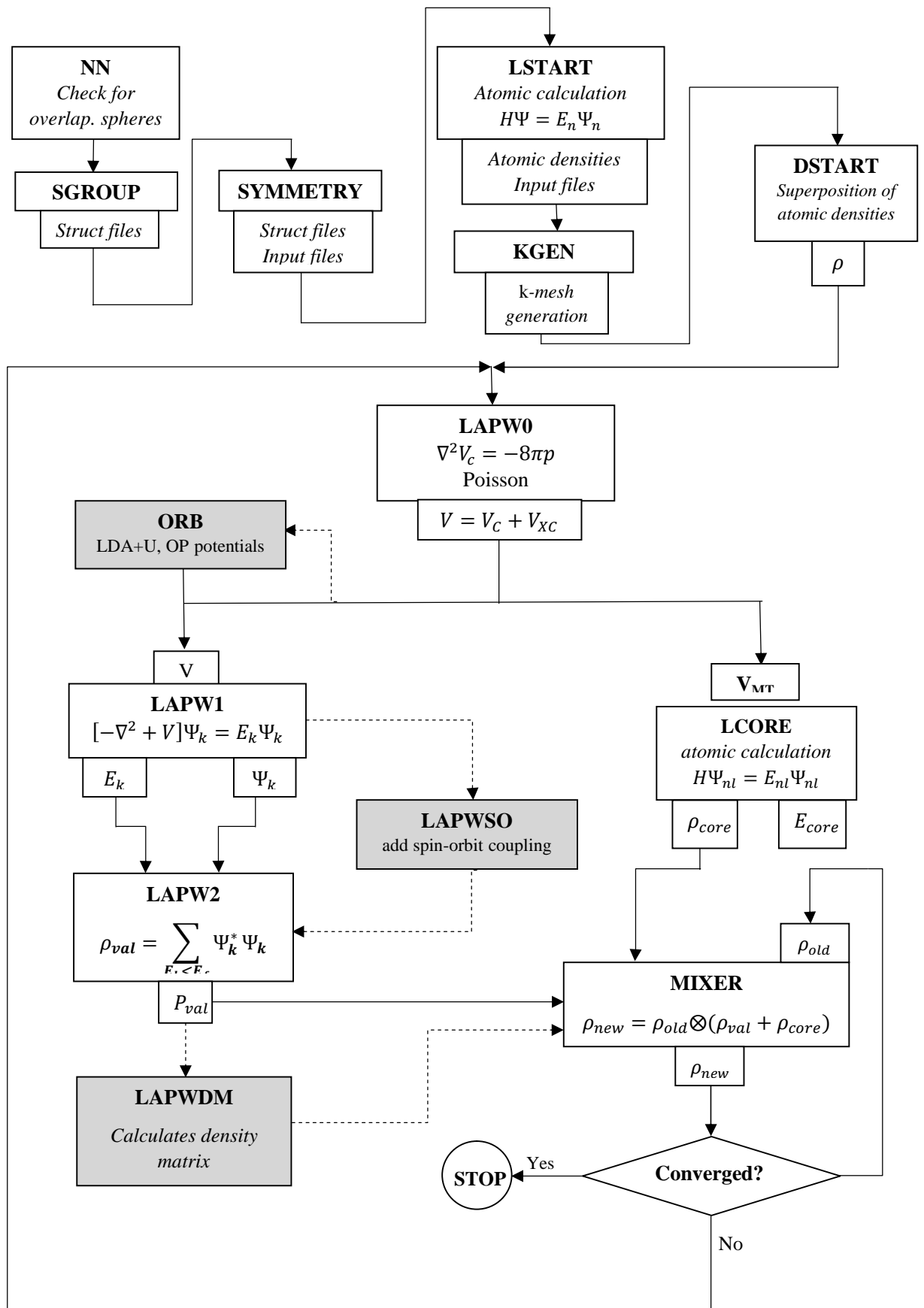


Figure I.3 : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système sous le programme Wien2k [38].

## Références

- [1] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press (2014).
- [2] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, 2002-2013 (2<sup>nd</sup> edition)*.
- [3] T. Guillon, *Thèse de Doctorat, Calculs DFT et propriétés électriques de complexes à transition de spin* Toulouse, France (2007).
- [4] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many- Body Problem*. (1990).
- [5] R. G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, vol. 1 (1989).
- [6] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, *Ann. Phys.*, vol. 384, no. 4, 361 (1926).
- [7] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 2: Symmetry and Energy Bands in Crystals*. New York (1965).
- [8] C. Herring, *Phys. Rev.*, vol. 57, no. 12, 1169 (1940).
- [9] J. C. Slater, *Wave functions in a periodic potential*, *Phys. Rev.*, vol. 51, no. 10, 846 (1937).
- [10] C. Frayret, *Thèse de Doctorat, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, Bordeaux 1, France (2004).
- [11] M. Born and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Phys.*, vol. 389, no. 20, 457 (1927).
- [12] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge University Press (2006).
- [13] V. Sahni, *Quantal Density Functional Theory*, Springer Verlag-Berlin Heidelberg (2016).
- [14] B. Pradines, *Thèse de Doctorat, Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques d'alliages d'Heusler partiellement désordonnées et d'hétérostructures tout-Heusler*, Toulouse 3 Paul Sabatier, (2017).

- [15] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, no. 3, 426 (1928).
- [16] J. C. Slater and J. C. Phillips, *Phys. Today*, vol. 27, no. 12, 49 (1974).
- [17] J. C. Slater, Note on Hartree's method, *Phys. Rev.*, vol. 35, no. 2, 210 (1930).
- [18] M. Dewar, *Molecular orbital theory of organic chemistry 1969*, Accessed: Nov. 20, (2020).
- [19] V. Fock, *Zeitschrift für Phys.*, vol. 61, no. 1–2, 126 (1930).
- [20] J. N. Harvey, *DFT Computation of Relative Spin-State Energetics of Transition Metal Compounds*. In: *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry I. Structure and Bonding*, vol 112. Springer, Berlin, Heidelberg (2004).
- [21] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 3, 1993 (1991).
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys Rev* 136: B864 (1964).
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, A1133 (1965).
- [24] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys*, vol. 64, 1045 (1992).
- [25] P. A. M. Dirac, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, no. 3, 376 (1930).
- [26] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, 566 (1980).
- [27] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, 1200 (1980).
- [28] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, 5048 (1981).
- [29] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, 6671 (1992).
- [30] S. Mamoun, *Thèse de Doctorat, Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>) stœchiométrique*, Loraine, Metz, France (2013).
- [31] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 16, 1665 (1985).
- [32] J. P. Perdew, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 172, no. 1–2,1 (1991).
- [33] J. P. Perdew J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and

- C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48, 7, 4978 (1993).
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., vol. 77, no. 18, 3865 (1996).
- [35] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865-3868; erratum JP Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, vol. 78, 6 (1997).
- [36] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys., vol. 124, no. 22 (2006).
- [37] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Matter, vol. 19, no. 19 (2007).
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, (2018).
- [39] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett., vol. 102, no. 22, 226401 (2009).
- [40] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, J. Chem. Phys., vol. 123, no. 17 (2005).
- [41] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, Screened hybrid density functionals applied to solids, J. Chem. Phys., vol. 124, no. 15 (2006).
- [42] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., vol. 83, no. 19, 1 (2011).
- [43] F. Bechstedt, F. Fuchs, and G. Kresse, Phys. Status Solidi Basic Res., vol. 246, no. 8, 1877 (2009).
- [44] J. C. Slater, Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method, vol. 1, P.O. Löwdin, Ed. Academic Press, 35 (1964).
- [45] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F Met. Phys., vol. 5, no. 11, 2041 (1975).
- [46] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, Phys. Rev. B, vol. 12, no. 8, 3060 (1975).
- [47] L. Pardini, V. Bellini, F. Manghi, and C. Ambrosch-Draxl, Comput. Phys. Commun., vol. 183, no. 3, 628 (2012).
- [48] D. J. Singh and L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Second. (2006).
- [49] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, Solid State Commun., vol. 114, no. 1, 15 (2000).

## *Chapitre II*

### *Composés Heusler et Alliages à Mémoire de Forme (AMF)*

## II.1. Composés Heusler

### II.1.1. Introduction

Ces dernières années les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par leurs différentes propriétés qui sont bien adaptées à des applications diverses.

La découverte des alliages Heusler remonte à 1903 lorsque Friedrich Heusler, un ingénieur minier et chimiste allemand, a rapporté que l'ajout d'éléments sp (Al, In, Sn, Sb ou Bi) transforme l'alliage Cu-Mn en un matériau ferromagnétique même si l'alliage ne contient aucun élément ferromagnétique [1]. La compréhension de base de la structure cristalline et de la composition de ces alliages est restée longtemps inconnue. En 1929, des mesures aux rayons X sur un alliage Cu-Mn-Al ont révélé que tous les constituants de ce système étaient ordonnés sur un super réseau fcc [2]. En 1934 Bradley et Rodgers [3] ont étudié en détail le système Cu-Mn-Al et ont établi une relation entre la composition, l'ordre chimique et les propriétés magnétiques. Après une compréhension complète de la structure cristalline, de nombreuses recherches ont été effectuées et a été constaté que la structure Heusler est formée essentiellement de la combinaison ordonnée de deux composés binaires XY et XZ. Les deux composés peuvent avoir la structure cristalline de type CsCl, par exemple CoMn et CoAl donnant le composé  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  de structure  $L2_1$ . Il a également été découvert qu'il est possible de laisser l'un des quatre sous-réseaux inoccupé (structure  $C1_b$ ). Ces derniers composés sont souvent appelés alliages semi ou demi-Heusler, tandis que les composés  $L2_1$  sont appelés alliages Heusler complet (full Heusler).

Ce type de matériau remarquable représente une grande famille de plus de 1500 composés [4], connus sous le nom de composés Heusler. En raison de leurs températures de Curie élevées (>900 K) les alliages Heusler ont continuellement présentés des propriétés très variés, parmi lesquelles on peut citer, la supraconductivité [5, 6], les isolants topologiques [4, 7], le magnétisme [8] tel que la magnéto-optique, la magnéto-calorique et la magnéto-électrique. De tels matériaux peuvent être utilisés dans des applications photovoltaïques et thermoélectriques [9-11].

### II.1.2. Nomenclatures des composés Heusler

Les alliages Heusler sont divisés en deux groupes : Les composés de formule chimique  $X_2YZ$  ayant quatre sous-réseaux fcc, et les composés de formule XYZ contenant trois sous-réseaux fcc [12]. Les composés full-Heusler  $X_2YZ$  peuvent être formés par combinaison des différents éléments selon la palette de couleurs mentionnée sur le tableau périodique de la figure II.1.

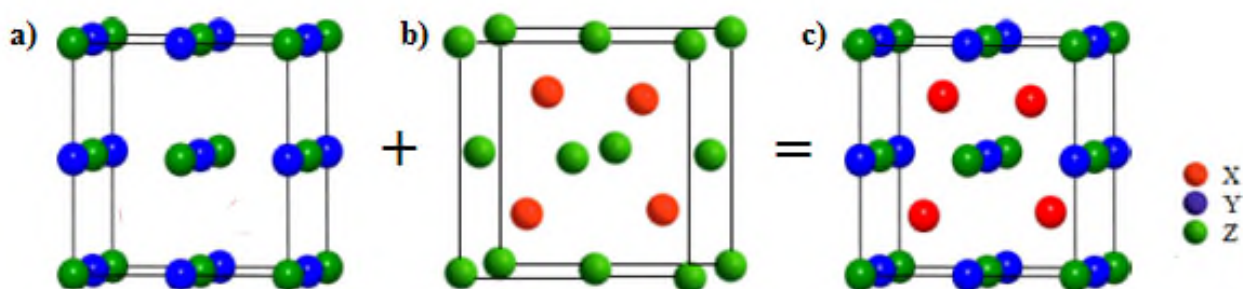


Il existe trois arrangements atomiques inéquivalents possibles pour ce type de structure appelés phase  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  selon que l'atome X, Z ou Y occupe respectivement le site unique (voir tableau II.1).

Phase	4a (0, 0, 0)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)
$\alpha$	Y	Z	X
$\beta$	X	Y	Z
$\gamma$	Z	X	Y

**Tableau II.1 :** Différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler  $C1_b$ .

Les atomes sur les positions de Wyckoff 4a et 4c forment un sous réseau tétraédrique de type ZnS (Zinc blende) ainsi qu'un sous réseau octaédriques de type NaCl (rocksalt) est formé par les atomes sur les positions de Wyckoff 4b et 4a. Les deux sous réseaux sont imbriqués pour former la structure de l'alliage demi-Heusler  $C1_b$  (figure II.2).

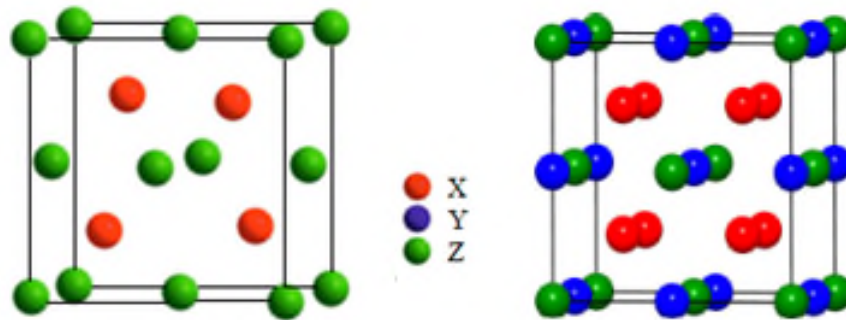


**Figure II.2 :** a) Structure NaCl, b) Structure zinc-blende et c) Structure demi-Heusler.

### II.1.3.2. Structure full-Heusler régulière

Les composés Heusler  $X_2YZ$  (X et Y sont des métaux de transition, Z est un élément du groupe principal) sont des composés intermétalliques ternaires avec une stœchiométrie 2:1:1 [18, 19]. Ces composés cristallisent dans la structure cubique (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , n° 225) avec  $Cu_2MnAl$  comme prototype qui correspond à la phase régulière  $L2_1$  [1, 3]. Cette structure peut également être vue comme un sous-réseau de type zinc blende, constitué par un atome X et Z, le second atome X occupe les vides tétraédriques restants et l'atome Y est situé dans les vides octaédriques (voir figure II.3). La cellule primitive de la structure  $L2_1$  contient quatre atomes qui forment la base de la cellule primitive CFC où les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4a (0, 0, 0).

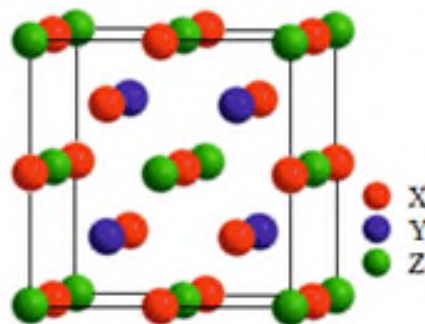




**Figure II.3 :** a) Structure Zinc-blende, b) Structure de type  $Cu_2MnAl$  (full-Heusler régulière).

### II.1.3.3. Structure full-Heusler inverse

Dans les composés  $X_2YZ$  une structure Heusler inverse de groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (n° 216) est obtenue si le numéro atomique de Y, Z (Y), est supérieur à celui de X, Z (X), de la même période ( $Z(Y) > Z(X)$ ). Elle peut également apparaître dans des composés avec des métaux de transition de différentes périodes [20]. Le prototype de la structure Heusler inverse est  $CuHg_2Ti$  [21]. Habituellement, l'élément X est plus électropositif que Y. Contrairement à la structure Heusler régulière où tous les atomes X remplissent les sites tétraédriques, dans la structure Heusler inverse, la moitié des atomes X et tous les atomes Z forment un réseau de type NaCl (rock-salt), les atomes X et Y restant occupent les vides tétraédriques. Cette structure est toujours décrite par quatre sous-réseaux CFC interpénétrés, cependant les atomes X ne forment pas un simple réseau cubique. Ils occupent les positions de Wyckoff 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et 4d ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), tandis que les atomes Y et Z sont situés en 4c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) et 4a ( $0, 0, 0$ ) respectivement (voir figure II.4). La différence avec la structure  $L2_1$  est mise en évidence en se référant à la structure Heusler inverse comme composé (X,Y)XZ.



**Figure II.4 :** Structure de type  $CuHg_2Ti$  (full-Heusler inverse).

### II.1.3.4. Structure Heusler quaternaire

Lorsque l'un des deux atomes X de la structure  $X_2YZ$  du composé full Heusler est substitué par un métal de transition X' différent, le composé quaternaire avec la composition  $XX'YZ$  de groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (n° 216) est formé (voir figure II.5). Le nombre de valence des atomes X' est inférieure au nombre de valence des atomes X, et la valence de Y est strictement inférieure à celle de X et X'. Le prototype de cette structure de type Y du composé Heusler quaternaire est LiMgPdSn [22, 23].

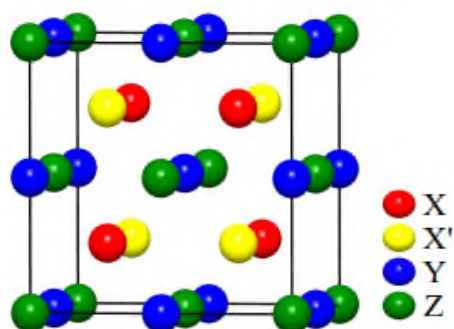


Figure II.5 : Structure Heusler quaternaire LiMgPdSn.

Il existe trois types de structures Y non équivalentes, notées type (I), type (II) et type (III), basées sur les différentes positions occupées par les quatre atomes [24] (voir tableau II.2).

	4a (0,0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)	4d (3/4,3/4,3/4)
Y-type (I)	Z	Y	X'	X
Y-type (II)	Z	X'	Y	X
Y-type (III)	X'	Y	Z	X

Tableau II.2 : Occupations des sites non équivalents dans la structure Heusler  $XX'YZ$

La structure de type LiMgPdSn présente une cellule primitive CFC contenant quatre atomes dans les positions de Wyckoff 4a, 4b, 4c et 4d. Le type de structure demeure inchangé en permutant entre les positions 4a et 4b ou 4c et 4d des atomes et entre les groupes (4a, 4b) (4c, 4d).

## II.2. Ferromagnétisme demi-métallique

Le concept de ferromagnétisme demi-métallique a été introduit par de Groot et. al. en 1983, sur la base de calculs de structure de bandes dans des composés demi-Heusler NiMnSb et PtMnSb [25]. Ces matériaux, sont métalliques pour une direction de spin et en même temps semi-conducteurs pour l'autre direction de spin. Ishida et al. ont également proposé des alliages full-Heusler de type  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , ( $Z=\text{Si}, \text{Ge}$ ) qui sont des demi-métaux [26, 27]. Cette propriété rend ces systèmes attractifs pour des applications dans le domaine de la spintronique.

Pour mesurer cette asymétrie en spin, on définit la polarisation en spin ( $P$ ) du matériau par la relation :

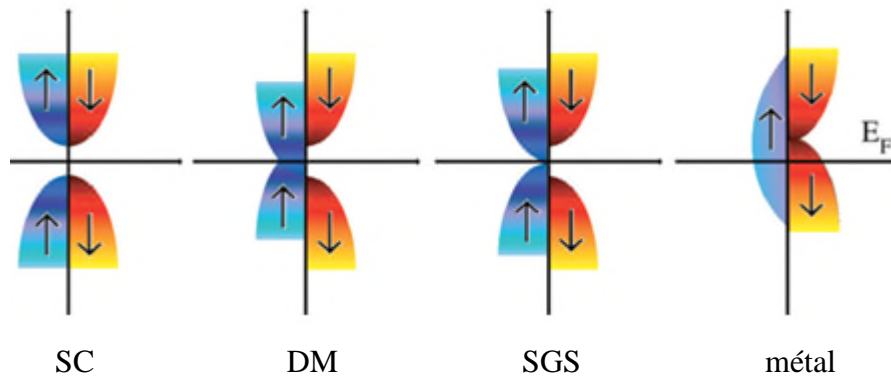
$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}$$

Les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100% puisque ne contribuent à la conduction que les électrons de spin up ou les électrons de spin down.

Le décalage des bandes se traduit par un plus grand nombre de moments magnétiques électroniques dans une direction et donc par une aimantation spontanée. Il en résulte aussi que les électrons de spin spin up et ceux de spin down conduisent le courant en parallèle avec des mobilités différentes, c'est la base générale des effets d'électronique de spin.

Pour concevoir des matériaux dans les alliages Heusler quaternaires avec des propriétés électroniques intéressantes,  $\text{XX'YZ}$  est réalisé en échangeant les éléments X, X', Y et Z ou en les substituant avec d'autres éléments. De ce fait, ces combinaisons donnent lieu à des composés avec des structures de bandes différentes pour diverses applications.

Le diagramme schématique de la figure II.6 représente cinq structures de bandes, à savoir SC (Semiconducteur Conventionnel), DM (Demi-Métal), SGS (semiconducteur sans gap de spin, appelé Spin Gapless Semiconductor) et métal. Les matériaux DM et SGS sont considérés comme des candidats importants dans les domaines de la spintronique en raison de leur polarisation en spin de 100 % au niveau de Fermi [28].

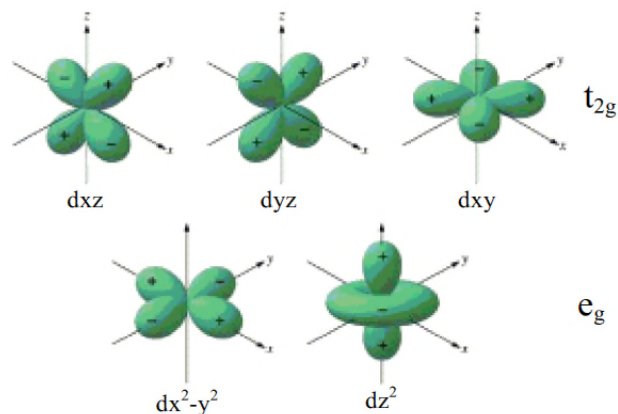


**Figure II.6 :** Représentation schématique de la densité d'états de plusieurs types de matériaux. Les flèches indiquent les états de spins majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-down) [28].

### II.2.1. Modèle du champ cristallin

Dans le cas d'une coordination octaédrique ou tétraédrique le champ cristallin résulte de l'interaction purement électrostatique entre le métal de transition (atome central à charge positive) et les atomes voisins (ligands avec un doublet libre à charge négative). Ce champ cristallin dépend de la disposition spatiale des atomes voisins.

Les orbitales d du métal sont au nombre de cinq  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ , ce sont des orbitales directionnelles formées de quatre lobes excepté l'orbitale  $d_{z^2}$ . Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  ont même symétrie (lobes centrés sur les bissectrices des axes). Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  ont leurs lobes centrés sur les axes  $O_x$ ,  $O_y$ ,  $O_z$  (voir figure II.7).

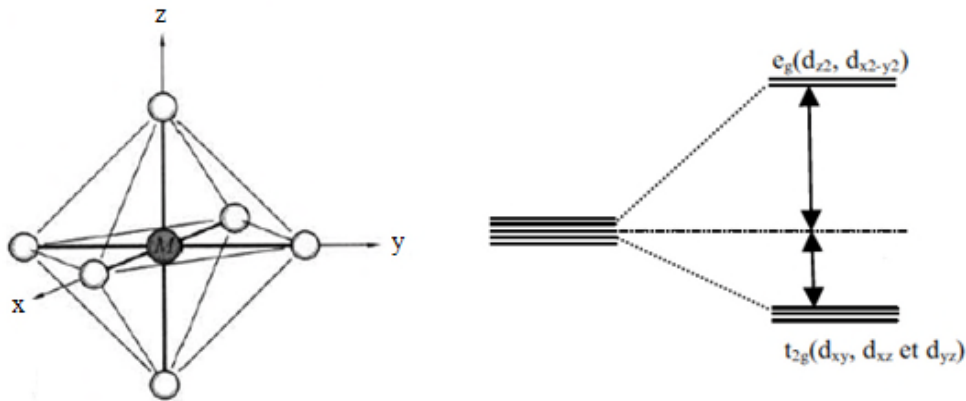


**Figure II.7 :** Représentation spatiale des cinq orbitales d.

a) Champ cristallin octaédrique

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés. Sous l'effet d'un champ, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité  $\Delta E$ . Si l'ion métallique est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six voisins vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d de l'atome central dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalents vis-à-vis des six voisins, il y a alors une levée de dégénérescence.

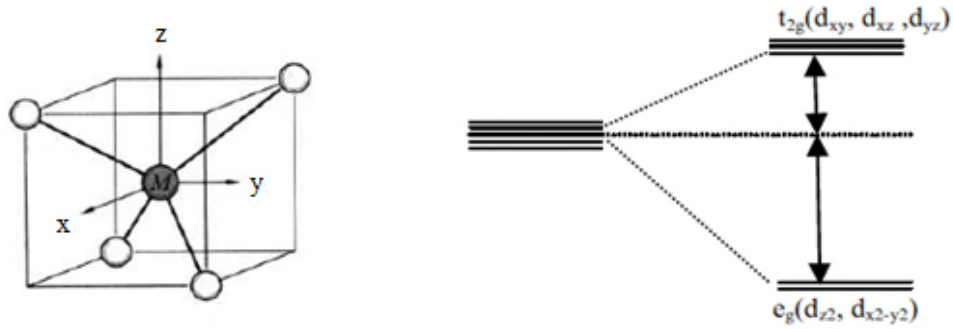
- Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_z^2$  sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les voisins. Un électron occupant une de ces orbitales voit son énergie augmentée, elles sont appelées  $e_g$ .
- Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yx}$ ,  $d_{xz}$  pointent entre les voisins, un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les voisins donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées  $t_{2g}$  (voir figure II.8).



**Figure II.8 :** Ion métallique en coordination octaédrique (à gauche), diagramme d'énergie des orbitales d en symétrie octaédrique (à droite).

b) Champ cristallin tétraédrique

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d se scindent à nouveau en deux niveaux d'énergie  $e_g$  et  $t_{2g}$ . Dans la disposition tétraédrique, les atomes voisins ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils sont plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces ( $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ). Les orbitales déstabilisées sont donc  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  appelées orbitales  $t_{2g}$  et les orbitales stabilisées sont  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$ , appelées orbitales  $e_g$  (voir figure II.9).



**Figure II.9 :** Ion métallique en coordination tétraédrique (à gauche), diagramme d'énergie des orbitales d en symétrie tétraédrique (à droite)

## II.2.2. Origine du gap dans les composés Heusler

### II.2.2.1. Composés de structure $C1_b$

Dans le cas des alliages demi-Heusler, comme le NiMnSb [28], tous les atomes de Mn sont entourés de six Z (Sb dans ce cas) plus proches voisins ( pour l'atome de Mn en (0 0 0) ces voisins sont à (1/2 0 0), (0 1/2 0), (0 0 1/2), (-1/2 0 0), (0 -1/2 0) et (0 0 -1/2)). Par conséquent, l'interaction de Mn avec les états p de Z scinde les états 3d de Mn en un triplet d'états  $t_{2g}$  de faible énergie et un doublet d'états  $e_g$  d'énergie supérieure. Cet éclatement est en partie dû à la répulsion électrostatique qui est différente, elle est la plus forte pour les états  $e_g$  qui pointent directement vers les atomes Z.

Dans la bande des spins majoritaires, les états 3d de Mn sont décalés vers les basses énergies et forment une bande 3d commune avec les états 3d de Ni, tandis que dans la bande des spins minoritaires, les états 3d de Mn sont déplacés vers des énergies plus élevées et sont inoccupés. Une bande interdite à  $E_F$  se forme alors, séparant les états d liants occupés des états d antiliants inoccupés, représentés sur la figure II.10, où les orbitales  $d_1, \dots, d_5$  correspondent aux orbitales  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_z^2, d_{x^2-y^2}$ .

L'origine du gap dans ces composés est similaire à celui des composés semi-conducteurs tel que le GaAs qui est dû à l'hybridation des états  $sp$  de As et de Ga. A Noter que dans la structure  $C1_b$  les sous-réseaux Co et Mn forment une structure zinc blende qui est importante pour la formation du gap. La différence par rapport au GaAs est que les cinq orbitales ( $t_{2g}, e_g$ ) sont impliquées dans l'hybridation, au lieu de l'hybridation  $sp^3$  dans les composés semi-conducteurs. La largeur du gap est liée à la différence d'énergie entre les états liants et les états antiliants.

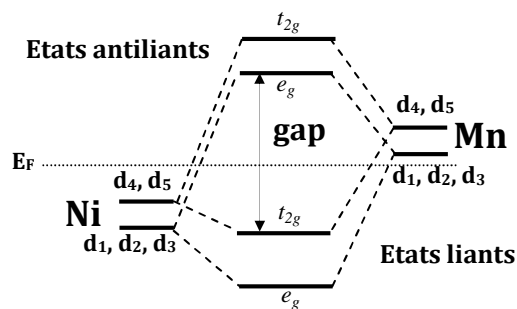


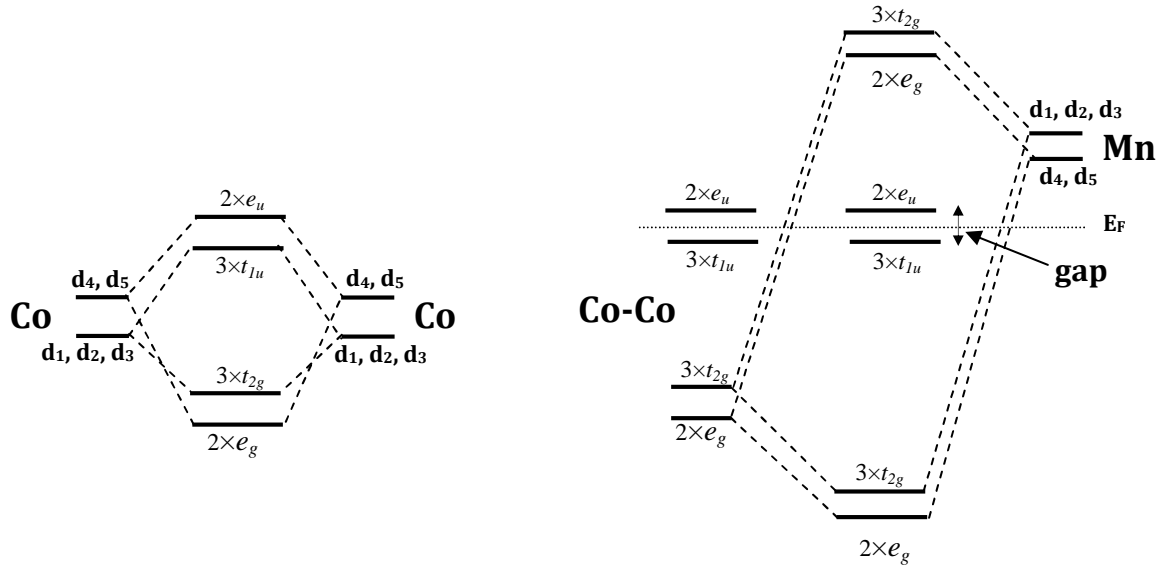
Figure II.10 : Illustration schématique du gap de l'alliage NiMnSb [28].

### II.2.2.2. Composés de structure $L2_1$

Pour expliquer l'origine du gap dans les alliages full-Heusler, comme le composé  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  par exemple [29], nous considérons d'abord l'hybridation entre les deux atomes de Cobalt et ensuite l'hybridation avec l'atome de Mn, représentées par la figure II.11. On note qu'en raison de symétrie, les orbitales  $e_g$  du site Co ne peuvent se coupler qu'avec des orbitales de l'autre site Co ou du site Mn. Il en va de même pour les orbitales  $t_{2g}$ .

Lorsque deux atomes de Co voisins interagissent, leurs orbitales  $d_4$  et  $d_5$  forment des états liants  $e_g$  et antiliants  $e_u$ , le coefficient devant chaque orbitale est la dégénérescence de cette orbitale. Les orbitales  $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$  de chaque Co s'hybrident également, créant une orbitale  $t_{2g}$  liante et une orbitale  $t_{1u}$  antiliante, triplement dégénérées.

Comme le montre la deuxième partie de la figure II.11, les orbitales  $e_g$  doublement dégénérées s'hybrident avec les orbitales  $d_4$  et  $d_5$  de Mn qui se transforment également avec la même représentation. Ils créent un état liant doublement dégénéré  $e_g$  de faible énergie et un état antiant inoccupé et au-dessus de  $E_F$ . Les orbitales  $3 \times t_{2g}$  du Co se couplent aux orbitales  $d_{1,2,3}$  de Mn et créent six nouvelles orbitales, dont trois sont liantes et occupées et les trois autres sont antiantes situées plus haut en énergie. Enfin, les orbitales  $2 \times e_u$  et  $3 \times t_{1u}$  non liantes du Co ne peuvent se coupler avec les orbitales d de Mn car il n'existe pas de transformation avec les représentations  $u$ . Les états  $t_{1u}$  sont en dessous du niveau de Fermi et sont occupés tandis que les états  $e_u$  sont juste au-dessus du niveau de Fermi. Donc au total huit bandes  $d$  minoritaires sont remplies et sept sont vides. Ainsi, un gap au niveau de Fermi apparaît dans la bande des spins minoritaires dont sa largeur est déterminée par l'interaction Co-Co.



**Figure II.11 :** Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire de l'alliage full-Heusler  $Co_2MnGe$  [28, 29].

Dans le cas des alliages Heusler quaternaires  $XX'YZ$ , la représentation schématique des hybridations possibles entre les orbitales d des atomes de transition reste la même, où les deux Cobalt représentent les atomes X et X' et Mn l'atome Y.

### II.3. Règle de Slater-Pauling

Le moment magnétique total  $M_t$  des alliages half- et full-Heusler suit la règle simple de Slater-Pauling :  $M_t = Z_t - 18$  et  $M_t = Z_t - 24$ , respectivement où  $Z_t$  est le nombre total d'électrons de valence [30, 29].  $Z_t$  est donné par la somme du nombre d'électrons de spin-up et de spin-down  $Z_t = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ , tandis que le moment magnétique total  $M_t$  est donné par leur différence,  $M_t = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ .

$$M_t \text{ devient alors : } M_t = Z_t - 2N_{\downarrow}$$

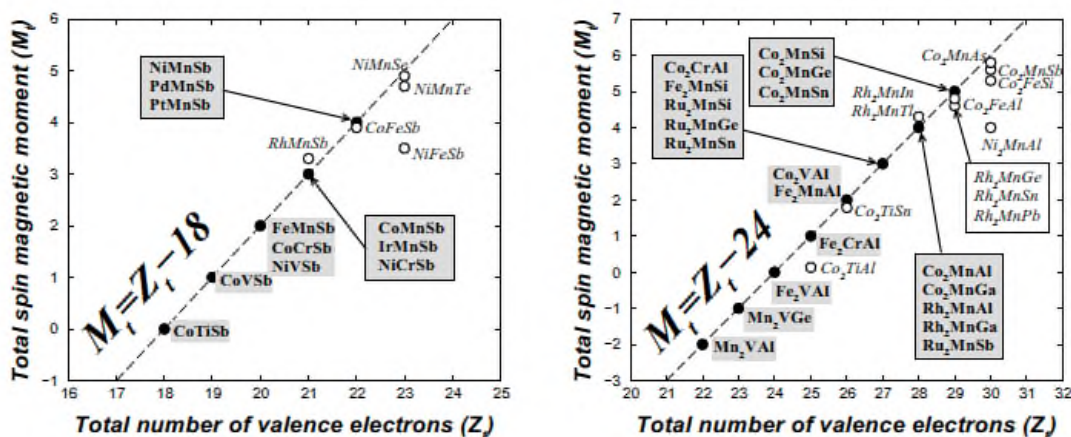
Étant donné que 9 (12) bandes minoritaires de l'alliage demi (full)-Heusler sont entièrement occupées, une règle simple de 18 (24) est obtenue pour la demi-métallicité dans les alliages Heusler de type  $C1_b$  ( $L2_1$ ).

Ceci est analogue au comportement bien connu de Slater-Pauling des alliages binaires de métaux de transition (MT) [31] où le moment magnétique total est donné par  $M_t = 10 - Z_t$  pour les systèmes du côté gauche et  $M_t = Z_t$  pour les systèmes du côté droit de la courbe de Slater-Pauling.

La figure II.12 rassemble les moments magnétiques totaux de spin calculés pour les deux alliages Heusler en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne pointillée



représente la règle  $M_t = Z_t - 18$  ( $M_t = Z_t - 24$ ) à la quelle obéissent les composés demi-Heusler (full-Heusler). Le moment total  $M_t$  est une quantité entière, en supposant les valeurs 0, 1, 2, 3, 4 et 5 si  $Z_t \geq 18$ . La valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice et la valeur 5 au moment maximal où les 10 états d majoritaires sont remplis. Dans le cas des alliages full-Heusler ( $Z_t = 24$ )  $M_t$  peut également prendre -2, -1 et 6.



**Figure II.12 :** Moments magnétiques totaux calculés pour les alliages demi-Heusler. Les cercles vides indiquent les composés s'écartant de la courbe de Slater-Pauling [30]. A droite : *Idem* pour les alliages full-Heusler [29].

## II.4. Alliages à Mémoire de forme (AMF)

### II.4.1. Introduction

Les alliages à Mémoire de Forme (AMF) ont la propriété remarquable de revenir à leur forme initiale après déformation. Le terme mémoire de forme est apparu dans le travail publié par Hornbogen et Wassermann en 1956 [32]. Les années qui ont suivi ont été marquées par l'observation de cette propriété pour plusieurs alliages (Ti-Ni, Ag-Cd, Cu-Sn, Au-Cd). Un alliage métallique possède une mémoire de forme s'il retrouve sa forme initiale après déformation permanente à basse température. La déformation permanente est une déformation plastique lorsqu'un métal ou alliage est soumis à une contrainte supérieure à sa limite d'élasticité.

Les AMF ont des propriétés différentes des autres alliages, ce sont des alliages qui présentent des propriétés thermomécaniques singulières telles que l'effet pseudo-élastique, l'effet mémoire de forme simple sens et l'effet mémoire double sens. Ces propriétés sont dues à une transformation de phase thermoélastique dans les états solides des matériaux au cours de laquelle, une phase austénite (phase mère) donne naissance, de façon réversible, à une phase

martensitique (nouvelle phase). Les propriétés fonctionnelles de l'effet de mémoire ont été largement utilisées dans les domaines de l'ingénierie et de la médecine [33].

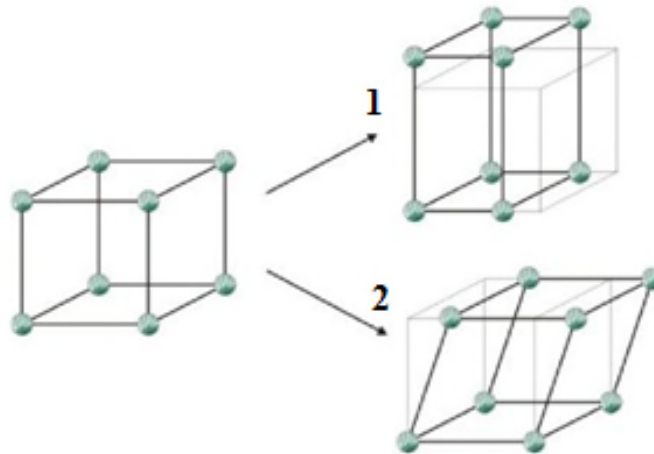
Le matériau le plus connu et commercialement développé présentant cette propriété est l'alliage NiTi, qui a été découvert en 1963 par Buehler et al. au Naval Ordnance Laboratory (USA) [34]. Cet alliage a été surnommé Nitinol comme un acronyme pour NiTi Naval Ordnance Laboratory. Nitinol et d'autres alliages à mémoire de forme importants, tels que Cu-Zn-Al et Cu-Al-Ni, sont utilisés à des températures d'environ 200°C [35]. Bien que de nombreux types d'alliages présentent l'effet de mémoire de forme, seuls TiNi et des alliages à base de Cu ont été commercialisés. Toutefois, la température de transformation martensitique de ces alliages est inférieure à 150°C [36, 37], de sorte qu'ils ne conviennent pas pour une utilisation à des températures élevées. La transformation responsable de l'effet mémoire de forme et de ces propriétés thermomécaniques est la transformation de phase martensitique.

#### II.4.2 Transformation de phase martensitique

La transition martensitique a été nommée par l'allemand Adolf Martens, qui a étudié les microstructures et leurs influences sur le comportement mécanique des aciers. Ce terme désigne la transformation de phase qui se produit lors de la trempe des aciers à partir de la phase austénitique (haute température) [38]. La transformation martensitique est une transformation de phase à l'état solide de caractéristiques générales suivantes :

- Transformation sans diffusion (sans déplacement d'atomes). Il n'y a pas de modification de la composition chimique du matériau.
- Déformation du réseau cristallin qui conduit à un changement de forme macroscopique caractérisé par une faible variation de volume.
- Différentes variantes d'orientations équivalentes sont formées, afin de minimiser l'énergie d'interaction entre la martensite formée et l'austénite encore présente.

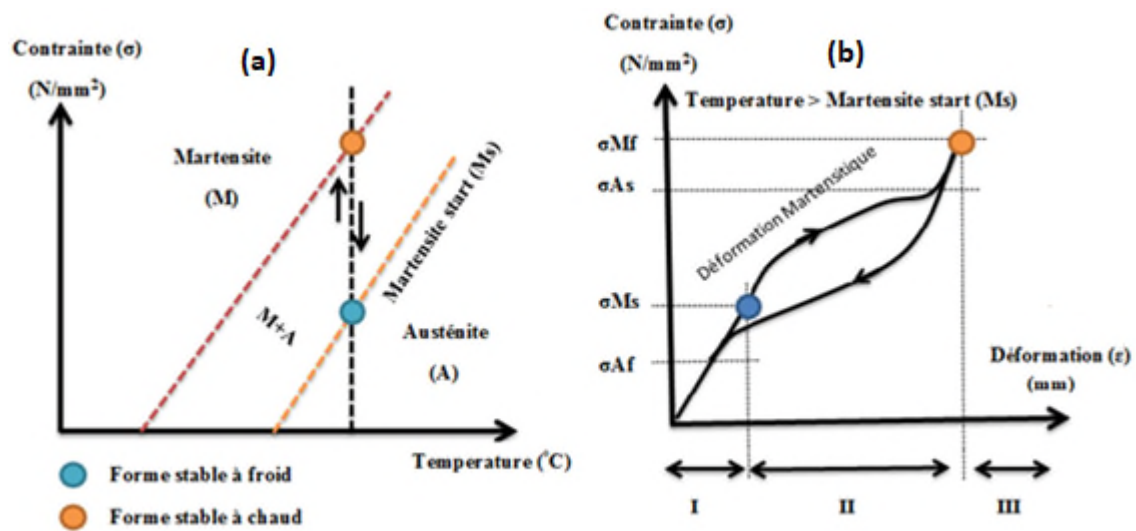
Le passage de la structure austénite à la structure martensitique peut être décrit par une déformation et un remaniement homogènes du réseau (voir figure II.13).



**Figure II.13 :** Exemples de déformations par distorsion de réseau d'un système cubique.

(1) dilatation le long d'un axe, tandis qu'un second se contracte, ce qui conduit à un réseau tétragonal. (2) en raison d'un cisaillement le long de (001), un système monoclinique est créé.

Les AMF ont un comportement différent des matériaux ordinaires, ils sont caractérisés principalement par un diagramme d'état Contrainte-Température ( $\sigma$ ,  $T$ ) (voir figure II.14-a). Selon les valeurs de la contrainte et de la température, le mélange peut exister dans le domaine austénite, martensite ou bien dans la zone de mélange.



**Figure II.14 :** Transformation austénite-martensite [38]

### II.4.3. Propriétés thermomécaniques des AMF

On observe plusieurs propriétés thermodynamiques dans le cadre des AMF qui sont liées à la transformation martensitique et qui dépendent de certaines conditions (phase initiale, contrainte appliquée, mécanismes de stabilisation). Ces propriétés sont, la superélasticité, l'effet mémoire simple sens, l'effet amortissant, l'effet mémoire double sens, l'effet caoutchoutique [38, 39].

#### II.4.3.1 Superélasticité

L'alliage est capable de se déformer de manière réversible sous l'effet d'une contrainte. On peut parler aussi de super-thermoélasticité ou pseudo-élasticité. Les alliages à mémoire de forme possédant cette caractéristique peuvent subir une déformation bien plus importante qu'un alliage métallique conventionnel tel que l'acier. Le principe est le suivant :

On applique une contrainte sur l'alliage à température constante (figure II.14-a), on obtient ensuite le diagramme contrainte-déformation ( $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ) de la figure II.14-b.

La courbe de la figure II.14-b laisse apparaître trois domaines :

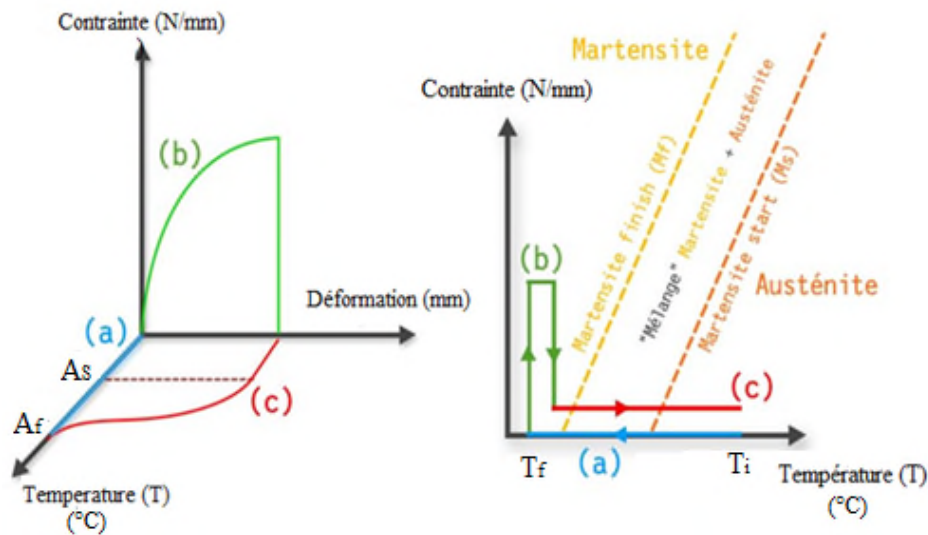
- I. De l'origine à  $\sigma_{M_s}$  : élasticité de l'austénite
- II. De  $\sigma_{M_s}$  à  $\sigma_{M_f}$  : déformation due à la transformation martensitique
- III. A partir de  $\sigma_{M_f}$  : élasticité de la martensite

On remarque qu'à la décharge, l'allure de la courbe est analogue à celle de la charge mais décalée d'une hystérésis.

#### II.4.3.2 Effet mémoire simple sens

L'alliage est capable, après une déformation mécanique, de retrouver sa forme initiale par une évolution thermique. Nous observons cet effet lorsque l'alliage est soumis à un chargement thermomécanique correspondant aux séquences suivantes (figure II.15).

- Séquence (a) : Refroidissement sans contrainte en partant d'une température  $T_i$  qui est supérieure à  $M_s$ , et cela jusqu'à une température  $T_f$  inférieure à  $M_f$ . Dans cette séquence on forme de la martensite mais la déformation de transformation est nulle.
- Séquence (b) : Application d'une contrainte (charge et décharge) à température constante, il n'y a pas transformation de phase, mais réorientation des variantes de martensite formées lors du refroidissement.
- Séquence (c) : Réchauffement jusqu'à une température  $T_i$  sous contrainte nulle. L'alliage reprend ainsi sa forme initiale.



**Figure II.15** : Effet mémoire simple sens [38]

#### II.4.3.3. Effet mémoire double sens

L'alliage est capable après un certain nombre de cycles d'avoir deux positions stables, l'une au-dessus d'une température dite critique et l'autre en dessous.

Dans l'effet mémoire double sens, la recouvrance de forme s'effectue dans les deux sens, c'est à dire que nous avons deux formes stables, une à haute température (austénitique) et l'autre à basse température (martensitique).

#### II.4.3.4. Effet caoutchoutique

Ce comportement est lié à un mécanisme interne à l'état martensitique, ce mécanisme n'est que partiellement réversible. Pour une contrainte donnée, la déformation réversible obtenue est nettement supérieure aux déformations élastiques usuelles. Ce qui donne un module de rigidité inférieure au module d'élasticité d'où cet effet caoutchoutique.

#### II.4.3.5. Effet amortissant

L'alliage est capable d'amortir des chocs ou d'atténuer des vibrations mécaniques. Cet effet est aussi appelé frottement interne, il s'observe par exemple lors d'oscillations mécaniques libres (diminution de l'amplitude des oscillations en fonction du temps).

#### II.4.4. Applications des AMF

L'exploitation des Alliages à Mémoire de Forme ne cesse de se développer dans le domaine biomédical, aéronautique, aérospatial, automobile, textiles, architecture et sécurité. C'est un domaine en pleine expansion, beaucoup d'applications ont vu le jour et beaucoup d'autres sont à venir. Voici un bref aperçu des applications envisageables [38] :

- Arches pour appareil dentaire faites en Ni-Ti (Nickel-Titane) du fait de sa biocompatibilité. Le fil constituant l'arche utilise la superélasticité de cet alliage. Ainsi, le fil s'adapte mieux à la denture du patient et de plus les efforts répartis sur celle-ci sont beaucoup plus homogènes.
- Les implants pour consolider une fracture osseuse, elles aussi sont faites en Ni-Ti. C'est l'effet simple sens des AMF qui est exploité. Elles possèdent une forme à la température du corps humain ce qui permet à l'os de se ressouder plus facilement.
- Stent qui permet d'éviter l'obstruction d'un vaisseau ou d'une artère, est également fait en Ni-Ti, il utilise l'effet simple sens : il se déploie à la température du corps humain.
- L'utilisation des AMF dans la lunetterie est également un grand succès. Exploitant la superélasticité des AMF, les lunettes sont beaucoup plus résistantes. Les lunettes existent en Ni-Ti ou en alliage cuivreux ; avec un avantage certain pour ce dernier du fait d'une plus grande flexibilité.
- L'application majeure en Architecture est l'utilisation d'AMF pour concevoir des structures antisismiques.
- Plusieurs systèmes ont vu le jour dans le domaine de la sécurité, tels que :
  - Des trappes d'évacuation de fumée pour des locaux (immeuble, usine), un actionneur en AMF double sens déclenche l'ouverture de la trappe dès que la température critique est dépassée (incendie). Le retour à une température normale provoque la fermeture de la trappe.
  - Extincteur automatique d'incendie, un ressort en AMF se déclenche dès que la température critique est atteinte (65 °C), permettant le passage de l'eau.
  - Des valves de circuit de gaz, un ressort en AMF simple sens se déclenche dès que la température augmente (incendie), ce qui coupe l'arrivée de gaz et évite toute explosion.

## Références

- [1] F. Heusler, Über magnetische manganlegierungen, Verhandlungen Der Dtsch. Phys. Gesellschaft. 5, 219 (1903).
- [2] H. H. Potter, Proc. Phys. Soc, 41 135 (1929).
- [3] A. J. Bradley, J. W. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys, Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character. 144, 340 (1934).
- [4] B. Yan, A. De Visser, MRS Bulletin 39, 859 (2014).
- [5] Y. Nakajima, R. Hu, K. Kirshenbaum, A. Hughes, P. Syers, X. Wang, K. Wang, R. Wang, S. R. Saha, D. Pratt, J. W. Lynn, J. Paglione, Sci. Adv 5, Vol 1, Issue 5, 1 (2015).
- [6] F. F. Tafti, T. Fujii, S. Ren, D. Cotret, Phys. Rev.B.87, 184504, 1 (2013).
- [7] S. Lin, M. Chen, X. Yang, Y. Zhao, Phys. Rev. B 91, 094107, 1 (2015).
- [8] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, Phys. Rev. B. 69, 94423 (2004).
- [9] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser, Semicond. Sci. Technol. 27, 63001 (2012).
- [10] K. Bartholomé, B. Balke, D. Zuckermann, M. Köhne, M. Müller, K. Tarantik, J. König, J. Electron. Mater. 43, 1775 (2014).
- [11] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, X. Zhao, Adv. Energy Mater.1 (2015).
- [12] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Prog. Solid State Chem. 39, 1 (2011).
- [13] Z. Q. Bai, L. Shen, G. Han, and Y. P. Feng, SPIN, Vol. 2, No. 4 12300, (2012).
- [14] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39, 1 (2011).
- [15] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Y. Chen, C. L. Chien, M. Zhang, J. Chen, Z. Liu, G. Wu, and X. X. Zhang, Phys. Rev. B 68, 104430 (2003).
- [16] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, Phys. Rev. Lett. 79, 1909 (1997).
- [17] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Springer, Berlin, 75 184 (1988).
- [18] F. Heusler. Verh. der Deutsch. Phys. Ges., 5:219 (1903).
- [19] O. Heusler. Ann. Phys., 155:411 (1934).
- [20] M. Puselj and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41: 79 (1969).

- [21] E. S. Toberer, C. A. Cox, S. R. Brown, T. Ikeda, A. F. May, S. M. Kauzlarich, G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* 18, 2795 (2008).
- [22] U. Eberz, W. Seelentag, and H. U. Schuster. *Z. Naturforsch. B*, 35, 1341 (1980).
- [23] J. Drews, U. Eberz, and H.-U. Schuster. *J. less-common Met.* 116, 271 (1986).
- [24] G. E. Bacon and J. S. Plant. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1, 524 (1971).
- [25] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [26] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, and J. Ishida, *J. Phys. F: Met. Phys.* 12, 1111 (1982).
- [27] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 2152 (1995).
- [28] B. Shi, J. Li, C. Zhang, W. Zhai, S. Jiang, W. Wenxuan, D. Chen, Y. Yan, G. Zhang and Peng-Fei Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 23185 (2020).
- [29] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 174429 (2002).
- [30] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 134428 (2002).
- [31] J. Kübler, *Physica B* 127 257 (1984).
- [32] E. Hornbogen and G. Wassermann, *Z. Metallkde* 47 427 (1956)
- [33] S. M. Shapiro, G. Xu, G. Gu, J. Gardner, R.W. Fonda, *Phys. Rev. B* 73 (2006).
- [34] K. Otsuka, X. Ren, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005).
- [35] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and K. C. Weiley, *J. Appl. Phys.* 34, 1467 (1963).
- [36] C. M. Wayman, *Prog. Mater. Sci.* 36 (1992).
- [37] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- [38] Site internet: <http://www.nimesis.com>
- [39] CH. Karine., thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie, France (2007).



## *Chapitre III*

*Etude ab-initio des composés Heusler  
quaternaires CoFeTiZ (Z=P, As, Sb)*

### III.1. Introduction

En 2009, Dai et al. ont montré par des calculs ab-initio que le composé  $CoFeMnSi$  possède un grand gap demi-métallique [1] et ont démontré que parmi trois superstructures non équivalentes, le composé préfère la structure où la demi-métallicité est produite. Au cours des années suivantes, des matériaux demi-métalliques à base de Ni et de Co ont été synthétisés expérimentalement [2, 3], tous les demi-métaux, à l'exception du  $NiFeMnGa$ , ont une température de Curie supérieure à 550 K, ce qui en fait des candidats potentiels pour les applications à température ambiante. Dans une étude expérimentale d'alliages Heusler quaternaires à base de Co, le  $CoFeMnSi$  a été signalé comme un demi-métal corroborant l'étude théorique de Dai et al. [1].

En 2013, à l'aide de calculs de premier principe, Gao et ses collaborateurs ont étudié les composés  $CoFeCrZ$  ( $Z=Al, Si, Ga, Ge$ ) et prédit la demi-métallicité de ces composés [4]. Pour le  $CoFeCrSi$  et le  $CoFeCrAl$ , le gap est significatif et la demi-métallicité est robuste pour une variation du paramètre de maille, alors que le composé  $CoFeCrAl$  perd sa demi-métallicité sous contrainte. Cependant,  $CoFeCrGa$  a été vérifié expérimentalement en tant que semi-conducteur sans gap (spin gapless) jusqu'à la température de 250 K [5].

Sur la base d'un calcul DFT, Gao et al. ont étudié un grand nombre de composés Heusler quaternaires, parmi eux 70 sont des semi-conducteurs stables et sans gap [6]. Récemment, Aull et son équipe ont étudié le groupe d'alliages Heusler quaternaires et identifié des semi-conducteurs sans gap et des demi-métaux appropriés pour les diodes tunnel magnétiques et les transistors [7].

### III.2. Détails de calcul

Dans cette partie, pour étudier les propriétés électroniques, magnétiques et optiques des composés  $CoFeTiZ$  ( $Z=P, As, Sb$ ), nous utilisons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [8]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [9]. Le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [10] est ajouté aux calculs GGA afin d'obtenir une valeur appropriée des gaps de bandes d'énergie. Nous avons utilisé des rayons des sphères muffin-tin,  $R_{MT}$ , constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon a été fixée à 2.10 u.a pour chacun des atomes Co, Ti, et Fe et à 1.90, 2.30, 2.40 u.a pour P, As et Sb respectivement. A l'intérieur des sphères les harmoniques sphériques sont développées jusqu'à l'ordre dix ( $l=10$ ). Le nombre de points

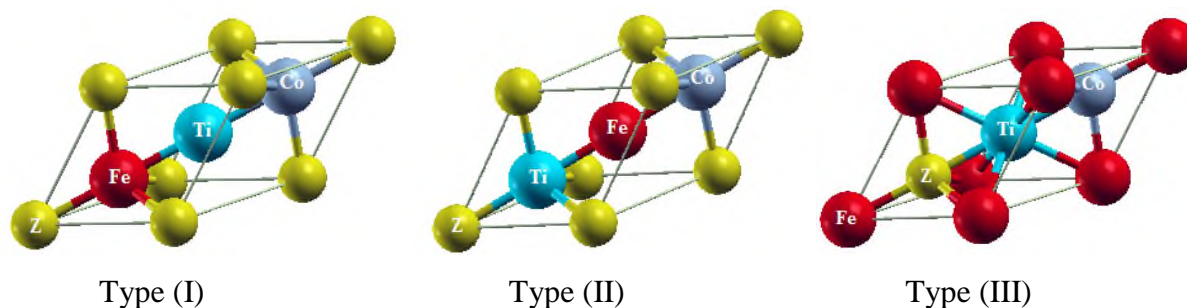
spéciaux utilisés pour le maillage de la première zone de Brillouin est pris égal à 286 qui correspond à une grille de  $21 \times 21 \times 21$ . L'énergie de coupure, cut-off, a été choisie égale à -6 Ry et le processus d'auto-cohérence est atteint lorsque la différence d'énergie entre les itérations successives est inférieure à  $10^{-4}$  Ry.

### III.3. Optimisation structurale

Les composés Heusler quaternaires  $CoFeTiZ$  ( $Z=P, As, Sb$ ) cristallisent dans la structure  $LiMgPdSn$  (type-Y) de groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (n° 216). Chaque composé est optimisé dans trois types de structures, type (I), type (II) et type (III), suivant les positions occupées par les quatre atomes (voir tableau III.1). Les cellules primitives des structures cristallines avec les types correspondants sont illustrées sur la figure III.1.

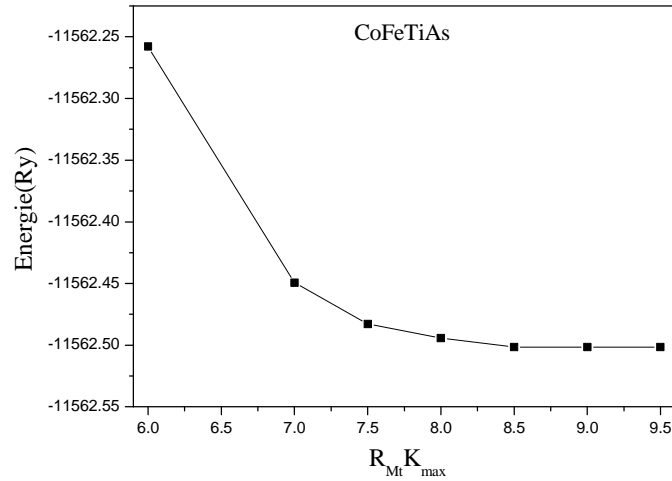
	<b>4a</b> (0,0,0)	<b>4b</b> (1/2,1/2,1/2)	<b>4c</b> (1/4,1/4,1/4)	<b>4d</b> (3/4,3/4,3/4)
Y-type (I)	Z	Ti	Fe	Co
Y-type (II)	Z	Fe	Ti	Co
Y-type (III)	Fe	Ti	Z	Co

**Tableau III.1** : Occupations des sites non équivalents dans les composés Heusler quaternaires  $CoFeTiZ$  ( $Z=P, As$  et  $Sb$ ).



**Figure III.1** : Trois types de cellule primitive à quatre atomes du composé Heusler quaternaire  $CoFeTiZ$  ( $Z=P, As, Sb$ ).

Nous avons optimisé la valeur de l'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle  $R_{MT}K_{max}$ , où  $R_{MT}$  est le rayon de la sphère Muffin-tin et  $K_{max}$  est le maximum du module du vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. La valeur de  $R_{MT}K_{max}$  est déduite à partir du test de convergence sur l'énergie totale. A titre d'exemple nous représentons sur la figure III.2 la variation de l'énergie totale du composé  $CoFeTiAs$  en fonction de  $R_{MT}K_{max}$ , la valeur prise pour le calcul est  $R_{MT}K_{max}=8.5$ .



**Figure III.2 :** Variation de l'énergie totale en fonction de  $R_{mt} K_{max}$  du composé CoFeTiAs.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre (le pas du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ ) consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [11] donnée par :

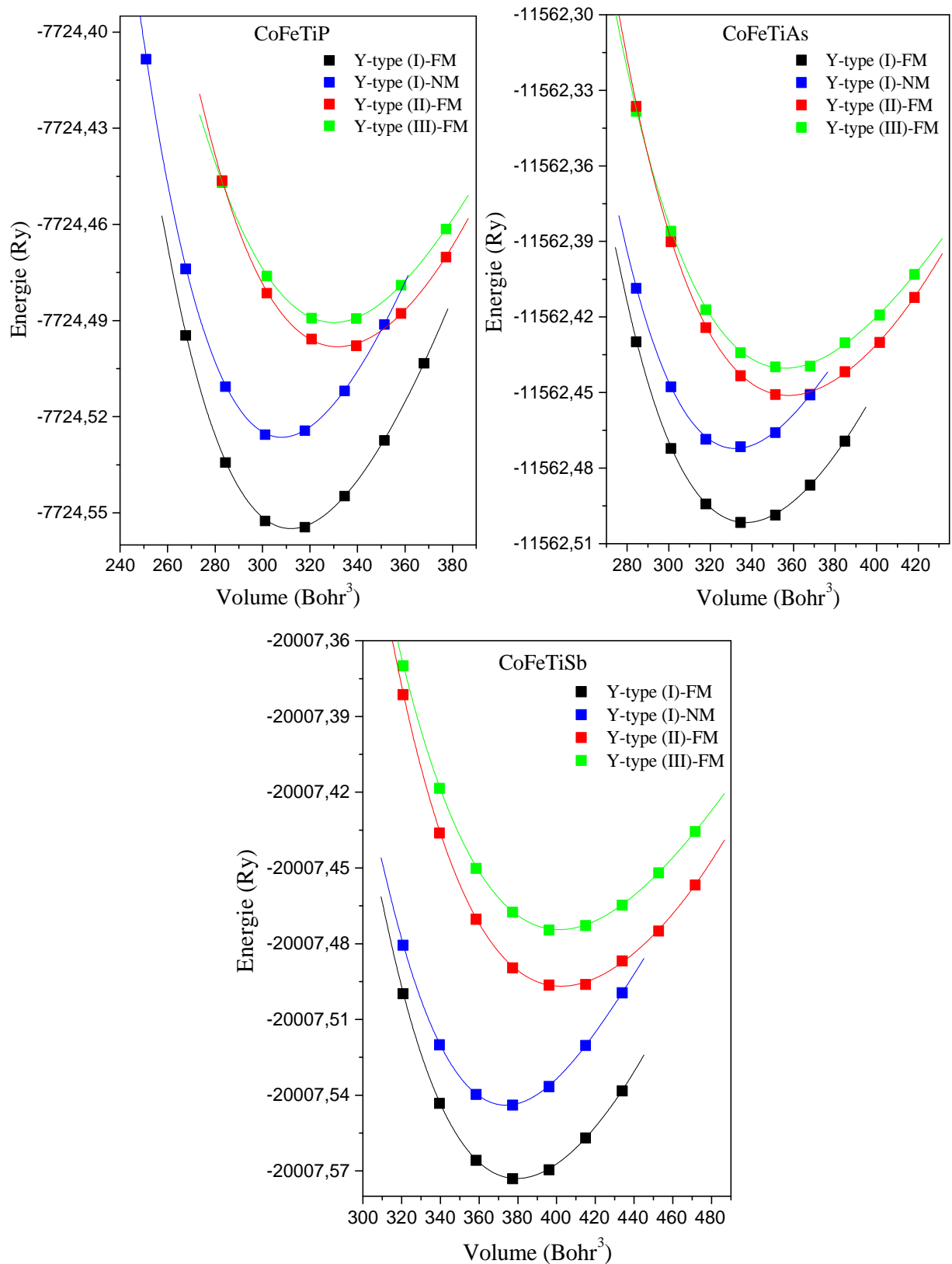
$$E(V) = E(V_0) - \frac{B V_0}{B' - 1} + \frac{B V}{B'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad \text{III.1}$$

Où  $V_0$  représente le volume à l'équilibre,  $B$  le module de compression et  $B'$  sa première dérivée par rapport au volume.  $V$  est lié à la pression par l'équation (III.2) et  $B'$  est déterminé à partir de l'équation (III.3) :

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

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

Nous avons effectuées des optimisations structurales des composés CoFeTiZ (Z=P, As, Sb) pour les trois types de structures et dans les deux états ferromagnétique et non-magnétique. La figure III.3 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CoFeTiP, CoFeTiAs, CoFeTiSb. On note que la phase la plus stable, de plus basse énergie, est la phase ferromagnétique de type (I).



**Figure III.3 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés  $\text{CoFeTiZ}$  ( $Z=\text{P, As et Sb}$ ).

Les paramètres structuraux obtenus sont regroupés dans le tableau III.2. Contrairement au composé CoFeTiP qui est prédit pour la première fois dans cette étude, les résultats obtenus pour les composés CoFeTiAs et CoFeTiSb sont en bon accord avec ceux de la littérature [12-14]. On note une augmentation du paramètre de maille et une diminution du module de compressibilité lorsqu'on augmente le nombre atomique de l'élément Z.

Composés	FM	a (Å)	B (GPa)	B'	E <sub>0</sub> (Ry)
CoFeTiP	Type (I)	5.696	206.750	4.956	-7724.555
	Type (II)	5.812	161.569	4.367	-7724.498
	Type (III)	5.804	152.347	3.407	-7724.490
CoFeTiAs	Type (I)	5.845	182.217	4.870	-11562.501
		5.850 <sup>a</sup>			
		5.830 <sup>b</sup>			
	Type (II)	5.962	147.155	4.385	-11562.451
	Type (III)	5.954	135.556	4.425	-11562.440
CoFeTiSb	Type (I)	6.081	169.472	4.780	-20007.543
		6.060 <sup>b</sup>			
		6.080 <sup>c</sup>	175.180 <sup>c</sup>	4.520 <sup>c</sup>	
	Type (II)	6.201	132.279	4.546	-20007.497
	Type (III)	6.199	124.976	4.187	-20007.474

<sup>a</sup>[12], <sup>b</sup>[13], <sup>c</sup>[14]

**Tableau III.2 :** Paramètres structuraux des composés CoFeTiZ (Z=P, As et Sb).

#### III.4. Stabilité des composés CoFeTiZ

Dans cette partie, nous discutons de la stabilité mécanique, dynamique et thermodynamique des composés CoFeTiZ (Z = P, As et Sb) en calculant respectivement les constantes élastiques, les fréquences de dispersion des phonons et les énergies de formation et de cohésion.

### III.4.1. Stabilité mécanique

Le comportement mécanique des solides est défini généralement par des relations constitutives contrainte-déformation. Une déformation est appelée déformation élastique, si la contrainte est une fonction linéaire de la déformation. En d'autres termes, la déformation et la contrainte suivent la loi de Hooke. Au-delà de la région linéaire, la contrainte et la déformation présentent un comportement non linéaire. Ce comportement inélastique est appelé déformation plastique. Dans la région élastique, selon la loi de Hooke, la relation entre la contrainte  $\sigma_{ij}$  et la déformation  $\varepsilon_{kl}$  peut être exprimée par :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{III.4}$$

Où i, j, k et l sont des indices allant de 1 à 3. Les  $C_{ijkl}$  sont appelés constantes élastiques et sont un tenseur d'élasticité du quatrième ordre, qui, en général, a  $3^4=81$  composantes. En raison de la symétrie  $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{klij}$ , le nombre de constantes élastiques indépendantes se réduit à 21 [15, 16]. Parfois, il est pratique d'utiliser la notation matricielle (notation de Voigt), de sorte que les 21 constantes peuvent être arrangées dans une matrice 6×6 symétrique. En utilisant la notation de Voigt, nous pouvons écrire l'équation précédente comme suit :

$$\sigma_j = \sum_{i=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \quad \text{III.5}$$

Dans le cas général:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{12} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \end{bmatrix} \quad \text{III.6}$$

Le nombre de constantes élastiques peut encore être réduit par la symétrie cristalline.

Cette loi, dans le cas d'un cristal cubique, donne [16]:

$$C_{11}=C_{22}=C_{33}, \text{ et } C_{12}=C_{21}=C_{13}=C_{31}=C_{23}=C_{32}, \text{ et } C_{44}=C_{55}=C_{66}$$

L'écriture matricielle s'écrit alors dans ce cas :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{12} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \end{bmatrix} \quad \text{III.7}$$

Dans cette étude, les constantes élastiques sont calculées à l'aide du programme thermo\_ pw [17] intégré dans le code Quantum ESPRESSO [18].

Les constantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont obtenues à partir du module de cisaillement tétragonal  $C'=(C_{11}-C_{12})/2$  et du module de compression  $B=(C_{11}+2 C_{12})/3$ . Le module de compression est obtenu en ajustant les énergies totales par une fonction exponentielle de type Morse [19]. Selon le schéma proposé par Mehl [20], l'ensemble des vecteurs primitifs est transformé pour obtenir une distorsion de réseau uniforme :

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = (I + \varepsilon) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad \text{III.8}$$

Où  $a_i$  et  $a'_i$  sont les vecteurs d'origine et les nouveaux vecteurs,  $I$  est la matrice identité  $3 \times 3$  et  $\varepsilon$  est le tenseur de déformation.

Pour obtenir les deux modules de cisaillement cubiques  $C'$  et  $C_{44}$ , des déformations orthorhombiques et monocliniques à volume conservé sont appliquées sur la cellule cubique conventionnelle [21]. Pour le module de cisaillement tétragonal  $C'$ , le tenseur de contrainte orthorhombique suivant est utilisé :

$$(I + \varepsilon) = \begin{bmatrix} 1 + \delta_o & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta_o & 0 \\ 0 & 0 & 1/(1 - \delta_o^2) \end{bmatrix} \quad \text{III.9}$$

L'application de la contrainte influe sur la calcul de l'énergie totale qui prend la forme suivante :

$$E(\delta_o) = E(0) + 2V_0 C' \delta_o^2 + O(\delta_o^4) \quad \text{III.10}$$

Avec  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte).

Le module de cisaillement  $C_{44}$  est déterminé à partir de la distorsion monoclinique suivante :

$$(I + \varepsilon) = \begin{bmatrix} 1 & \delta_m & 0 \\ \delta_m & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1/(1 - \delta_m^2) \end{bmatrix} \quad \text{III.11}$$

Dans ce cas, l'énergie totale change de forme et devient :

$$E(\delta_m) = E(0) + 2V_0 C_{44} \delta_m^2 + O(\delta_m^4) \quad \text{III.12}$$

L'énergie totale a été calculée pour six distorsions orthorhombique et monoclinique ( $\delta_{o/m}=0.00, 0.01, \dots, 0.05$ ).

Le module de cisaillement est l'un des paramètres qui fait référence à la résistance du matériau à la contrainte de cisaillement. Il peut être estimé à l'aide des constantes élastiques. D'après les approximations de Voigt-Reuss-Hill [22-24], le module de cisaillement  $G$  et le module de compressibilité  $B$  pour un cristal cubique sont exprimé par :



$$G = \frac{\frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} + \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}}}{2} \quad \text{III.13}$$

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3$$

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est un paramètre utilisé pour distinguer les matériaux métalliques, ioniques et covalents [25-27]. Il nous renseigne sur les forces de liaison dans le solide [28], et est pris comme critère pour déterminer le caractère fragile ou ductile d'un solide.  $\nu$  peut être calculé par [29] :

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad \text{III.14}$$

Les matériaux isotropes sont des matériaux qui ont les mêmes propriétés dans toutes les directions. Le facteur d'anisotropie (A) est un paramètre élastique qui détermine le caractère isotrope ou anisotrope du matériau. A est calculé à partir des constantes élastiques par [29] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad \text{III.15}$$

La température de fusion,  $T_f$ , qui identifie la résistance à la chaleur du matériau, peut aussi être estimée à l'aide de la constante élastique  $C_{11}$  en utilisant la relation empirique suivante [30] :

$$T_f = 553 \text{ K} + C_{11}(5.91 \text{ K/GPa}) \pm 300 \text{ K} \quad \text{III.16}$$

Le tableau III.3 regroupe les valeurs calculées des constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) et des paramètres mécaniques ( $B$ ,  $G$ ,  $\nu$  et  $A$ ) ainsi que la température de fusion des composés CoFeTiZ (Z=P, As et Sb).

Composé	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	<b>B</b>	<b>G</b>	$\nu$	<b>A</b>	$T_f$
<b>CoFeTiP</b>	284.867	176.272	68.089	212.470	62.190	0.366	1.253	2236
<b>CoFeTiAs</b>	232.923	158.793	71.156	183.503	54.768	0.364	1.919	1929
<b>CoFeTiSb</b>	238.412	140.875	87.696	173.387	69.298	0.323	1.798	1962

**Tableau III.3 :** Constantes élastiques  $C_{ij}$  (GPa), le module de compressibilité  $B$ (GPa), le module de cisaillement  $G$  (GPa), coefficient de Poisson, facteur d'anisotropie et température de fusion  $T_f$ (K) des composés CoFeTiZ (Z=P, As et Sb).

Nous remarquons d'après le tableau III.3 que les critères de stabilité de Born et Huang pour les structures cubiques [31], définis par  $(C_{11}-C_{12}) >0$ ,  $C_{11}>0$ ,  $C_{44}>0$  et  $(C_{11}+2C_{12}) >0$ , sont satisfaites pour les matériaux étudiés. Ce qui nous laisse dire que les composés CoFeTiZ (Z=P, As et Sb) sont mécaniquement stables.

Les valeurs calculées du module de compressibilité  $B$  sont très proches de celles obtenues à partir de l'ajustement des courbes d'optimisation par l'équation de Murnaghan (voir tableau 2), cela confirme la précision des valeurs des constantes élastiques calculées.

Les comportements de ductilité et de fragilité des matériaux peuvent être déduits à partir du rapport  $B/G$  proposée par Pugh [32], où la valeur critique qui sépare la ductilité et la fragilité est de 1.75 (fragile  $<1.75$  ductile). La valeur du rapport  $B/G$  trouvée dans le cas de nos matériaux est de 3.41, 3.35 et 2.50 pour CoFeTiP, CoFeTiAs et CoFeTiSb, respectivement. Par conséquent les composés étudiés présentent un comportement ductile. Le composé le plus ductile à pression nulle est le CoFeTiP. Frantsevich [33] relie également le comportement (ductilité/fragilité) à la valeur du coefficient de Poisson ( $\nu$ ) où pour les matériaux fragiles  $\nu$  est inférieur à 0.25, sinon le matériau se comporte de manière ductile. Les valeurs du coefficient de poisson ont été trouvées égales à 0.36, 0.36 et 0.32 pour CoFeTiP, CoFeTiAs et CoFeTiSb, respectivement. De ce point de vue, tous les matériaux étudiés sont ductiles.

Un facteur d'anisotropie  $A$  différent de 1 indique le degré d'anisotropie. Le composé CoFeTiP est caractérisé par une faible anisotropie élastique, cette valeur est plus élevée pour le matériau CoFeTiSb. Par conséquent, le CoFeTiAs est le matériau le plus anisotrope des composés étudiés.

La température de fusion est élevée, celle du composé CoFeCrP est supérieure à celle des deux autres en raison du module de compressibilité qui est plus élevé pour le premier composé.

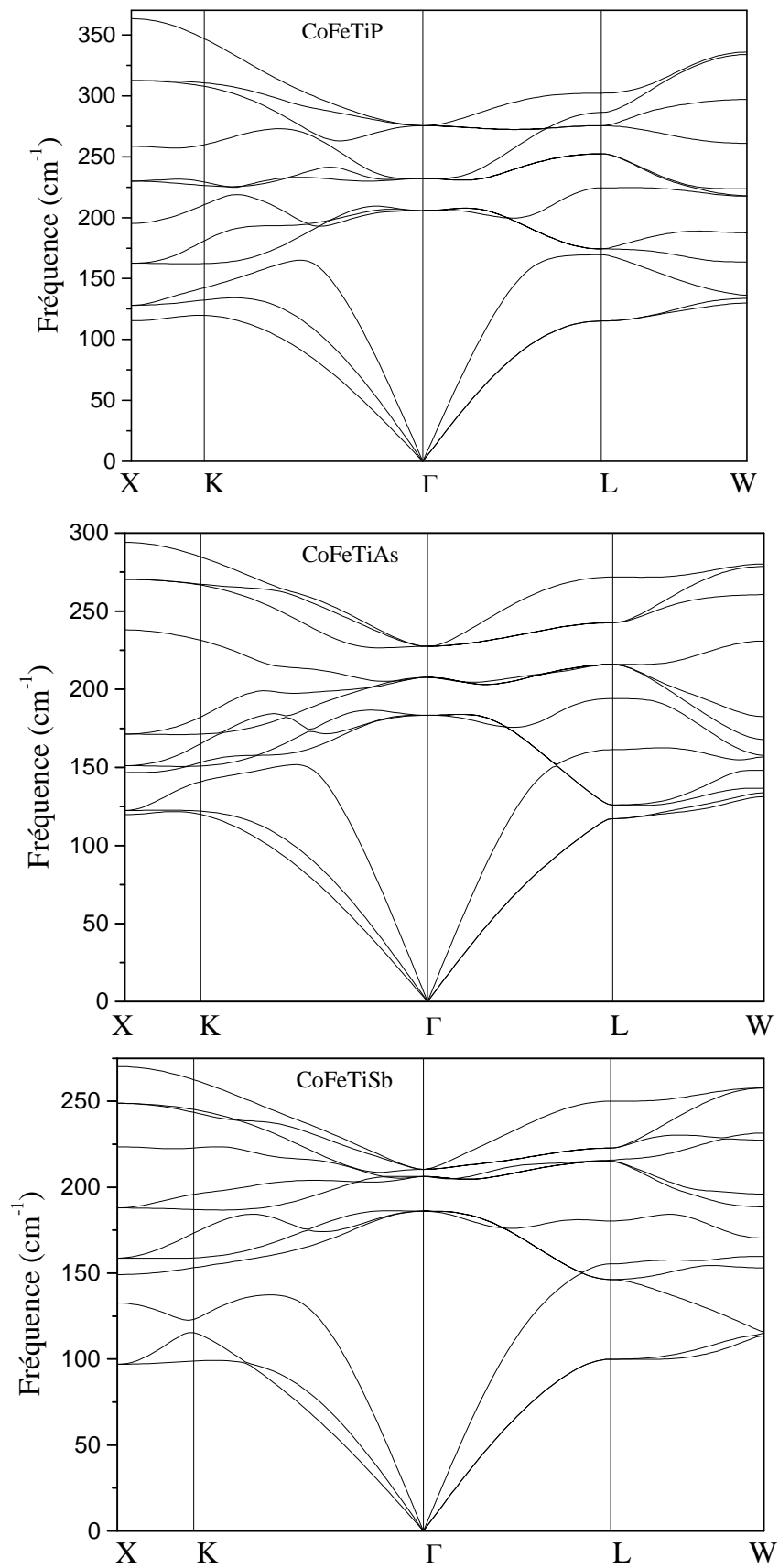
#### III.4.2. Stabilité dynamique

Un phonon est une excitation collective d'un ensemble d'atomes dans la matière. Ces excitations peuvent être décomposées en différents modes, chacun étant associé à une énergie qui correspond à une fréquence de vibration. Les différentes énergies associées à chaque mode vibrationnel constituent les spectres vibrationnels des phonons (ou structure de bandes de phonons). Les spectres vibrationnels des matériaux jouent un rôle important dans les phénomènes physiques tels que la conductivité thermique, la supraconductivité et la ferroélectricité.

Dans un solide réel, il y a deux types de vibration, acoustiques et optiques. Les phonons acoustiques, associés à des vibrations en phase correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau. Les phonons acoustiques longitudinaux et transverses sont souvent notés LA et TA, respectivement. Les phonons optiques associés à des vibrations des atomes en opposition de phase sont présents dans les solides qui comportent plusieurs atomes par maille.

Les phonons optiques longitudinaux et transverses sont souvent notés LO et TO, respectivement. Le spectre des phonons d'un solide contenant N atomes dans la cellule élémentaire est caractérisé par 3N branches. Trois sont acoustiques et 3(N-1) sont des branches optiques.

Les courbes de dispersion des phonons calculées le long des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin des composés CoFeTiZ (Z = P, As et Sb) sont présentées sur la figure III.4. Avec quatre atomes dans la cellule primitive, la courbe de dispersion des phonons présente donc douze branches, dans lesquelles trois sont acoustiques (un mode de vibration acoustique longitudinal (LA) et deux modes de vibration acoustiques transverses (TA)) situés dans le domaine de faible fréquence. Les neuf autres branches sont optiques (trois modes optiques transverses (TO) et six modes optiques longitudinaux (LO)) situés dans le domaine des fréquences élevées. Tous les modes de phonons ne présentent aucune fréquence imaginaire, ce qui nous laisse prédire que les composés étudiés sont dynamiquement stables.



**Figure III.4** : Courbes de dispersion des phonons des composés CoFeTiZ (Z= P, As et Sb).

### III.4.3. Stabilité thermodynamique

L'énergie de cohésion est une mesure de la force qui lie les atomes à l'état solide et est utilisée dans l'étude de la stabilité structurale. L'énergie de cohésion,  $E_{coh}$ , est définie comme la différence entre l'énergie totale du composé et l'énergie totale des atomes constitutifs. Dans le présent calcul, elle est calculée par :

$$E_{coh} = E_{Totale}^{CoFeTiZ} - (E_{Co} + E_{Fe} + E_{Ti} + E_Z) \quad \text{III.17}$$

Où,  $E_{Totale}^{CoFeTiZ}$  fait référence à l'énergie totale des composés CoFeTiZ (Z=P, As et Sb) à l'état fondamental (mentionnée par  $E_0$  dans le tableau III.2) et  $E_{Co} = -2786.5325$  Ry,  $E_{Fe} = -2545.1328$  Ry,  $E_{Ti} = -1707.2049$  Ry et  $E_Z$  (P =  $-683.9430$  Ry, As =  $-4521.9808$  Ry et Sb =  $-12967.0994$  Ry) correspondent à l'énergie des atomes isolés.

Le calcul de l'énergie de formation d'un composé permet de prédire sa stabilité chimique, où une valeur négative implique la possibilité d'une synthèse expérimentale du composé.

L'énergie de formation,  $E_{Form}$ , des composés CoFeTiZ est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E_{Form} = E_{Totale}^{CoFeTiZ} - (E_{Vol}^{Co} + E_{Vol}^{Fe} + E_{Vol}^{Ti} + E_{Vol}^Z) \quad \text{III.18}$$

Où,  $E_{Totale}^{CoFeTiZ}$  est l'énergie totale des composés CoFeTiZ à l'état fondamental et  $E_{Vol}^{Co}$ ,  $E_{Vol}^{Fe}$ ,  $E_{Vol}^{Ti}$  et  $E_{Vol}^Z$  correspondent aux énergies des matériaux massifs Co, Fe, Ti et Z=P, As et Sb calculées dans les structures hexagonale (Groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ), cubique ( $Im\bar{3}m$ ), hexagonale ( $P6/mmm$ ), triclinique ( $P\bar{1}$ ), trigonale ( $R\bar{3}m$ ) et trigonale ( $R\bar{3}m$ ), respectivement.

Les énergies de formation (cohésion) calculées en eV/atome sont négatives et égales à  $-5.922$  ( $-0.786$ ),  $-5.610$  ( $-0.791$ ) et  $-5.349$  ( $-0.793$ ) pour les composés CoFeTiP, CoFeTiAs et CoFeTiSb, respectivement. Par conséquent, les composés étudiés sont thermodynamiquement stables et leur synthèse expérimentale est possible.

## III.5. Propriétés électroniques

### III.5.1. Structure de bandes et densité d'états

La structure de bandes d'énergie polarisée en spin (spin-up et spin-down) obtenue dans les directions de plus haute symétrie dans la première zone de Brillouin ainsi que la densité d'états totale des composés CoFeTiP, CoFeTiAs et CoFeTiSb sont illustrées sur les figures III. 5, 6, 7 respectivement.

Nous remarquons, pour les trois composés, l'existence des états au niveau de Fermi des spins-up, indiquant un comportement métallique. Par contre les structures de bandes dans le cas des spins-down présentent un caractère semi-conducteur avec un gap indirect dans la direction  $\Gamma$ -X. Par conséquent, les composés Heusler quaternaires de type CoFeTiZ sont des matériaux demi-métalliques.

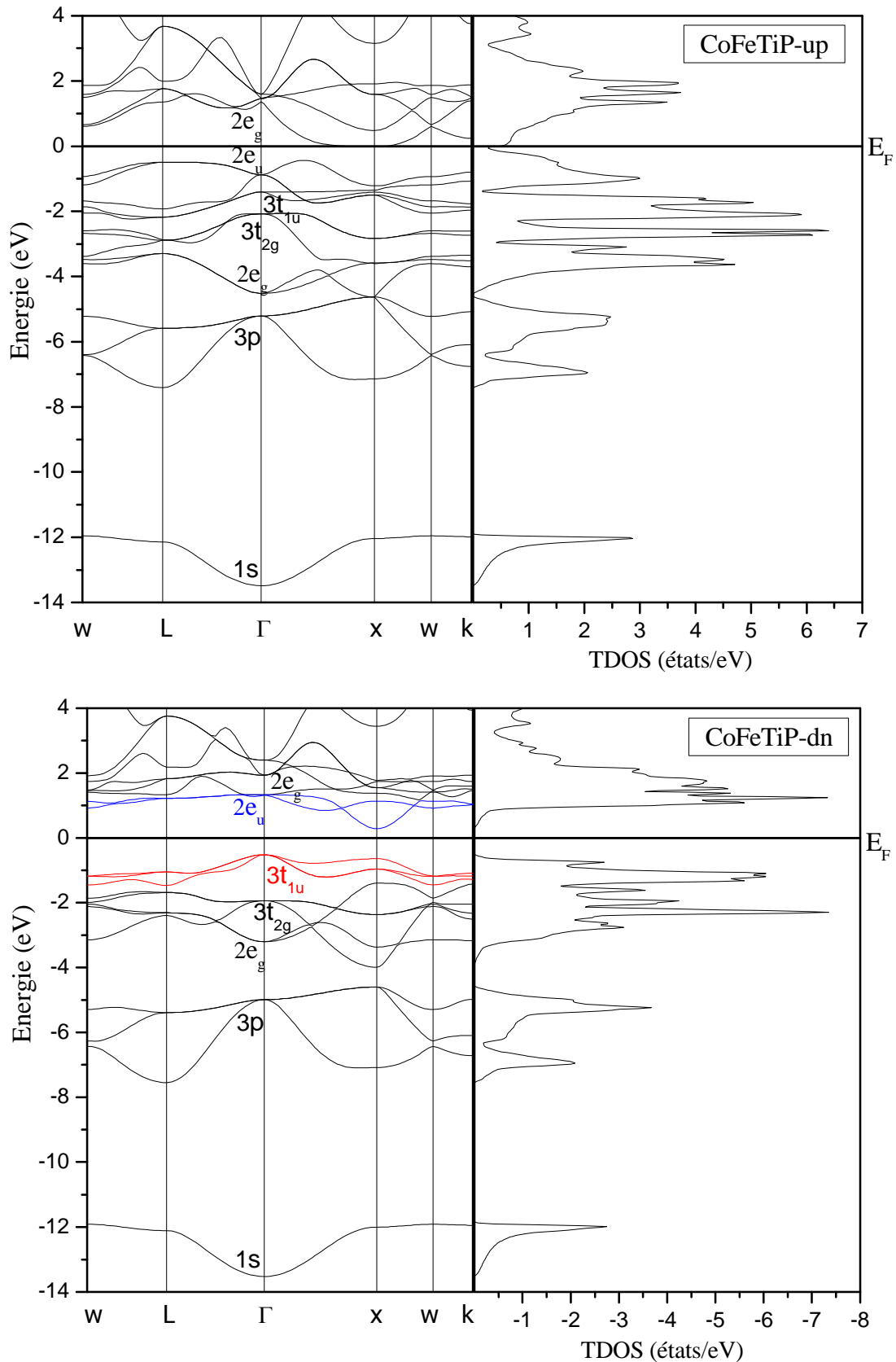
La structure de bandes des composés CoFeTiZ est faite de quatre états sp situés à basse énergie, (un état s et trois états p), accompagnés de huit états situés plus haut provenant de l'hybridation des orbitales d des métaux de transition. Parmi ces huit états, les états triples  $t_{1u}$  situés juste en dessous du niveau de Fermi suivis des états triples  $t_{2g}$  et double  $e_g$ .

Le gap d'énergie dans la bande de spin-down se situe entre les états  $t_{1u}$  occupés et les états  $e_u$  inoccupés de valeurs égales à 0.81, 0.80 et 0.79 eV pour les composés CoFeTiP, CoFeTiAs, CoFeTiSb, respectivement.

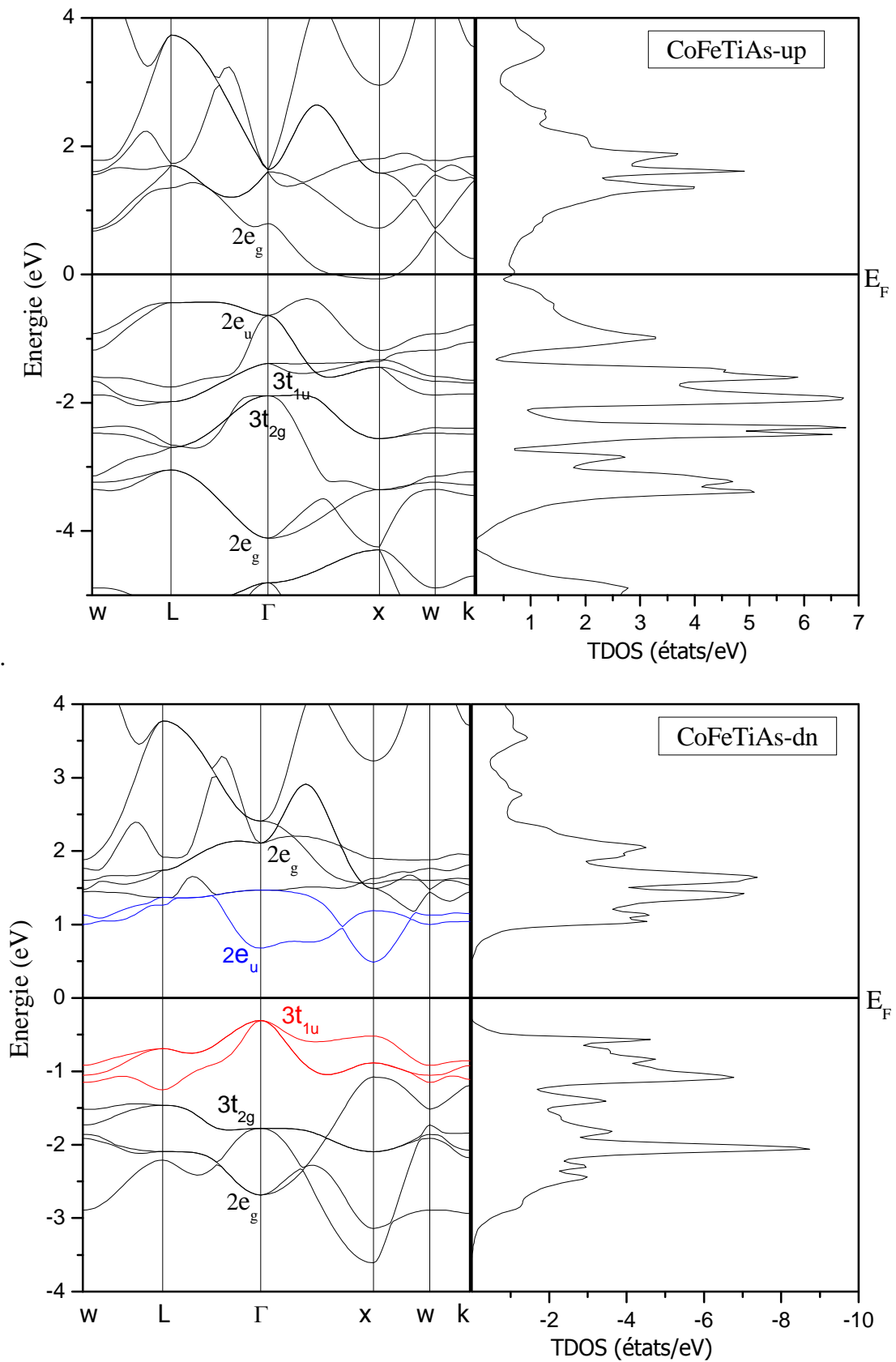
Certains phénomènes tels que l'énergie électronique totale d'un solide et la localisation du niveau de Fermi nécessitent des mesures précises de la densité d'états électroniques (DOS).

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour les composés Heusler quaternaires CoFeTiZ (Z= P, As, Sb) sont illustrées sur les figures III 8, 9, 10. Ces composés présentent un comportement métallique pour une direction d'orientation des spins (spin-up) et un comportement semi-conducteur pour l'autre direction (spins-down). Ils sont alors demi-métalliques et présentent une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi.

A partir des figures on note une forte hybridation entre les états 3d des atomes Co, Fe et Ti avec une faible contribution des états s et p de l'atome Z (P, As, Sb). On remarque également que la densité d'état total de chaque atome est formée essentiellement des états 3d des éléments Co, Fe et Ti.

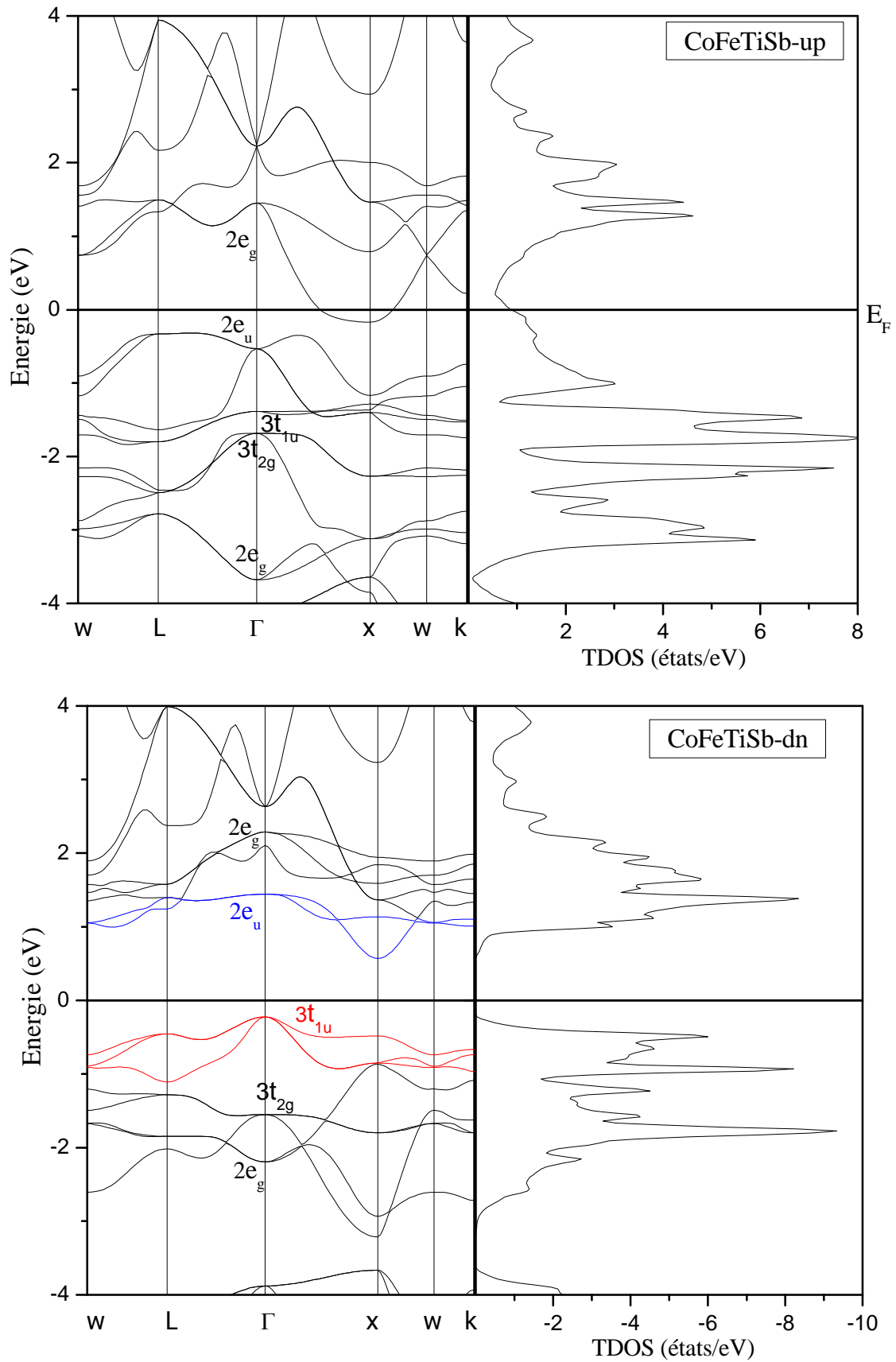


**Figure III.5 :** Structures de bandes et densité d'états totale des spins-up et des spins-down avec les différents types d'orbitales du composé CoFeTiP.



**Figure III.6 :** Structures de bandes et densité d'états des spins-up et des spins-down du composé CoFeTiAs.





**Figure III.7 :** Structures de bandes et densité d'états des spins-up et des spins-down du composé CoFeTiSb.

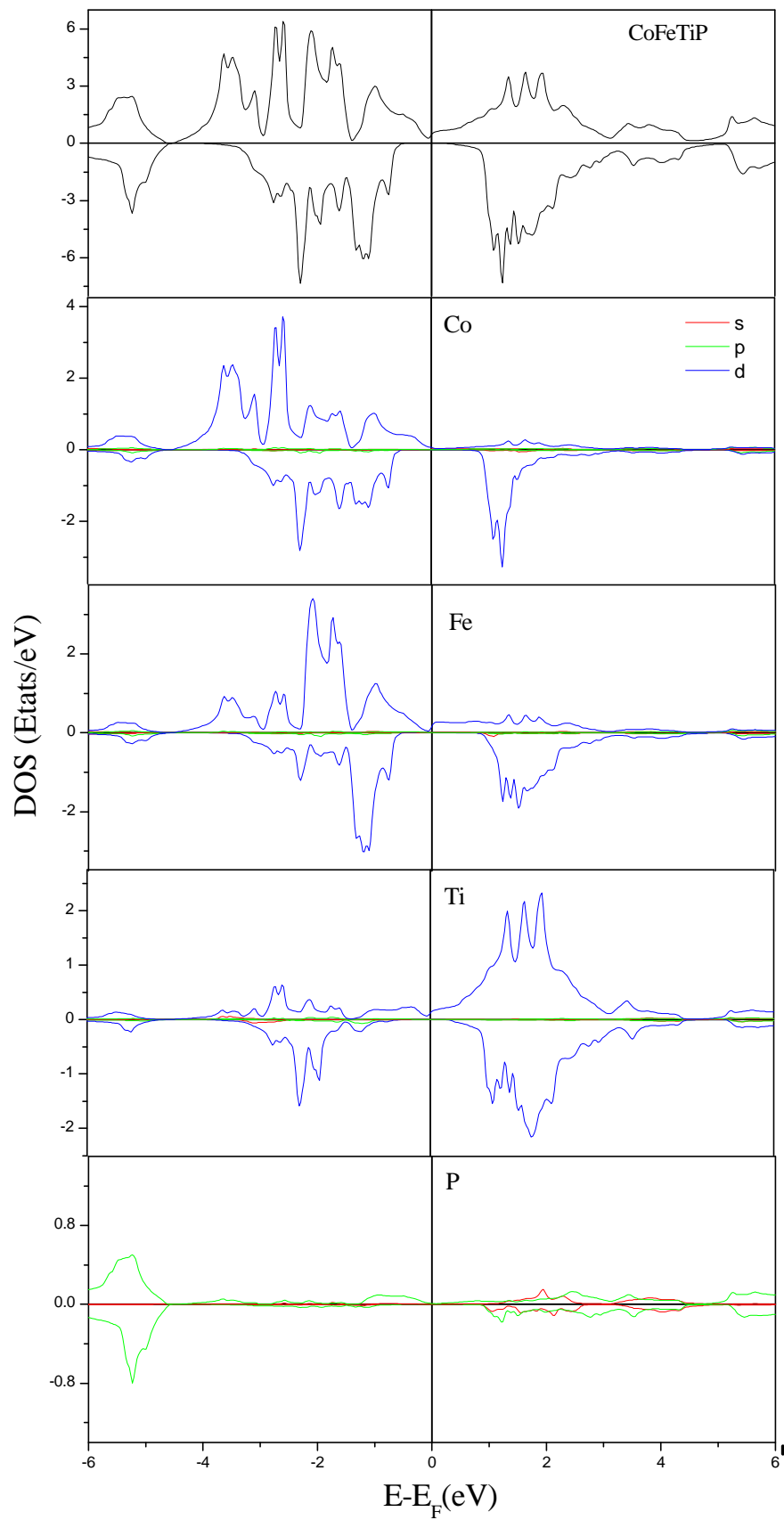
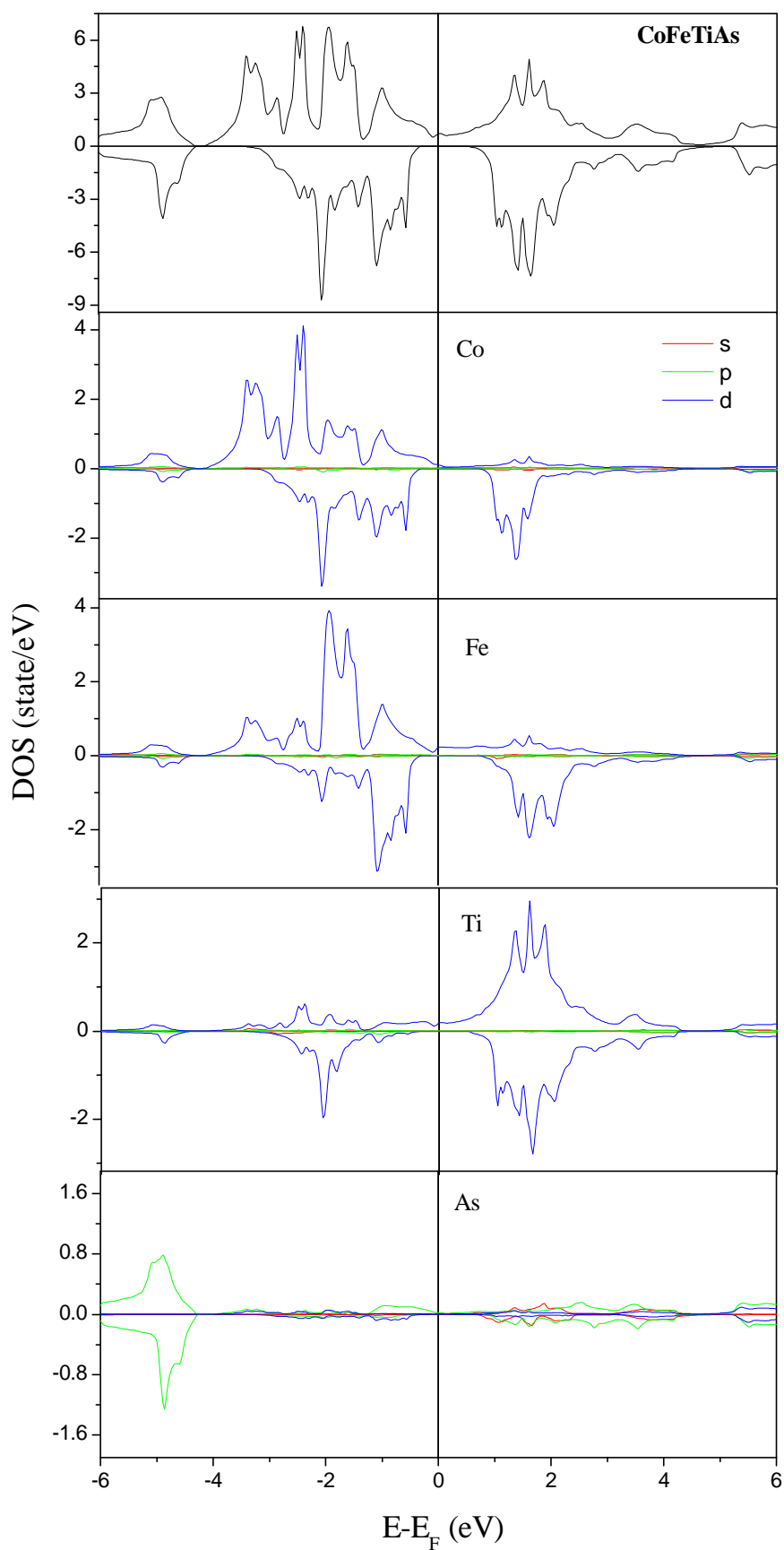


Figure III.8 : Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{CoFeTiP}$ .



**Figure III.9 :** Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{CoFeTiAs}$ .

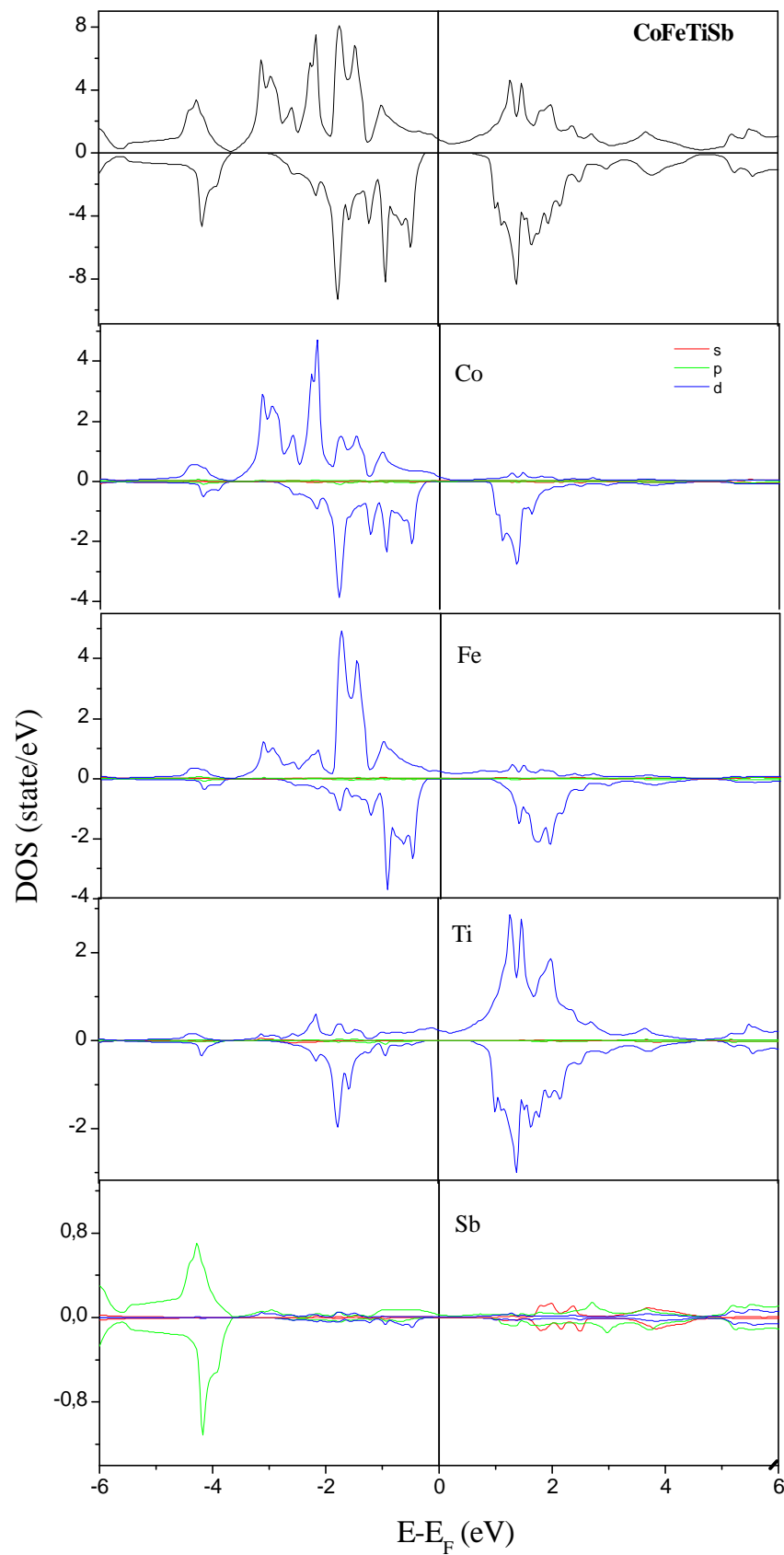


Figure III.10 : Densités d'états totales et partielles du composé CoFeTiSb.

La figure III.11 représente l'hybridation entre les orbitales d des atomes de métaux de transition. On considère d'abord les interactions Co-Fe, les orbitales d des atomes de Co et de Fe s'hybrident fortement créant 5 états liants ( $e_g$  doublement dégénérés et  $t_{2g}$  triplement dégénérés) qui obéissent à la symétrie tétraédrique (symétrie  $T_d$ ) et 5 états antiliants ( $e_u$  doublement dégénérés et  $t_{1u}$  triplement dégénérés) de symétrie octaédrique (symétrie  $O_h$ ). Les états  $e_g$  et  $t_{2g}$  s'hybrident à leur tour avec les orbitales d de l'atome Ti de même symétrie donnant naissance à cinq états liants ( $e_g$  et  $t_{2g}$ ) et cinq états antiliants ( $e_u$  et  $t_{1u}$ ). Les états  $e_u$  et  $t_{1u}$ , de symétrie octaédrique, issus de l'hybridation Co-Fe ne peuvent pas s'hybrider avec les orbitales d des atomes Ti de symétrie tétraédrique et restent alors des états non liants. Ainsi, un gap apparaît dans la bande des spins minoritaires dont sa largeur est déterminée par l'interaction Co-Fe.

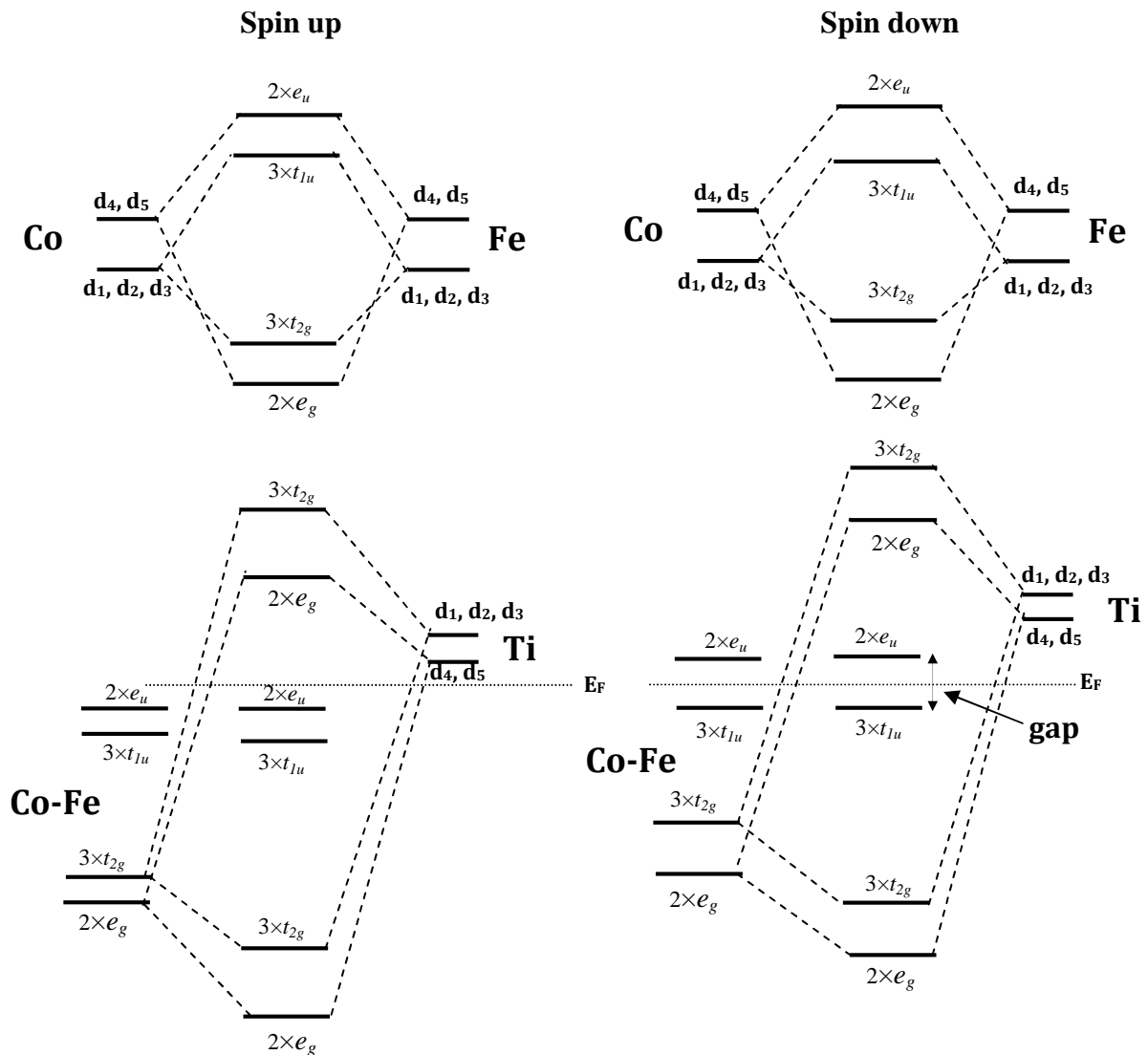
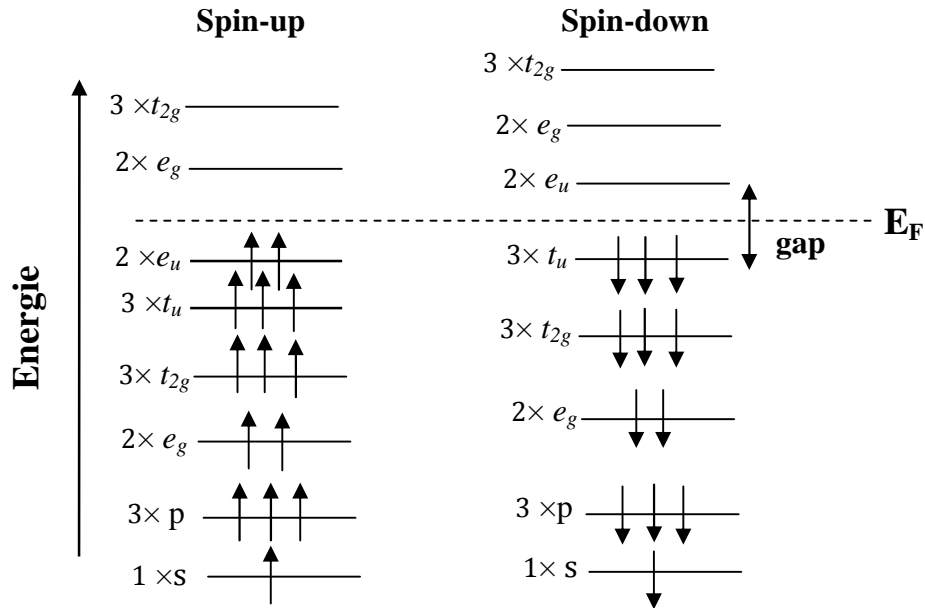


Figure III.11 : Hybridation entre les orbitales d des atomes de métaux de transition.

Les composés CoFeTiZ possèdent 26 électrons de valence par cellule unitaire, 9 pour Co, 8 pour Fe, 4 pour Ti et 5 pour Z (P, As, Sb). A partir des structures de bandes, 12 électrons occupent les bandes de spin-down (1 bande s de l'atome Z, 3 bandes p de l'atome Z et huit bandes provenant de l'hybridation des orbitales d des métaux de transition) et les 14 électrons restants sont situés dans les bandes de spin-up. En se basant sur ces constatations, nous représentons schématiquement par la figure III.12 les niveaux d'énergie de la structure de bandes des composés CoFeTiZ dans les deux directions de spin.



**Figure III.12 :** Représentation schématique des niveaux d'énergie de la structure de bandes des spins majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-down).

### III.6. Propriétés magnétiques

Les composés CoFeTiZ possèdent 26 électrons de valence par cellule unitaire, 9 pour Co, 8 pour Fe, 4 pour Ti et 5 pour Z (P, As, Sb). En raison du gap dans les bandes de spin-down (spins minoritaires), exactement 12 bandes sont entièrement occupées (1 bande s de Sb, 3 bandes p de Sb et huit bandes provenant de l'hybridation des orbitales d des métaux de transition) et les 14 électrons restants sont situés dans la bande de spin-up (spins majoritaires), ce qui donne un moment magnétique  $M_t = N_\uparrow - N_\downarrow = 14 - 12 = 2 \mu_B$  par cellule unitaire.

Les valeurs du moment magnétique total et partiel (en magnéton de Bohr) des composés CoFeTiZ (Z=P, As et Sb) comparées avec les résultats disponibles dans la littérature sont regroupées dans le tableau III.4.

Les résultats montrent que tous les composés étudiés sont des matériaux magnétiques avec un moment magnétique total de 2.0  $\mu\text{B}$ , une valeur qui suit la règle de Slater-Pauling [34, 35],  $M_t = Z_t - 2N_\downarrow$ , où  $Z_t$  est le nombre total d'électrons de valence. Puisque dans la bande de spin-down il y a exactement 12 états occupés, donc  $M_t = 26 - 24 = 2.0 \mu\text{B}$ . La valeur entière du moment magnétique total confirme aussi la demi-métallicité de ces composés.

Le moment magnétique total calculé est de 2.0  $\mu\text{B}$  par cellule unitaire et est principalement dû aux atomes de Co et de Fe. Le moment magnétique local de l'atome Ti est couplé antiferromagnétiquement avec les atomes de Cobalt et de Fer. La contribution au moment magnétique total provient essentiellement des atomes de Co et de Fe, par contre la contribution des atomes Z (=P, As et Sb) est négligeable.

Composé	$M_{\text{Co}}$	$M_{\text{Fe}}$	$M_{\text{Ti}}$	$M_{\text{Z}}$	$M_{\text{tot}}$
<b>CoFeTiP</b>	1.269	1.143	-0.220	0.047	2.000
<b>CoFeTiAs</b>	1.261	1.277	-0.293	0.036	2.000
	1.020 <sup>a</sup>	1.210 <sup>a</sup>	-0.290 <sup>a</sup>		2.000 <sup>a</sup>
	1.070 <sup>b</sup>	1.170 <sup>b</sup>	-0.160 <sup>b</sup>		2.000 <sup>b</sup>
<b>CoFeTiSb</b>	1.244	1.369	-0.298	0.004	2.000
	1.050 <sup>c</sup>	1.200 <sup>c</sup>	-0.160 <sup>c</sup>	0.090 <sup>c</sup>	2.000 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>[12], <sup>b</sup>[13], <sup>c</sup>[14]

**Tableau III.4 :** Moment magnétique atomique et total des composés CoFeTiZ (Z=P, As et Sb).

La température de Curie est la température à partir de laquelle le matériau ferromagnétique perd son aimantation. Elle joue donc un rôle important pour les applications des matériaux ferromagnétiques dans les dispositifs spintroniques. La valeur de la température de Curie ( $T_C$ ) peut être estimée en utilisant la relation linéaire liant  $T_C$  au moment magnétique total  $M_{tot}$ , donnée par l'équation suivante [36-39] :

$$T_C = 23 + 181 M_{tot}$$

La valeur calculée de la température de Curie pour les alliages CoFeTiZ est de 385 K, une valeur nettement supérieure à la température ambiante. Ainsi, les composés quaternaires étudiés sont des candidats potentiels pour des applications dans le domaine de la spintronique à température ambiante.

### III.6.1. Effet de la contrainte hydrostatique

La dilatation thermique du réseau et la contrainte externe entraînent souvent la destruction de la demi-métallicité des composés Heusler. Dans cette partie, nous étudions l'effet d'une pression hydrostatique sur le moment magnétique, sur la demi-métallicité et sur la bande interdite (gap) des composés CoFeTiZ.

La variation du moment magnétique total et atomique des composés CoFeTiZ en fonction du paramètre de réseau est représentée par la figure III.13. Les valeurs des moments magnétiques des atomes de Fe et de Ti sont plus sensibles à la contrainte que les atomes Z et Co. Le moment magnétique proche de la valeur zéro est obtenu pour l'atome Z en raison de l'absence d'électrons d de valence. Avec l'augmentation de la contrainte hydrostatique, le moment magnétique de l'atome Ti diminue tandis que celui de l'atome Fe augmente de sorte à maintenir la valeur du moment magnétique total constante et égale à  $2 \mu_B$ . On conclut donc que ces matériaux présentent une demi-métallicité robuste puisque leur moment magnétique total demeure constant sous pression hydrostatique.

Afin d'examiner l'effet de la contrainte sur la demi-métallicité des composés CoFeTiZ, les structures de bandes à différentes constantes de réseau ont été calculées. La figure III.14 représente la variation du maximum de la bande de valence (MBV), du minimum de la bande de conduction (MBC) et du gap des spins-down en fonction de la déformation du réseau. On constate que la demi-métallicité est conservée dans une plage allant de 5.48 à 5.98 Å et de 5.51 à 6.04 Å pour les composés CoFeTiP et CoFeTiAs, respectivement. Par contre, la demi-métallicité de ces deux composés est rompue (les bandes de valence ou de conduction croisent le niveau de Fermi) pour des valeurs de  $a < 5.48$  et  $a > 6.04$ . Le maximum de la bande de conduction situé dans la direction X croît avec l'augmentation du paramètre de maille et décroît ensuite et change de direction (devient en  $\Gamma$ ) pour des valeurs de  $a > 5.91 \text{ \AA}$  et  $5.84 \text{ \AA} < a \leq 6.04 \text{ \AA}$  et . La demi-métallicité est maintenue dans le cas de la compression et de la dilatation du volume du composé CoFeTiSb avec une très faible variation de la valeur du gap.

Ainsi, on peut conclure que la demi-métallicité des composés étudiés, CoFeTiP, CoFeTiAs et CoFeTiSb, est maintenue sur une large plage de variation du paramètre de maille (contrainte hydrostatique). Cela nous mène à dire que ces composés seraient de bons candidats pour un dispositif spintronique fonctionnant dans une large plage de température.



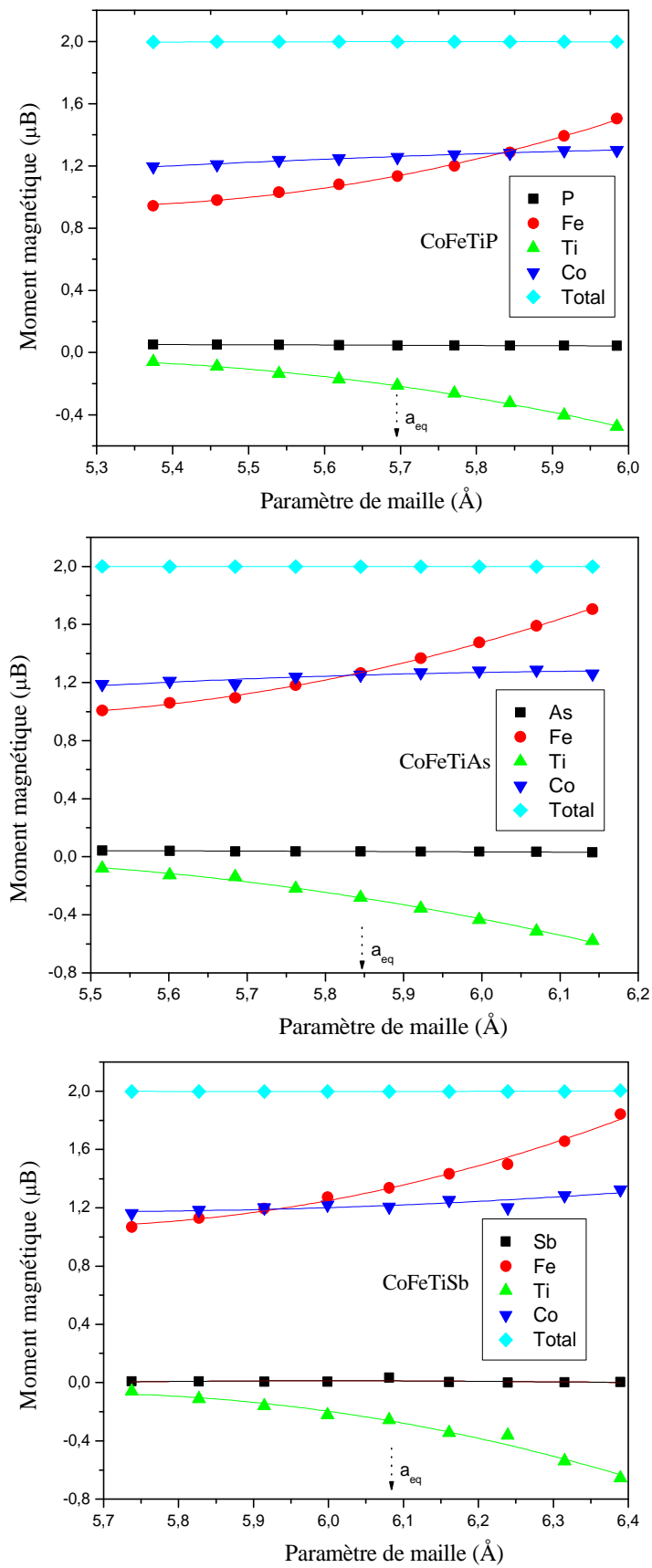
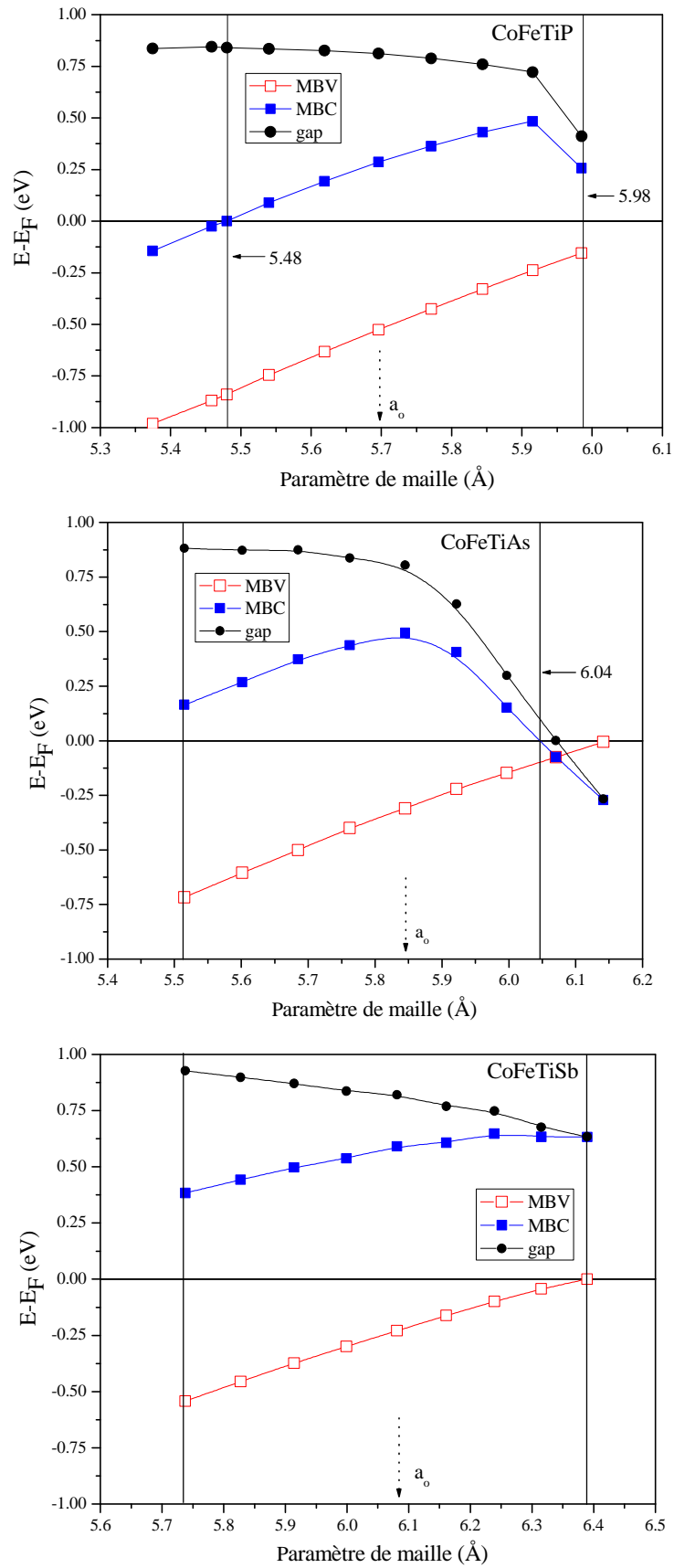


Figure IIL13 : Variation du moment magnétique total et atomique des composés  $\text{CoFeTiZ}$  sous contrainte hydrostatique



**Figure IIL14 :** Variation du maximum de BV, du minimum de BC et du gap des spins down des composés CoFeTiZ sous contrainte hydrostatique. Le niveau de Fermi est pris à 0 eV.

### III.7. Propriétés optiques

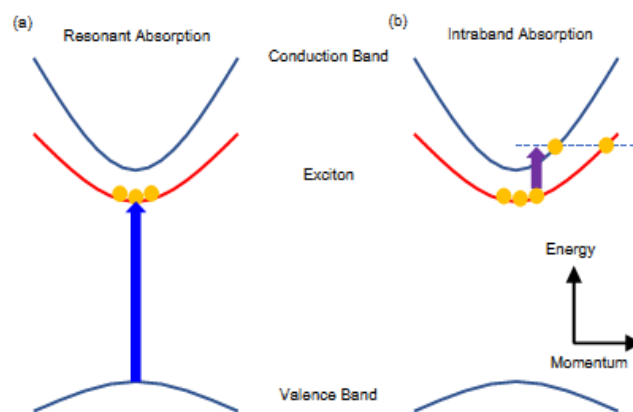
Les propriétés optiques des solides constituent un thème majeur aussi bien dans la recherche fondamentale que dans les applications industrielles. Par exemple, l'étude de l'effet photoélectrique a permis à Albert Einstein de découvrir que la lumière interagit avec la matière avec une énergie discrète, appelée photon. Il a été montré que dans les solides, sous l'influence des photons, la répartition des électrons parmi leurs états d'énergie quantifiés est transitoirement modifiée. La compréhension de ces effets a des conséquences importantes d'un point de vue aussi bien technologique que fondamentale. En effet, on arrive à exploiter les propriétés optiques des cristaux semi-conducteurs qui permettent la réalisation des composants optoélectroniques, les quels servent à la fabrication de détecteurs de lumière, de diodes émettrices de lumière et de cellules solaires.

Les propriétés optiques linéaires de tout matériau sont principalement déterminées par sa fonction diélectrique complexe dépendant de la fréquence  $\varepsilon(\omega)$ , exprimée par [40] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad \text{III.19}$$

Où  $\varepsilon_1(\omega)$  est la partie réelle et  $\varepsilon_2(\omega)$  est la partie imaginaire de  $\varepsilon(\omega)$ .

La structure de bandes des composés demi-métalliques CoFeTiZ (Z=P, As, Sb) présente le caractère métallique pour les spins-up. Donc pour le calcul des propriétés optiques il est nécessaire d'inclure le terme de Drude, c'est-à-dire considérer à la fois les contributions intrabandes (spécifique pour les métaux) et interbandes [41]. La figure III.15 représente les transitions inter bandes et intrabandes.



**Figure III.15** : Illustration schématique des transitions (a) interbandes et (b) intrabandes [42].

Par conséquent, la fonction diélectrique totale est la somme des termes intrabandes et interbandes donnée par [43] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{inter}(\omega) + \varepsilon_{intra}(\omega) \quad \text{III.20}$$

La fonction diélectrique  $\varepsilon_{intra}(\omega)$  a été obtenue à partir du modèle de Drude, définie par la relation suivante [43] :

$$\varepsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i\gamma)} \quad \text{III.21}$$

Où  $\omega_p$  et  $\gamma$  sont respectivement la fréquence de plasma et le paramètre d'amortissement dû à la dispersion des électrons.

La partie interbande de la fonction diélectrique est donnée par :

$$\varepsilon_{inter}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{III.22}$$

La partie imaginaire,  $\varepsilon_2(\omega)$ , est calculée à partir de la structure de bandes électroniques par la relation suivante [44] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2\omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle \vec{k}n | p | \vec{k}n' \rangle|^2 f(\vec{k}n) [(1 - f(\vec{k}n'))] \delta(E_{\vec{k}n} - E_{\vec{k}n'} - \hbar\omega) \quad \text{III.23}$$

Où  $p$  est l'opérateur de quantité de mouvement,  $|\vec{k}n\rangle$  et  $|\vec{k}n'\rangle$  désignent les états initial et final, représentés par le vecteur d'onde  $k$  et l'indice de bande  $n$  et  $n'$ , dont l'énergie correspondante est  $E_{\vec{k}n}$  et  $E_{\vec{k}n'}$ , respectivement.  $f(\vec{k}n)$  et  $f(\vec{k}n')$  représentent respectivement la distribution de Fermi des états  $|\vec{k}n\rangle$  et  $|\vec{k}n'\rangle$ . La conservation de l'énergie est exprimée par la fonction de Dirac  $\delta(E_{\vec{k}n} - E_{\vec{k}n'} - \hbar\omega)$ .

En effet, la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique complexe est calculée à partir de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  par la transformation de Kramers-Kronig [45] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III.24}$$

La détermination des deux parties de la fonction diélectrique permet de déterminer d'autres propriétés optiques importantes, telles que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction ou d'atténuation  $k(\omega)$ , le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$ , la conductivité optique  $\sigma(\omega)$ , la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  et la réflectivité à incidence normale  $R(\omega)$ , donnés par :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad \text{III.25}$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad \text{III.26}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad \text{III.27}$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega) \quad \text{III.28}$$

$$L(\omega) = -Im\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad \text{III.29}$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{n}(\omega)-1}{\tilde{n}(\omega)+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{III.30}$$

L'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}(\omega)$  s'écrit de la manière suivante [46]:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad \text{III.31}$$

Où  $n(\omega)$  est la partie réelle et  $k(\omega)$  est la partie imaginaire de  $\tilde{n}(\omega)$ .

Dans ce qui suit, les réponses en fréquence de la fonction diélectrique (partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$ ), de l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , du coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , de la conductivité optique  $\sigma(\omega)$ , de la réflectivité  $R(\omega)$ , de la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  des composés CoFeTiZ (Z=P, As, Sb) sont calculés et commentés.

### III.7. 1. Fonction diélectrique

La figure III.16 représente l'évolution de la partie réelle,  $\varepsilon_1(\omega)$ , de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons incidents pour les composés CoFeTiZ.  $\varepsilon_1(\omega)$  détermine le rôle collectif des électrons libres dans un système métallique. On note des valeurs statiques  $\varepsilon_1(0)$  élevées pour ces matériaux. La valeur non nulle de  $\varepsilon_1(0)$  indique l'énorme capacité d'obtention de porteurs de charge libres dans le système métallique. A partir de la limite de fréquence zéro,  $\varepsilon_1(\omega)$  présente des pics prononcés à très basses énergies. En considérant les tracés du DOS (voir figures III.8-10), on peut attribuer ces pics à la nature métallique des composés dans la direction des spins-up où la transition électronique est de type intrabande.

Les valeurs négatives de  $\varepsilon_1(\omega)$  dans la plage d'énergie 0.3–1,6 eV viennent du fait que dans la gamme des basses fréquences, l'indice de réfraction  $n(\omega)$  est plus faible que le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , ainsi, la partie réelle de la fonction diélectrique a une valeur négative,  $\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 < 0$ . La fréquence à laquelle  $\varepsilon_1(\omega)$  passe des valeurs négatives aux valeurs positives est une fréquence caractéristique connue sous le nom de fréquence plasma  $\omega_p$ .  $\varepsilon_1(\omega)$  possède des racines ( $\varepsilon_1(\omega) = 0$ ) pour des énergies de valeurs égales à 1.6, 2.8 et 6.0 eV pour le composé CoFeTiP. Dans le cas du composé CoFeTiAs (CoFeTiSb), les racines sont à 1.4, 2.6 et 5.7 eV (1.2, 2.8 et 5 eV). Là où les racines se produisent, le composé ne répond pas à la lumière incidente, ce qui est principalement dû aux oscillations plasma.

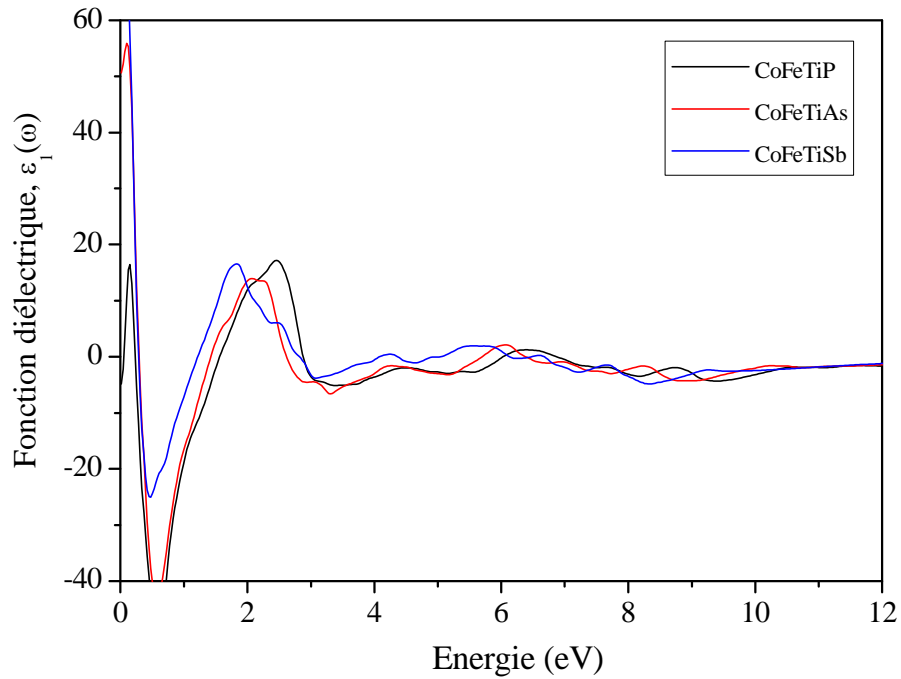
Il est à noter que la principale réponse positive pour les trois composés se produit à la frontière du spectre infrarouge et visible (entre 1.2 et 3 eV). Les pics dans cette région est une signature d'absorption de l'énergie photonique incidente par chacun des composés. Ces pics résultent de

la transition électronique interbandes de la bande de valence remplie vers la bande de conduction vide. Pour des valeurs d'énergie supérieures à 3 eV,  $\epsilon_1(\omega)$  est négative, ainsi les composés seraient opaques.

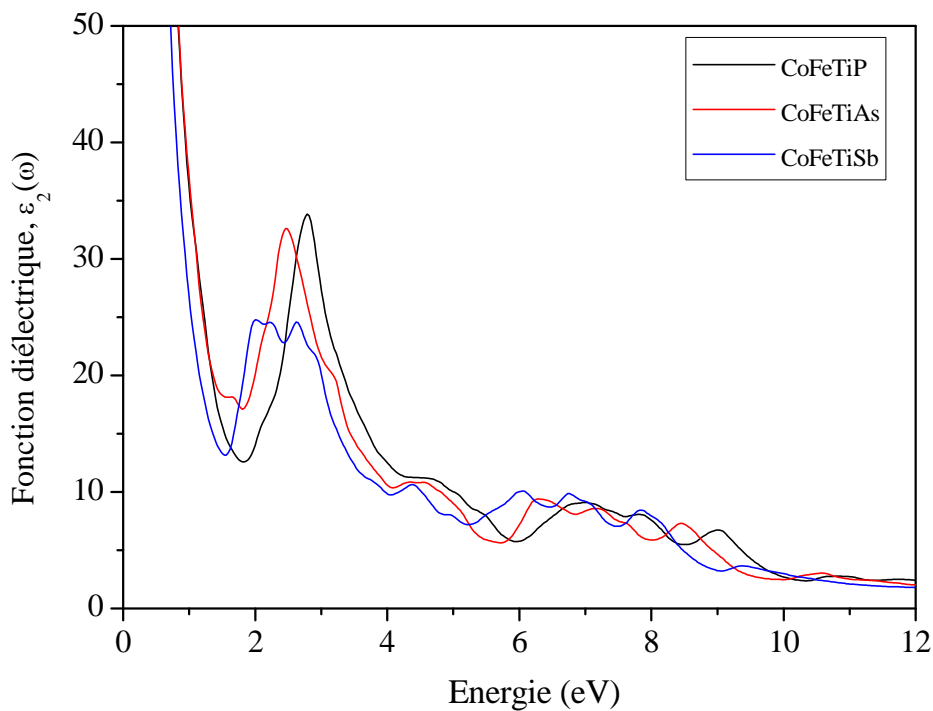
La partie réelle de la fonction diélectrique quantifie le niveau auquel un matériau peut être polarisé. Une valeur élevée de  $\epsilon_1$  indique un degré de polarisation élevé. Dans la région infrarouge, les composés ont de grandes valeurs de  $\epsilon_1$  (atteint 85 pour le composé CoFeTiSb) et dans la région de la lumière visible, ils ont une valeur moyenne de 15.

La partie imaginaire,  $\epsilon_2(\omega)$ , de la fonction diélectrique des trois composés représentée en fonction de l'énergie des photons par la figure III.17 fait référence à l'énergie absorbée par ces matériaux. On note que pour des énergies inférieures à 1.0 eV (domaine infrarouge),  $\epsilon_2(\omega)$  possède des valeurs très élevées dues à la caractéristique métallique de ces composés.

En augmentant l'énergie des photons incidents, des pics de transitions électroniques situés dans le domaine du visible, à 2.8, 2.4 et 2.0 eV pour les composés CoFeTiP, CoFeTiAs et CoFeTiSb, apparaissent. Ces pics correspondent aux transitions électroniques de la bande de valence vers les orbitales inoccupées de la bande de conduction (transitions en interbandes). La capacité d'absorption du rayonnement incident ayant une fréquence dans la partie des régions visible et infrarouge fait de ces composés des candidats potentiels pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques fonctionnant efficacement dans cette région spectrale.



**Figure III.16 :** Réponse en fréquence de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique des composés CoFeTiZ.



**Figure III.17 :** Réponse en fréquence de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique des composés CoFeTiZ.

### III.7. 2. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

La partie réelle de l'indice de réfraction complexe, connue sous le nom d'indice de réfraction,  $n(\omega)$ , caractérise la propagation de la lumière à travers les matériaux, qui en même temps dépend fortement de la polarisabilité au sein des matériaux. L'indice de réfraction des composés CoFeTiZ (Z=P, As, Sb) en fonction de l'énergie est représenté par la figure III.18. La grande valeur statique de  $n$  est une caractéristique des composés métalliques.  $n(\omega)$  présente une diminution progressive avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents pour atteindre son minimum local à 1.40 eV pour CoFeTiP, à 1.10 eV pour CoFeTiAs et à 1.12 eV pour CoFeTiSb. Dans la région semi-conductrice (domaine du visible), les valeurs maximums de  $n(\omega)$  sont de 4.91, 4.75 et 4.67 pour CoFeTiP, CoFeTiAs et CoFeTiSb, respectivement.

La partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe, appelée coefficient d'extinction  $k$ , sert à contrôler la quantité de lumière diffusée. L'atténuation du rayonnement électromagnétique à travers un matériau peut être décrite par  $k$ . De plus, à une longueur d'onde donnée, la force d'absorption de la lumière par densité de masse ou par concentration molaire peut être mesurée par  $k$ .  $k$  est également lié aux propriétés conductrices des matériaux, les matériaux métalliques ont une grande valeur statique de  $k$ , tandis que les matériaux semi-conducteurs présentent une faible valeur. D'autre part, les matériaux diélectriques sont fondamentalement non conducteurs et ont des valeurs de  $k$  nulles. Le coefficient d'extinction des composés CoFeTiZ est représenté sur la figure III.19. La valeur de  $k$  dans la gamme infrarouge est élevée, elle diminue en fonction de l'énergie photonique, présente de nouveaux pics dans la partie du spectre visible et s'atténue dans la région de haute énergie photonique.



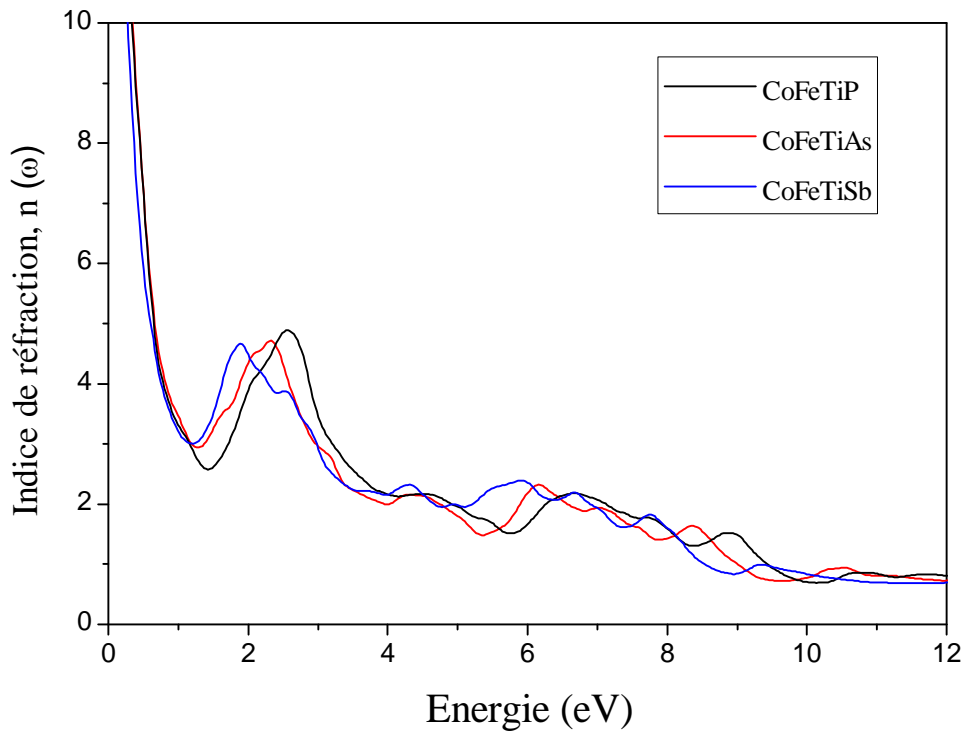


Figure III.18 : Réponse en fréquence de l'indice de réfraction des composés CoFeTiZ.

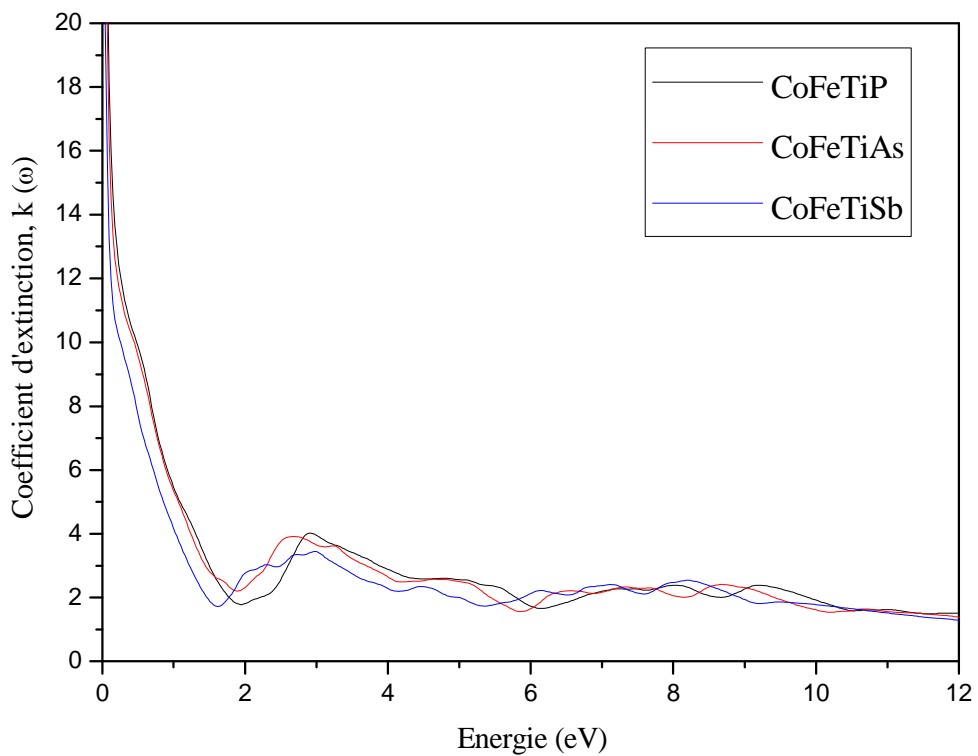
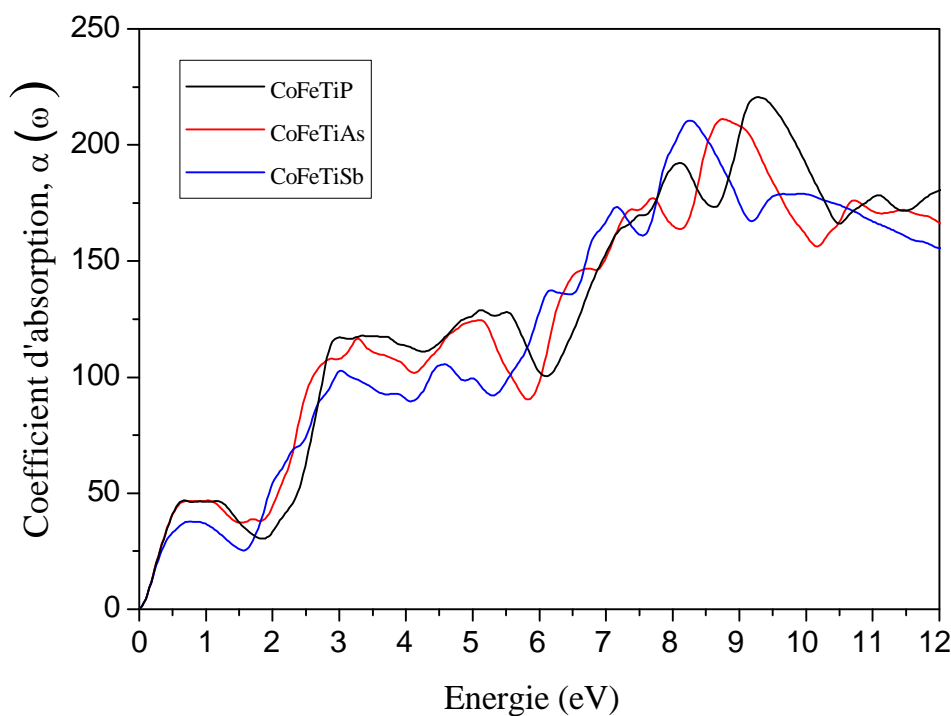


Figure III.19 : Réponse en fréquence du coefficient d'extinction des composés CoFeTiZ.

### III.7. 3. Coefficient d'absorption

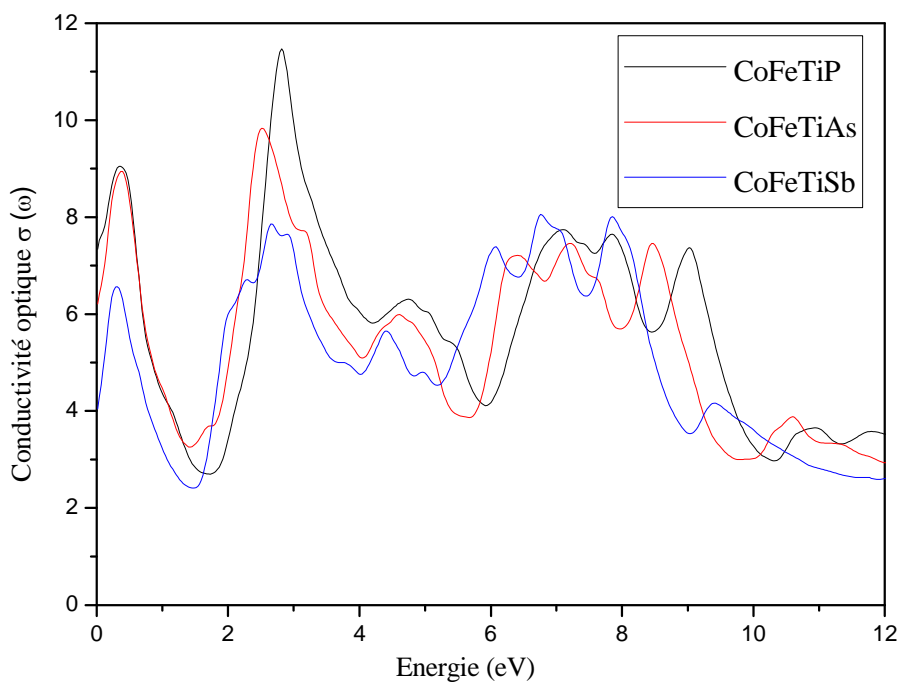
La figure III.20 représente les spectres d'absorption,  $\alpha(\omega)$ , des composés CoFeTiZ. Comme prévu, en raison de la caractéristique métallique des composés, l'absorption commence à partir de la très faible énergie photonique incidente et forme la bande d'absorption initiale à partir de 0.5 eV. Les valeurs maximales pour CoFeTiP, CoFeTiAs et CoFeTiSb dans cette région sont de 47.72, 47.27 et 37.63 à une énergie moyenne de 0.85 eV. Au-delà de cette énergie, on obtient une large bande d'absorption qui s'étend du visible à la région ultraviolette. L'absorption dans la région du spectre visible atteint des valeurs de 126.01, 123.30 et 106.65 pour les composés CoFeTiP, CoFeTiAs et CoFeTiSb, respectivement.



**Figure III.20** : Réponse en fréquence du coefficient d'absorption des composés CoFeTiZ.

### III.7. 4. Conductivité optique

La conductivité optique,  $\sigma(\omega)$ , calculée pour les composés CoFeTiZ est représentée sur la figure III.21. La conductivité optique nous renseigne sur la photoconductivité du matériau. D'après la figure,  $\sigma(\omega)$  présente un pic net sur les spectres à énergie photonique nulle suite à la nature métallique de ces composés. Les spectres de conductivité optique indiquent qu'en raison des états partiellement occupés dans la structure de bandes des spins-up autour du niveau de Fermi, la contribution intrabande joue le rôle principal dans la gamme infrarouge des spectres optiques. Avec l'augmentation de l'énergie photonique, la conductivité optique augmente et atteint des pics élevés dans la gamme du visible.



**Figure III.21** : Réponse en fréquence de la conductivité optique des composés CoFeTiZ.

### III.7. 5. Réflectivité et fonction de perte d'énergie

Les spectres de réflectivité,  $R(\omega)$ , des composés CoFeTiZ en fonction de l'énergie sont représentés par la figure III.22. Les spectres indiquent qu'en raison des états partiellement occupés dans la structure de bandes des spins-up autour du niveau de Fermi, la contribution intrabande joue le rôle principal dans la gamme infrarouge des spectres optiques. Ce phénomène conduit à un spectre de réflectivité élevé dans la gamme infrarouge de la lumière incidente. A la limite de la fréquence zéro, 95 % de la lumière est réfléchi. Cette valeur passe à environ 60 % dans la partie visible du spectre et atteint 30 % pour des énergies correspondant à l'oscillation plasma.

La variation de la fonction de perte d'énergie,  $L(\omega)$ , des composés CoFeTiZ (Z=P, As, Sb) est illustrée sur la figure III.23. Elle mesure la perte d'énergie des électrons rapides se déplaçant dans un matériau. On note que la perte d'énergie dans la région 1-2 eV est considérablement faible. Les valeurs maximales de  $L(\omega)$  dans cette région sont de 0,06 à 1.63 eV pour le CoFeTiP, 0.05 à 1.46 eV pour CoFeTiAs et de 0,06 à 1.33eV pour le CoFeTiSb. La fonction de perte d'énergie augmente à nouveau à partir de 2 eV pour atteindre des valeurs plus élevées entre 5 et 7 eV. Le centre des pics dans cette région correspond à une fréquence caractéristique, connue sous le nom de fréquence plasma. Les composés CoFeTiP, CoFeTiAs et CoFeTiSb ont une fréquence plasma à 6 eV, 5.7 eV et 5 eV.

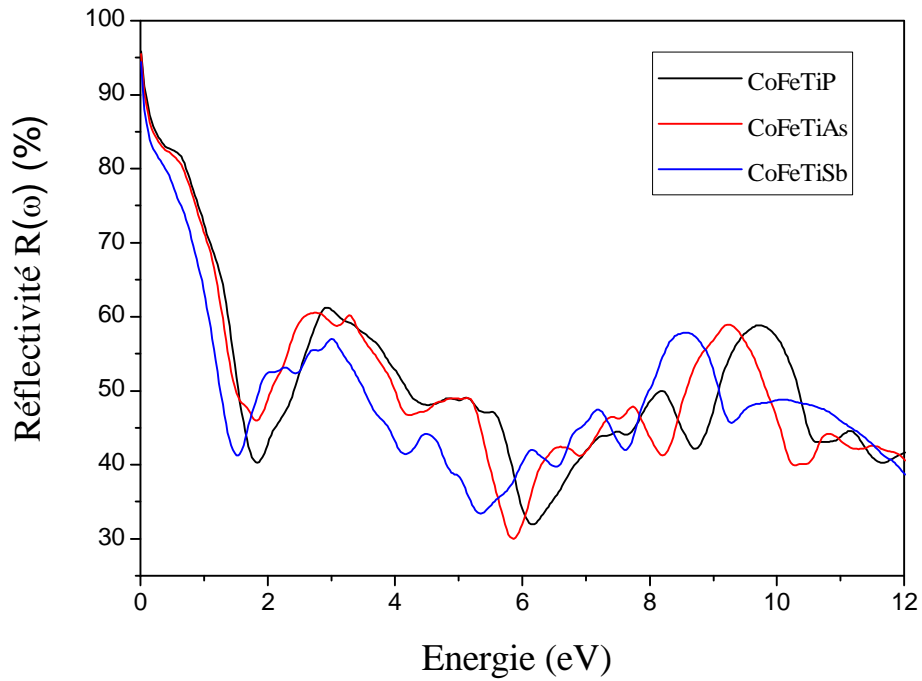


Figure III.22 : Réponse en fréquence de la réflectivité des composés CoFeTiZ.

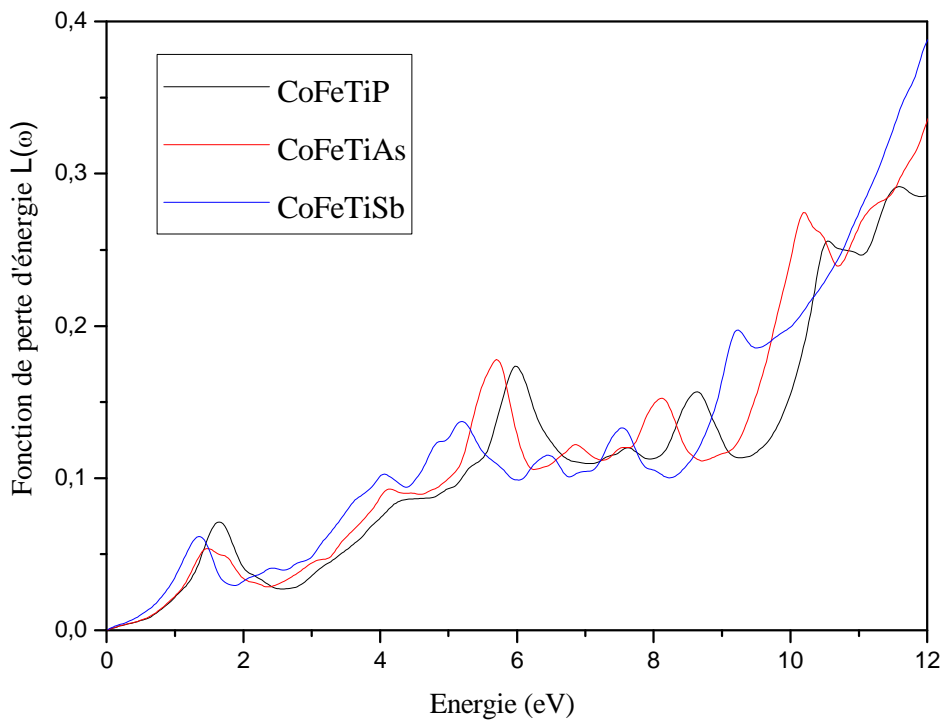


Figure III.23 : Réponse en fréquence de la fonction de perte d'énergie des composés CoFeTiZ.

## Références

- [1] X. Dai, G. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009).
- [2] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011).
- [3] V. Alijani, S. Ouardi, G. H. Fecher, J. Winterlik, S. S. Naghavi, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, E. Ikenaga, Y. Yamashita, et al Phys. Rev. B 84, 224416 (2011).
- [4] G. Gao, L. Hu, K. Yao, B. Luo, N. Liu, J. alloys and compd. 551, 539–543 (2013).
- [5] L. Bainsla, A. Mallick, M. M. Raja, A. Coelho, A. Nigam, D. D. Johnson, A. Alam, K. Suresh, Phys. Rev. B 92, 045201 (2015).
- [6] Q. Gao, I. Opahle, H. Zhang, Phys. Rev. Mater. 3, 024410 (2019).
- [7] T. Aull, E. Şaşıoğlu, I. Maznichenko, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig, I. Galanakis, Phys. Rev. Mater. 3, 124415 (2019).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, Wien2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, (2018).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [10] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 22640 (2009).
- [11] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 244 (1944).
- [12] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and I. Galanakis, J. Appl. Phys., 113, 193903 (2013).
- [13] L. Xiong, L. Yi, G.Y. Gao, J. Magn. Magn. Mater. 360, 98 (2014).
- [14] S. Berri, D. Maouche, M. Ibrir, and F. Zerarga, J. Magn. Mag. Mat. 354, 65 (2014).
- [15] G. Grimvall. Thermophysical Properties of Materials. North-Holland, Amsterdam (1999).
- [16] J. F. Nye. Physical Properties of Crystals. North-Holland: North-Holland, Amsterdam (1964).
- [17] [https://dalcorso.github.io/thermo\\_pw/](https://dalcorso.github.io/thermo_pw/)
- [18] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N.

- Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: J. Phys.: Condens. Matter 21, 395502 (2009).
- [19] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and K. Schwarz, Phys. Rev. B 37, 790 (1988).
- [20] M. J. Mehl, B.M. Klein, D. A. Papaconstantopoulos, Intermetallic Compounds: Principle and Practice. Volume I, Wiley: London, UK, 1995; 195.
- [21] E. K. Delczeg-Czirjak, L. Delczeg, M. Ropo, K. Kokko, M. P. J. Punkkinen, B. Johansson, and L. Vitos. In: Phys. Rev. B 79, 085107(2009).
- [22] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig:Teubner-Verlag (1928)
- [23] A. Reuss, Angew. Math. Mech. 9 55 (1929).
- [24] R. Hill, Proc Phys. Soc. 65 349 (1952).
- [25] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, and S. A. Bokuta, Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook, Kiev, 60 (1983).
- [26] J. B. Levine, S. H. Tolbert, and R. B. Kaner, Adv. Funct. Mater, 19 (22), 3519 (2009).
- [27] W. H. Wang, Prog. Mater. Sci., 57(3), 487 (2012).
- [28] Y. Le Page and P. Saxe, Phys. Rev. B, 65(10), 104104, (2002).
- [29] H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, H. Ali, B. Reshak, Physica B, Condens. Matter 405: 3515 (2010).
- [30] Ian D. Johnston, Consortium for Upper Level Physics Software 1996 Solid State Physics Simulations (New York: Wiley)
- [31] M. Born, K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices, Clarendon, Oxford (1956).
- [32] S. F. Pugh, Philos. Mag. 45 : 823 (1954).
- [33] J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. 31: 1 (2001)
- [34] K. Ozdogan, E. Şaşioğlu, I. Galanakis, J. Appl. Phys. 113, 193903 (2013).
- [35] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 134428 (2002).
- [36] R. Haleoot, B. Hamad, J. Electron. Mater. 48, 1164 (2019).
- [37] R. Jain, V. K. Jain, A. R. Chandra, V. Jain, N. Lakshmi, J. Supercond. Nov. Magn. 31, 2399 (2018).

- [38] A. Candan, G. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, M. R. Ellialtıođlu, *J. Alloys Compd.* 560, 215 (2013).
- [39] M. H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran, W. K. Ahmed, *J. Magn. Mater.* 393, 165 (2015).
- [40] N. V. Smith, *Phys. Rev.* B3, 1862 (1971).
- [41] A. H. Rashak, Z. Charifi, H. Baaziz, *J. Magn. Mater.* 326, 210 (2013).
- [42] S. Zhao, D. He, and J. He, *Nanoscale* 10 (20), 9538 (2018).
- [43] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, London, (1972).
- [44] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (1), 1 (2006).
- [45] J. S. Toll, *Causality and the dispersion relation: logical foundations*, *Phys. Rev.* 104 (6), 1760 (1956).
- [46] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press (2001).

## *Chapitre IV*

*Etude ab-initio des alliages Heusler pseudo-  
quaternaires  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$  ( $\text{Z}=\text{Ge}, \text{Sn}$  et  $\text{As}$ )*



### IV.1. Introduction

Les alliages Heusler présentent une grande variété de propriétés, ils peuvent être des semi-conducteurs, des demi-métaux, des supraconducteurs et des isolants topologiques ou des alliages à mémoire de forme. Ils sont considérés comme des candidats potentiels pour diverses applications pratiques, notamment la spintronique [1], la réfrigération thermoélectrique [2] et magnétique ou les transducteurs magnétostrictifs [3, 4].

L'étude est focalisée en premier lieu sur les propriétés structurales et électroniques des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  et  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$  pour des concentrations  $0 \leq x \leq 1$  par pas de 0.25. Une étude particulière est ensuite consacrée à la transformation de phase martensitique des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .

### IV.2. Méthode de calcul

Les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$  ( $\text{Ge}, \text{Sn}$  et  $\text{As}$ ) sont effectués par la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [5]. Les effets d'échange et de corrélation sont introduits en utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA) basée sur l'approche de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [6] plus la correction TB-mBJ (modified Becke-Johnson) proposée par Tran et Blaha [7].

Les valeurs du rayon des sphères muffin-tin ( $R_{\text{MT}}$ ) ont été choisies égales à 2.1, 2.0, 2.1, 2.2, 2.4 et 2.2 u.a pour chacun des atomes Co, Ti, Fe, Ge, Sn et As, respectivement. La valeur du paramètre  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$  est prise égale à 7, où  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon des sphères muffin tin et  $K_{\text{max}}$  est la valeur maximale du vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin.

Un échantillonnage de  $9 \times 9 \times 9$  selon le schéma Monkhorst-pack [8] est adopté pour les calculs des propriétés structurales et électroniques qui correspond à 365 points k dans la première zone de Brillouin. L'énergie de coupure (cut-off) a été choisie égale -6 Ry et le processus d'auto-cohérence est atteint lorsque la différence d'énergie entre les itérations successives est inférieure à  $10^{-4}$  Ry. Les constantes élastiques sont calculées à l'aide du package thermo\_pw [9] intégré dans le code Quantum ESPRESSO [10].

### IV.3. Propriétés structurales

Les composés Heusler sont décrits par la formule  $\text{X}_2\text{YZ}$  où X et Y sont des métaux de transitions et Z est un élément appartenant aux colonnes (III, IV et V) du tableau périodique. Ces composés cristallisent dans la structure cubique ( $Fm\bar{3}m$ , groupe d'espace n° 225) avec  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  comme prototype qui correspond à la phase régulière  $L2_1$ . Les atomes Y et Z occupent les positions  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $(0, 0, 0)$  respectivement et les atomes X sont positionnés sur les sites  $(1/4, 1/4, 1/4)$  et  $(3/4, 3/4, 3/4)$  (voir chapitre II).

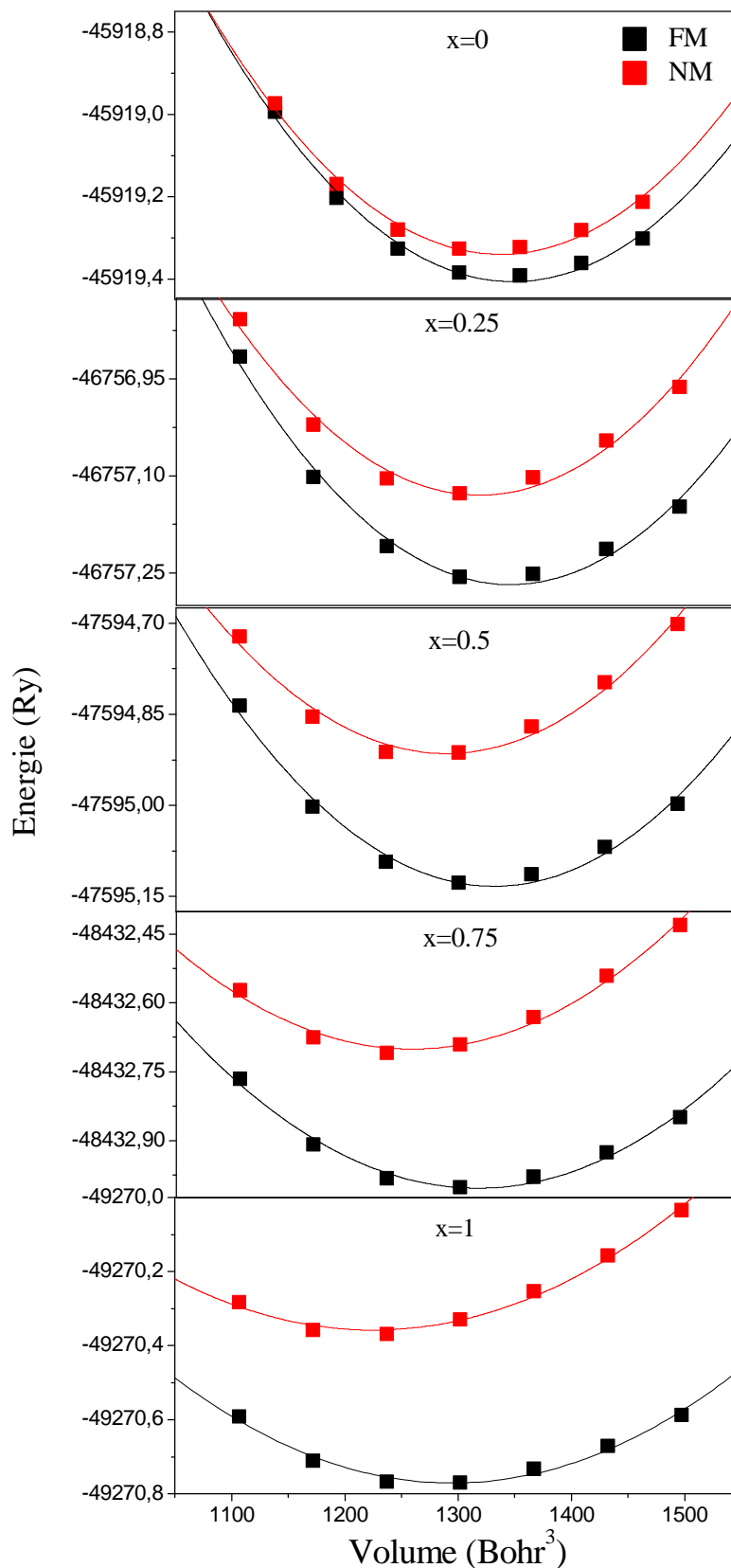
Nous avons considéré une super-cellule de 12 atomes afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$  ( $\text{Z}=\text{Ge}, \text{Sn}$  et  $\text{As}$ ) pour des concentrations  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre (pas du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité B et sa dérivée B') consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'aide de l'équation de Murnaghan [11]. L'optimisation de l'énergie en fonction du volume a été effectuée dans les deux phases ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM) dans la structure  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  pour des concentrations  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$  comme indiqué sur la figure IV.1. On remarque que la phase ferromagnétique présente une énergie relativement faible comparée à celle de la phase non magnétique, confirmant ainsi la stabilité de ces composés dans la phase ferromagnétique. L'optimisation structurale des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x$  ( $\text{Sn}, \text{As}$ ) est limitée à la phase ferromagnétique (FM) dans la structure  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  représentée par les figures IV.2 et IV.3.

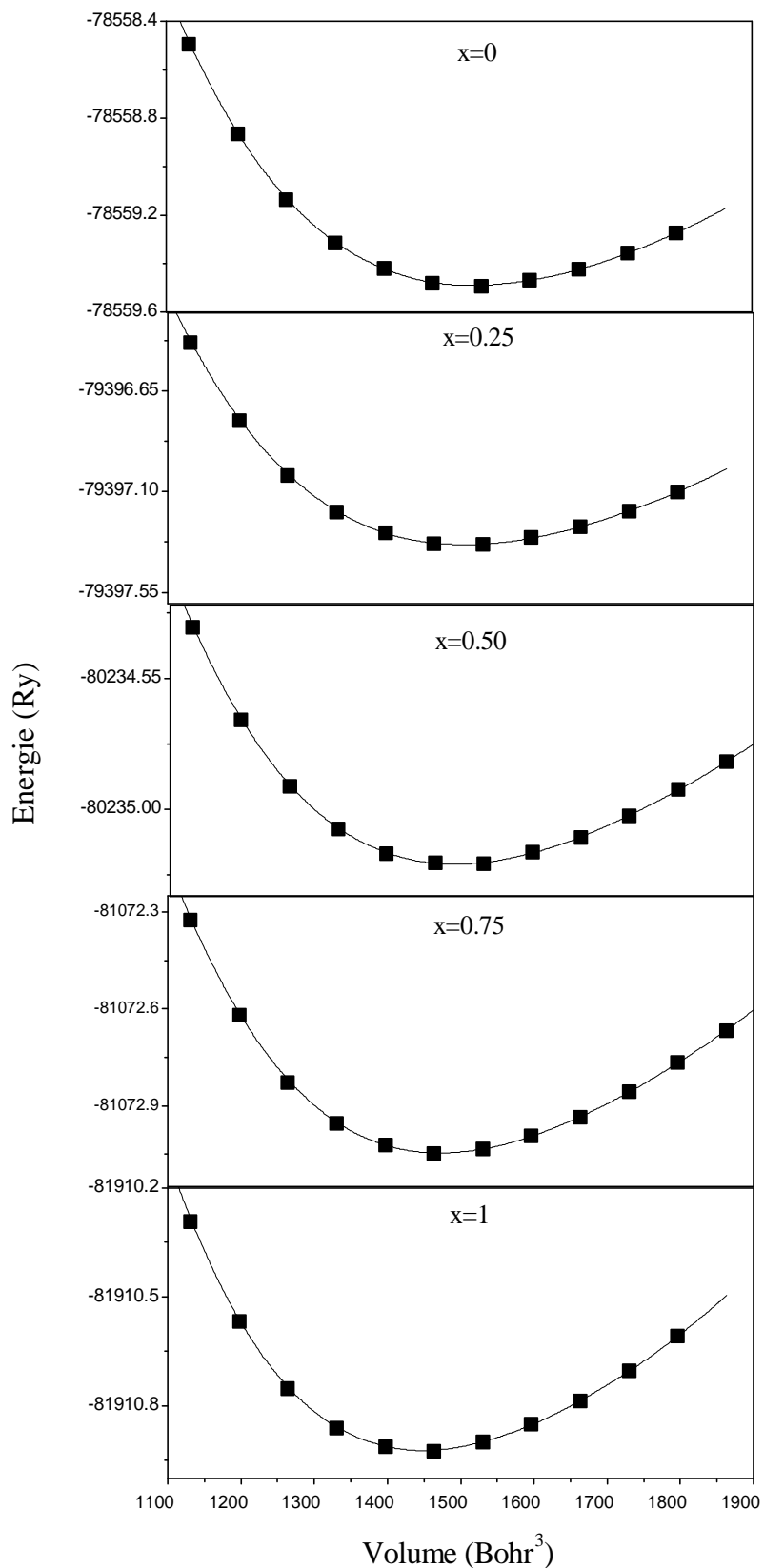
Les valeurs calculées du paramètre de maille, du module de compressibilité ainsi que sa dérivée, comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux, sont regroupées dans le tableau IV.1. Les valeurs calculées du paramètre de réseau sont en bon accord avec ceux trouvés par Prathiba et al. [12] et Mitra et al. [13], où les écarts sont de 0.011 et 0.009 pour  $\text{Co}_2\text{TiGe}$  et  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ , respectivement. La valeur du paramètre de maille des alliages  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  et  $\text{Co}_2\text{TiGe}$  sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de Kumar et al. [14] et de Barth et al. [15], respectivement. La valeur du module de rigidité de l'alliage  $\text{Co}_2\text{TiGe}$  est en bon accord avec celle trouvée théoriquement par Prathiba et al. [12].

Pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$ ,  $\text{Co}_2\text{Ti}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{Ge}$  et  $\text{Co}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Ge}$ , les valeurs des paramètres de maille coïncident avec ceux trouvés par Mitra et al. [16].

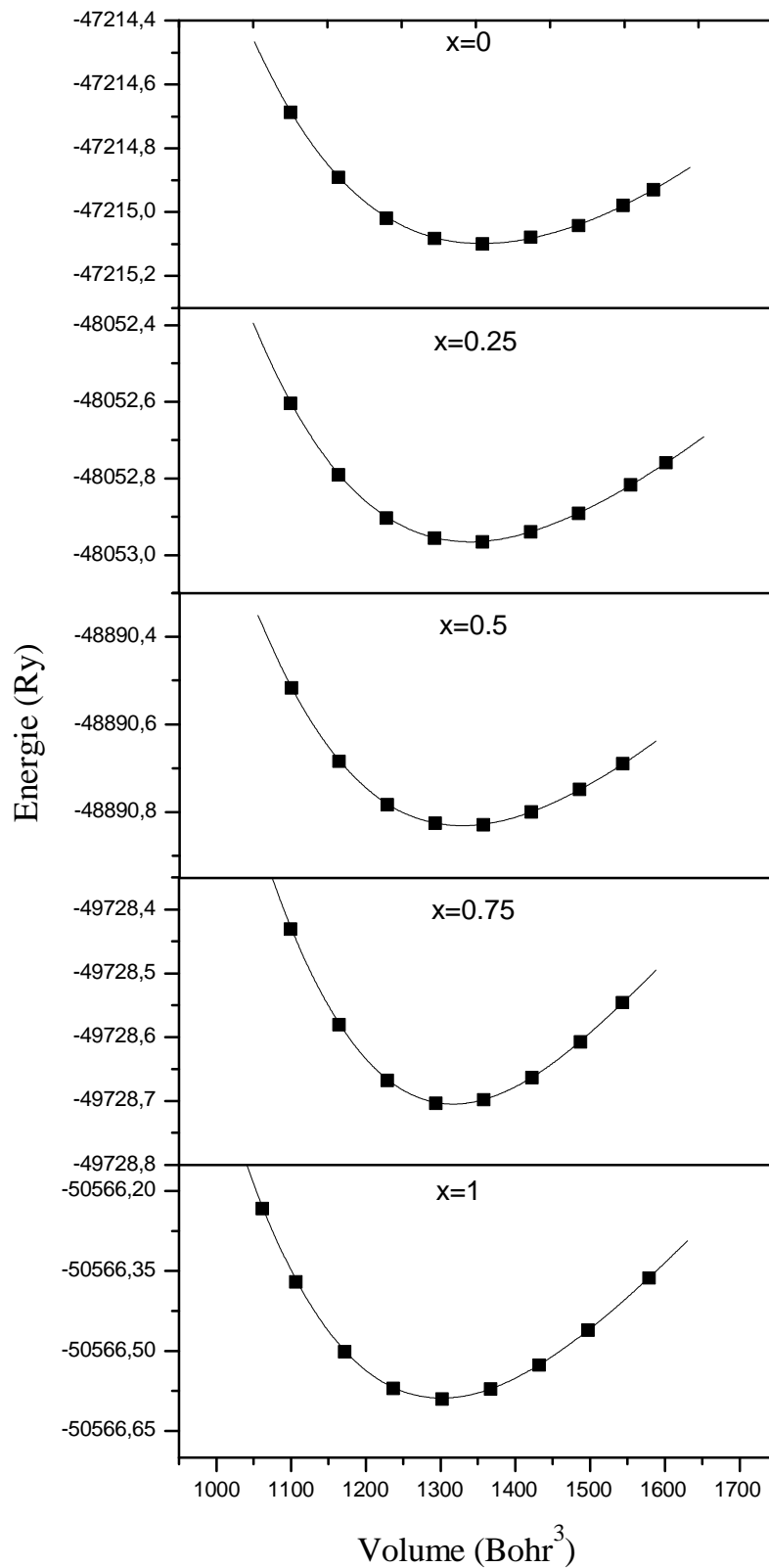
Dans le cas des alliages  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  et  $\text{Co}_2\text{FeSn}$  les valeurs trouvées des paramètres de maille sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Kandpal et al. [17] et Venkatesan et al. [18], respectivement. Pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  les résultats obtenus du paramètre de maille et du module de rigidité coïncident avec les valeurs théoriques trouvées par Barth et al [15]. On note que les constantes de réseau expérimentales et théoriques des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  ne sont toujours pas disponibles dans la littérature.



**Figure IV.1 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).



**Figure IV.2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xSn$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).



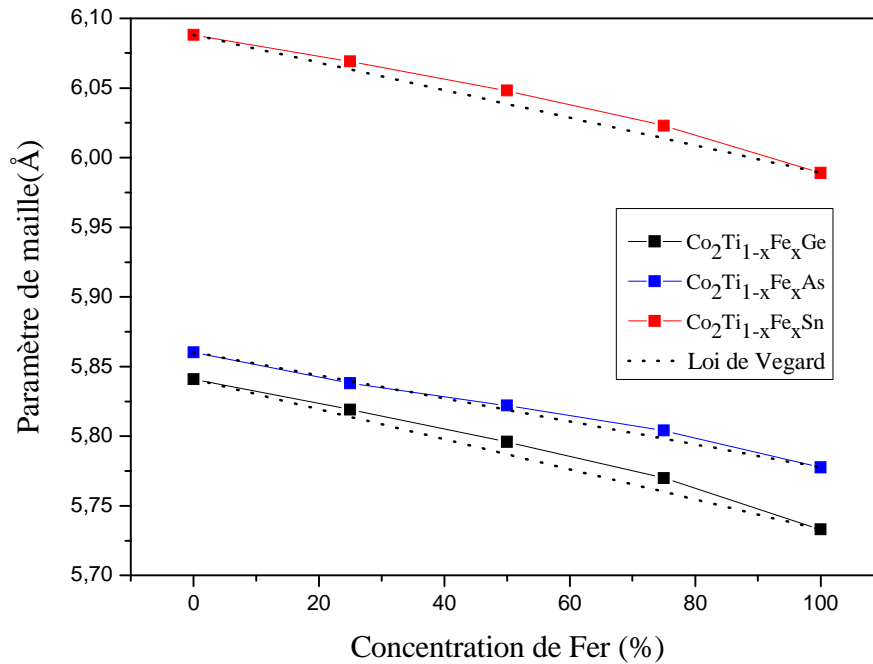
**Figure IV.3 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).

Alliage	$a_0$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
	5.841	193.038	4.279
$\text{Co}_2\text{TiGe}$	5.852 <sup>a</sup> 5.819 <sup>b</sup>	191.185 <sup>a</sup>	
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$	5.819 5.827 <sup>c</sup>	192.411	4.117
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{Ge}$	5.796 5.808 <sup>c</sup>	189.249	4.263
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Ge}$	5.770 5.785 <sup>c</sup>	185.617	4.204
	5.733	186.715	4.671
$\text{Co}_2\text{FeGe}$	5.742 <sup>d</sup> 5.736 <sup>e</sup>		
	6.088	172.595	4.026
$\text{Co}_2\text{TiSn}$	6.071 <sup>f</sup> 6.093 <sup>b</sup>	169 <sup>b</sup>	
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Sn}$	6.069	170.101	4.021
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}$	6.048	165.095	4.189
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}$	6.023	162.697	4.294
$\text{Co}_2\text{FeSn}$	5.989 5.994 <sup>g</sup>	163.373	4.559
$\text{Co}_2\text{TiAs}$	5.860	163.38	4.46
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{As}$	5.838	167.55	4.42
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{As}$	5.822	163.99	4.39
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{As}$	5.804	160.61	4.48
$\text{Co}_2\text{FeAs}$	5.777	162.19	4.06

<sup>a</sup>[12], <sup>b</sup>[15], <sup>c</sup>[16], <sup>d</sup>[13], <sup>e</sup>[14], <sup>f</sup>[17], <sup>g</sup>[18]

**Tableau IV.1 :** Paramètres structuraux des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$  ( $\text{Z}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{As}$ ).

La figure IV.4 représente la variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration de Fer. Une diminution du paramètre de maille est observée avec l'augmentation de la concentration de Fer, ceci est dû au rayon métallique du Fer qui est plus grand que celui de l'atome Ti. La substitution de Ge par Sn augmente aussi le paramètre de maille. On note une légère déviation par rapport à la loi de Vegard [19].



**Figure IV.4 :** Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration de Fer des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xGe$ ,  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xSn$  et  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$

#### IV.4. Stabilité des alliages $Co_2Ti_{1-x}Fe_xZ$

##### IV.4.1. Stabilité mécanique

La stabilité mécanique des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xZ$  ( $Z=Ge, Sn, As$ ) est vérifiée en calculant les constantes élastiques  $C_{ij}$ . Dans la symétrie cubique il existe trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Les critères de stabilité mécanique de Born [20] sont déterminés par  $C_{11}-C_{12}>0$ ,  $C_{11}>0$ ,  $C_{11}+2C_{12}>0$  et  $C_{44}>0$ . Les résultats calculés sont résumés dans le tableau IV.2. Il est clair que les constantes élastiques des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xGe$  et  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xSn$  satisfont toutes les conditions, alors que celles des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$  ne sont pas remplies, ce qui indique que ces alliages sont mécaniquement instables dans la phase cubique et par conséquent subissent des transformations martensitiques. La transition de phase martensitique ainsi que sa stabilité seront détaillées dans la suite du chapitre.



Alliage	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
$Co_2TiGe$	261.601	160.691	112.089
$Co_2Ti_{0.75}Fe_{0.25}Ge$	246.047	162.407	109.852
$Co_2Ti_{0.50}Fe_{0.50}Ge$	227.917	165.952	107.186
$Co_2Ti_{0.25}Fe_{0.75}Ge$	207.217	171.152	104.092
$Co_2FeGe$	203.382	177.821	104.237
$Co_2TiSn$	239.254	134.228	96.435
$Co_2Ti_{0.75}Fe_{0.25}Sn$	218.458	141.428	92.953
$Co_2Ti_{0.5}Fe_{0.5}Sn$	200.123	143.875	88.897
$Co_2Ti_{0.25}Fe_{0.75}Sn$	182.680	146.397	84.980
$Co_2FeSn$	166.720	163.527	76.402
$Co_2TiAs$	77.32	215.37	63.01
$Co_2Ti_{0.75}Fe_{0.25}As$	88.73	208.43	62.56
$Co_2Ti_{0.5}Fe_{0.5}As$	100.42	197.98	62.41
$Co_2Ti_{0.25}Fe_{0.75}As$	111.03	190.50	62.31
$Co_2FeAs$	124.06	190.34	66.89

**Tableau IV.2 :** Constantes élastiques des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xZ$  ( $Z=Ge, Sn, As$ ).

#### IV.4.2. Stabilité thermodynamique

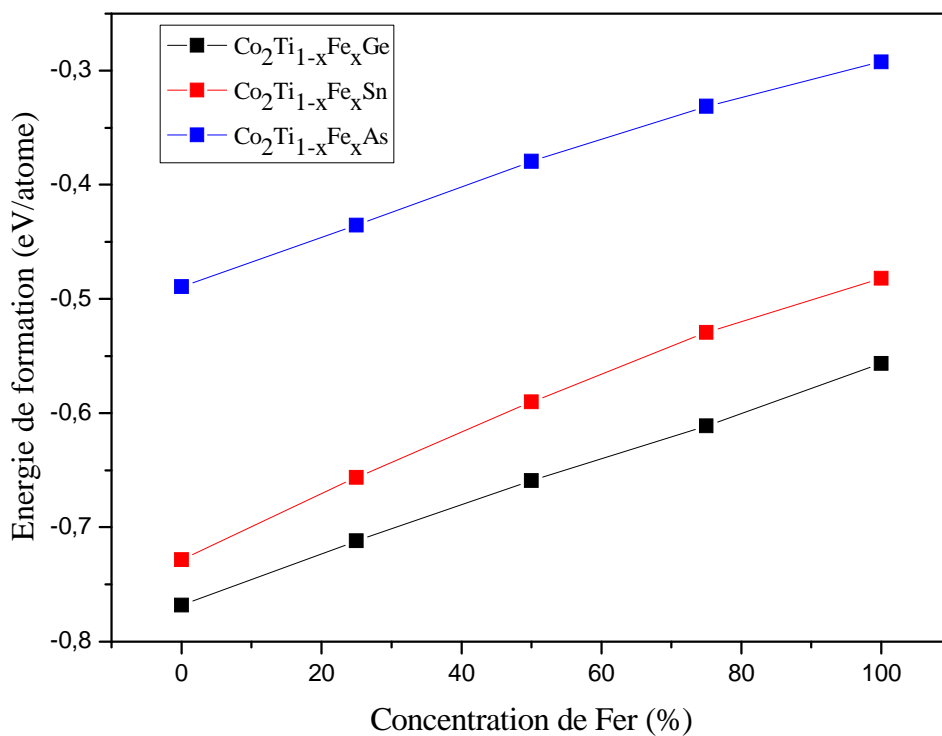
Le calcul de l'énergie de formation,  $E_{Form}$ , du système (en utilisant l'équation IV.1 ci-dessous) pour chaque concentration  $x$  de Fer permet de prédire la stabilité chimique de l'alliage dans différentes compositions, où une  $E_{Form}$  négative implique la possibilité d'une synthèse expérimentale de l'alliage.  $E_{Form}$  du système est définie par :

$$E_{Form} = E_{Totale}^{Co_2Ti_{1-x}Fe_xZ} - (n_{Co}E_{Co} + n_{Fe}E_{Fe} + n_{Ti}E_{Ti} + n_ZE_Z) \quad IV.1$$

Où,  $E_{Totale}^{Co_2Ti_{1-x}Fe_xZ}$  est l'énergie totale des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xZ$  ( $Z=Ge, Sn, As$ ) à l'état fondamental pour différentes concentration  $x$ .  $E_{Co}$ ,  $E_{Fe}$ ,  $E_{Ti}$  et  $E_Z$  correspondent respectivement aux énergies des atomes Co, Fe, Ti et Z.  $n_{Co}$ ,  $n_{Fe}$ ,  $n_{Ti}$  et  $n_Z$  sont le nombre d'atomes de Co, Fe, Ti et Z dans la supercellule, respectivement.

Les énergies des matériaux massifs Co, Fe, Ti, Ge, Sn et As sont calculées dans les structures hexagonale (Groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ), cubique ( $Im\bar{3}m$ ), hexagonale ( $P6/mmm$ ), cubique ( $Fd\bar{3}m$ ), cubique ( $Fd\bar{3}m$ ) et trigonale ( $R\bar{3}m$ ), respectivement.

La figure IV.5 représente la variation de l'énergie de formation des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ,  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$  et  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  pour différentes compositions  $x$  de Fer. On remarque que les alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  et  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$  de faibles énergies de formations sont relativement plus stables que l'alliage  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  pour toutes les concentrations de Fer. Par conséquent, les deux premiers alliages sont plus stables thermodynamiquement et plus susceptible de se former chimiquement lors de leur synthèse expérimentale.



**Figure IV.5 :** Variation de l'énergie de formation des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$  en fonction de la concentration de Fer.

## IV.5. Propriétés électroniques

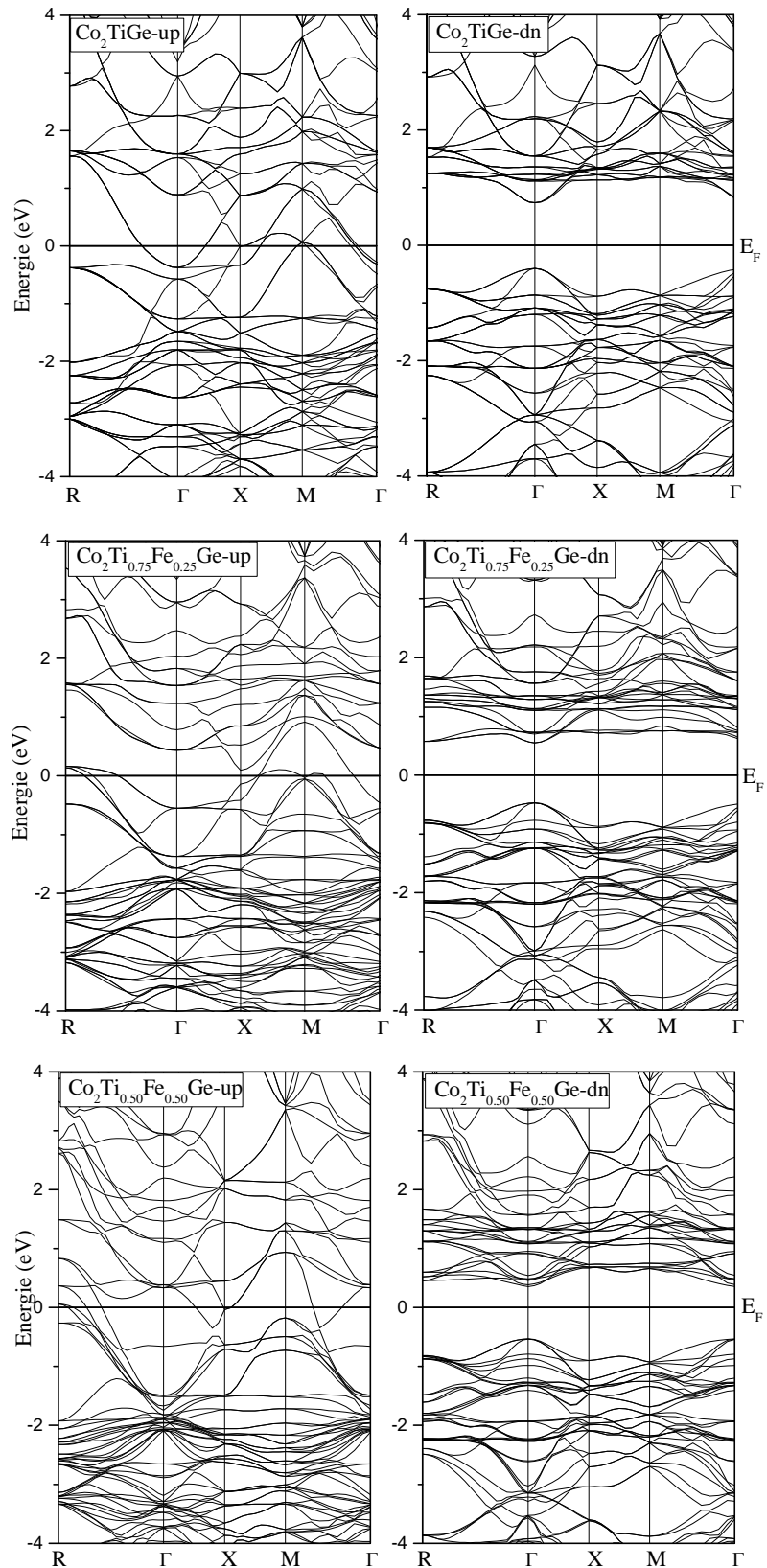
### IV.5.1 Structures de bandes

Les structures de bandes polarisées en spin, calculées par l'approximation GGA+mBJ aux points de haute symétrie de la première zone de Brillouin sont représentées par les figures IV.6, 7 et 8. La figure IV.6 montre la présence d'un gap direct dans la direction des spins-down pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ) de valeurs égales à 1.14, 1.01, 0.87, 0.81 et 0.78 eV correspondant aux concentrations de Fer de 0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1. L'autre direction de spin présente un caractère métallique, rendant ces alliages demi-métalliques.

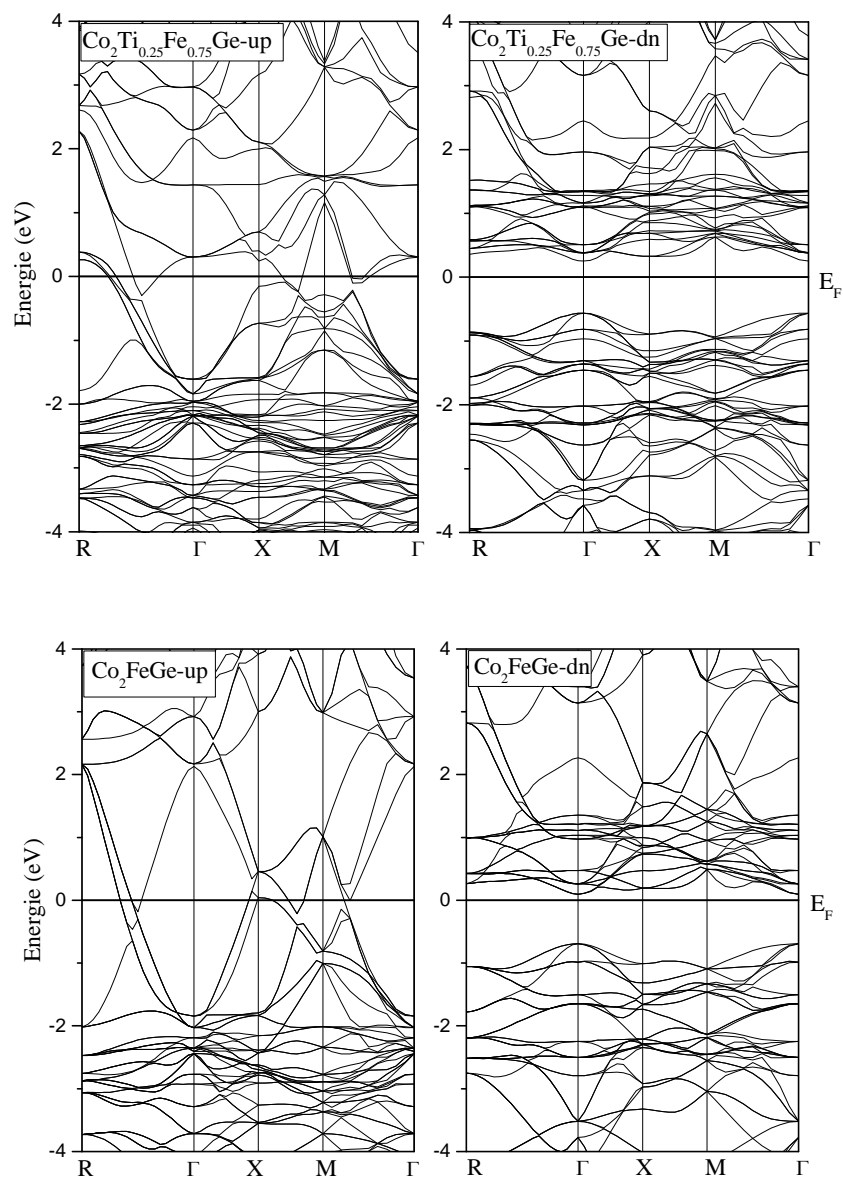
La figure IV.7 représente les structures de bandes des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ). Ces alliages présentent un comportement métallique dans le cas des spins-up et un comportement semi-conducteur dans le cas des spins-down avec des gaps directs de valeurs égales à 1.10, 0.92, 0.81, 0.80, 0.78 eV pour des concentrations respectives en Fer de 0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1.

Par conséquent, les alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  et  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$  présentent un caractère ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin au niveau de Fermi égale à 100%.

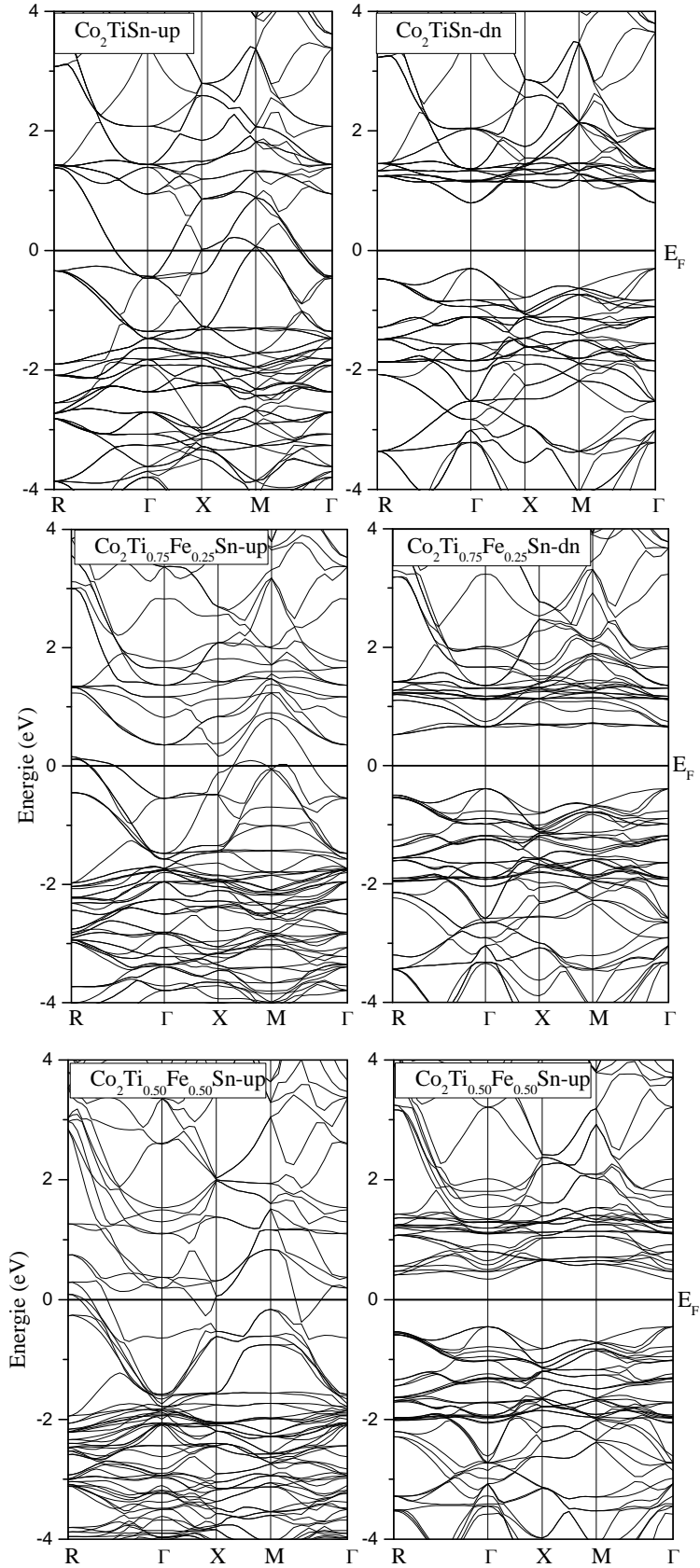
Par contre, les alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  présentent un comportement métallique pour les deux directions de spin (voir figure IV. 8). Une Instabilité mécanique et un comportement métallique nous laisse penser à une transition de phase martensitique de ces alliages.



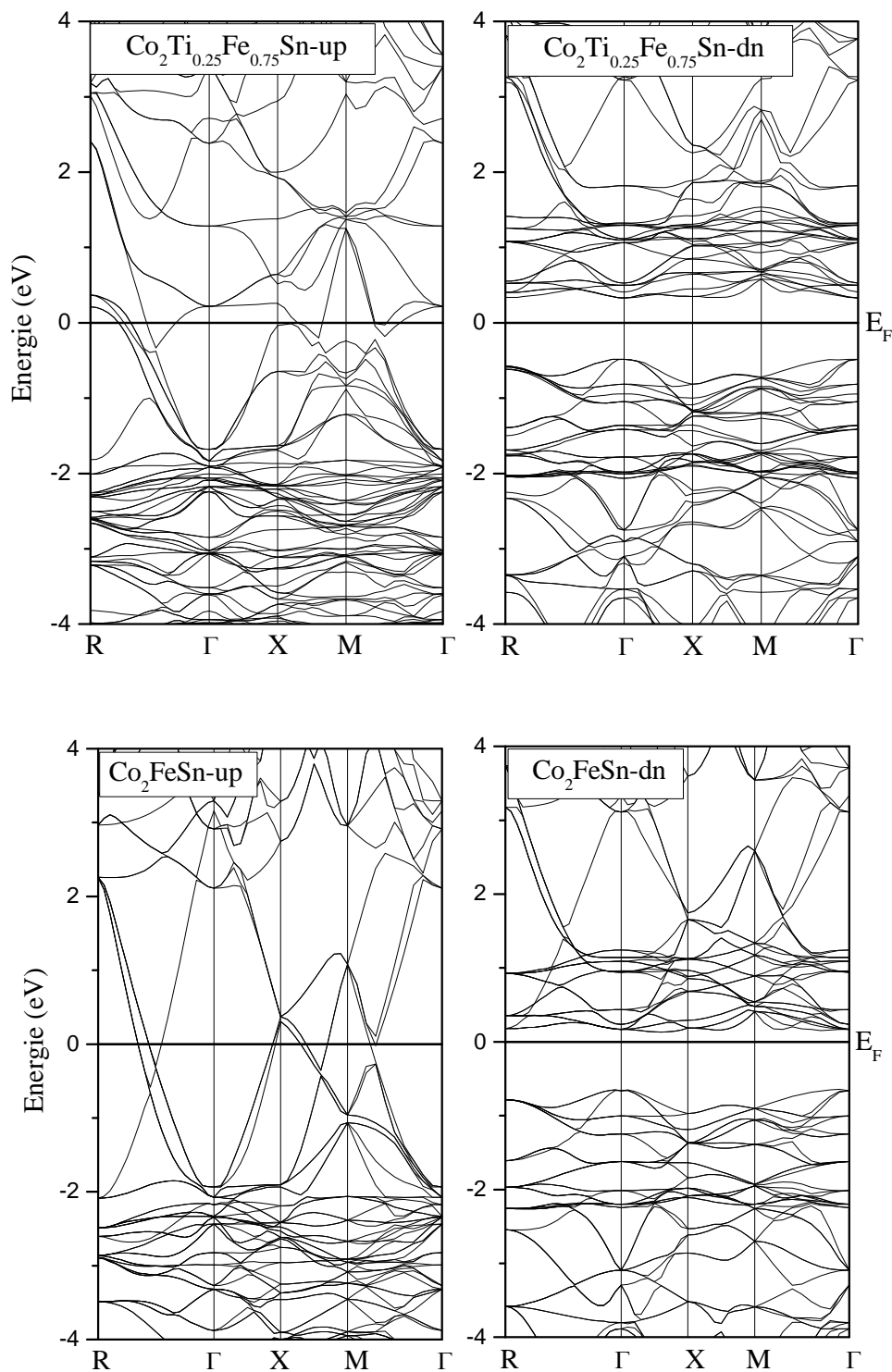
**Figure IV.6 :** Structures de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).



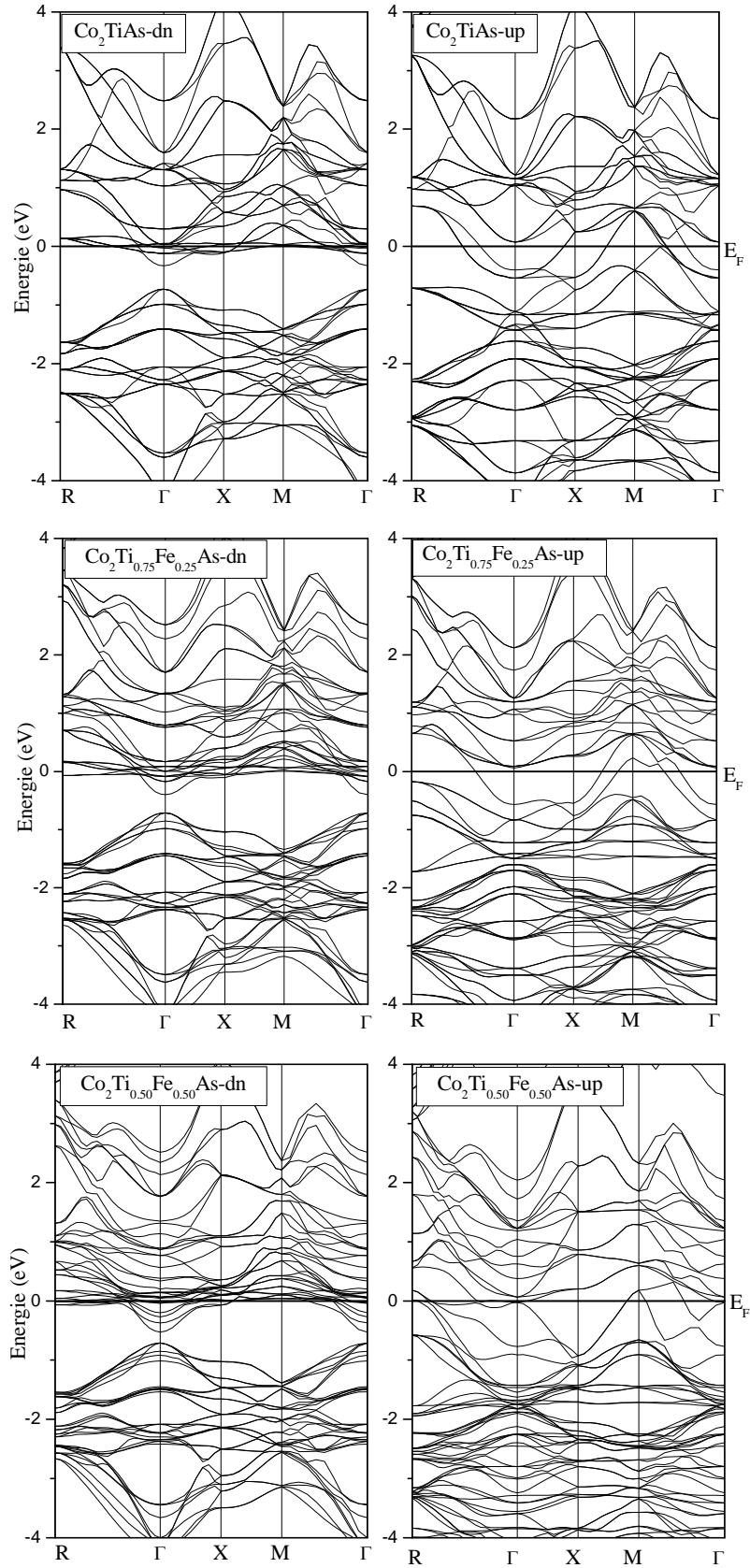
**Figure IV.6 (suite)** : Structures de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).



**Figure IV.7 :** Structures de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).

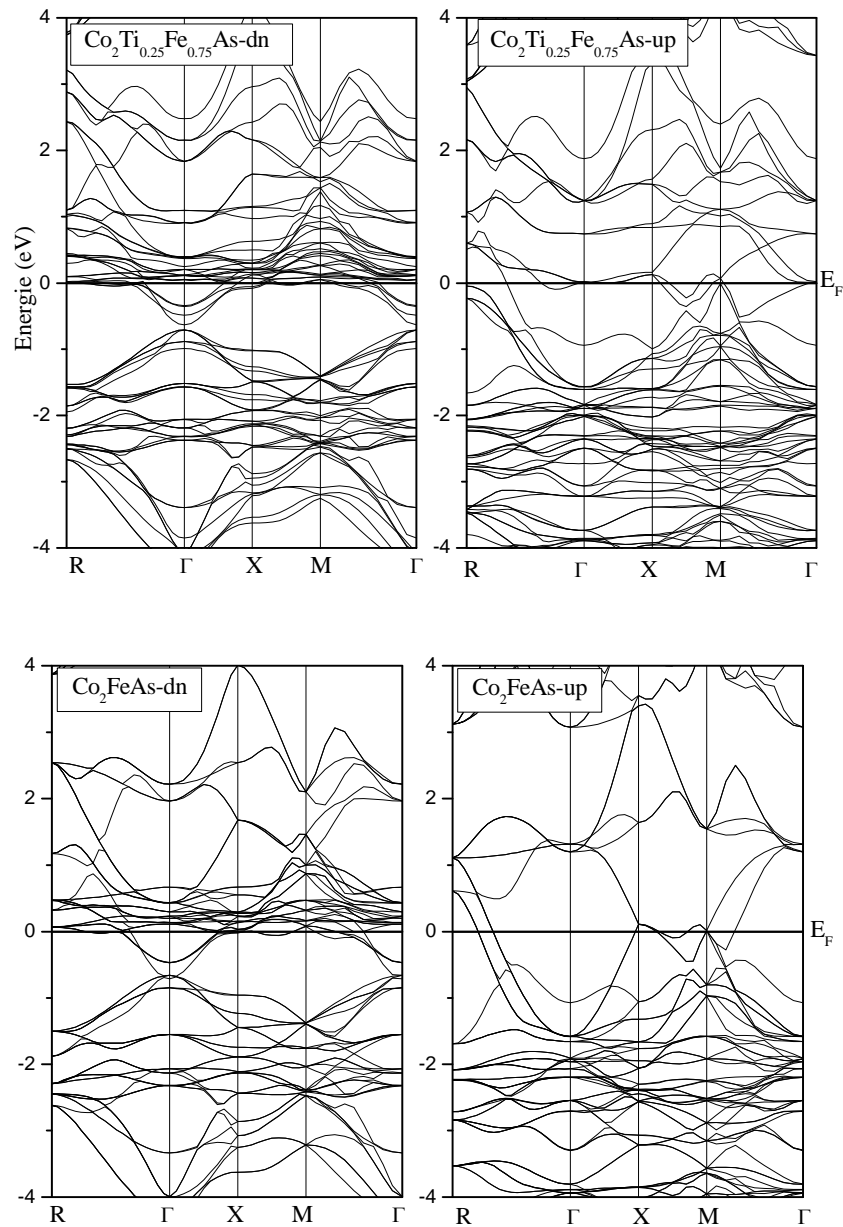


**Figure IV.7 (suite) :** Structures de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).



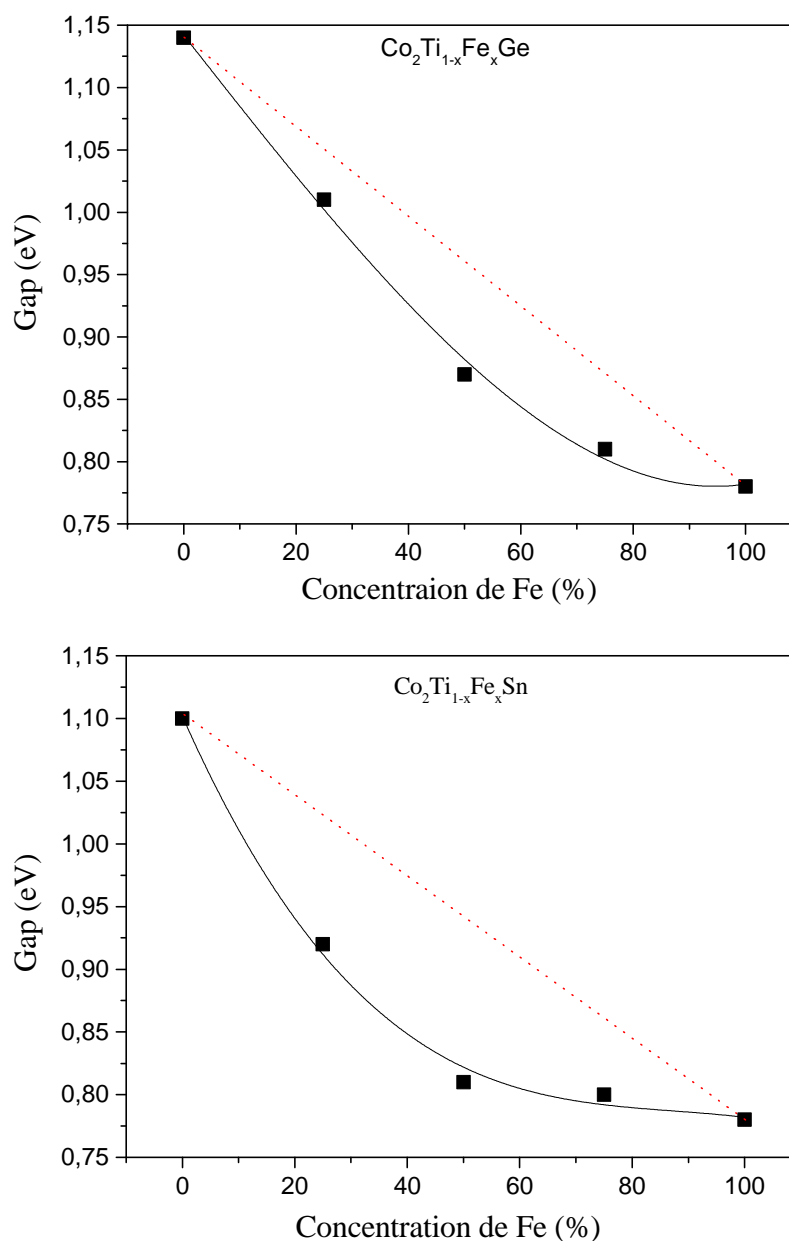
**Figure IV.8 :** Structures de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).





**Figure IV.8 (suite) :** Structures de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).

La figure IV.9 représente la variation de l'énergie du gap des spins-down en fonction de la concentration de Fer des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xGe$  et  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xSn$ . On constate que l'énergie du gap diminue avec l'augmentation de la concentration de Fer. On note une déviation négative par rapport à la courbe linéaire du gap d'énergie pour ces alliages. Un fitting des courbes donne une courbe de variation du gap en fonction de la concentration de  $1,146-0,688 x+0,32 x^2$  et  $1,094-0,784 x+0,48 x^2$  pour les alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xGe$  et  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xSn$ , respectivement. On remarque que la déviation est plus importante dans le cas des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xSn$  avec un paramètre de bowing égal à 0,48.



**Figure IV.9 :** Variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration de Fer des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xGe$  et  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xSn$ .

#### IV.5.2 Densité d'états

Dans les figures IV.10 et 11, nous présentons les densités d'états totales (TDOS) des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  et  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$  pour des concentrations  $x= 0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$ . On remarque l'existence des bandes énergétiques au niveau de Fermi des spins majoritaires, induisant un caractère métallique. En revanche pour les spins-down (spins minoritaires) le niveau de Fermi est situé dans le gap impliquant un caractère semi-conducteur. Par conséquent, les densités d'états de ces matériaux confirment le caractère demi-métallique précédemment constaté dans le tracé des structures de bandes.

Nous notons également une création des nouveaux pics dans la bande de conduction près du niveau de Fermi. Le nombre de ces pics augmente quand la concentration de Fe augmente, réduisant ainsi le gap d'énergie.

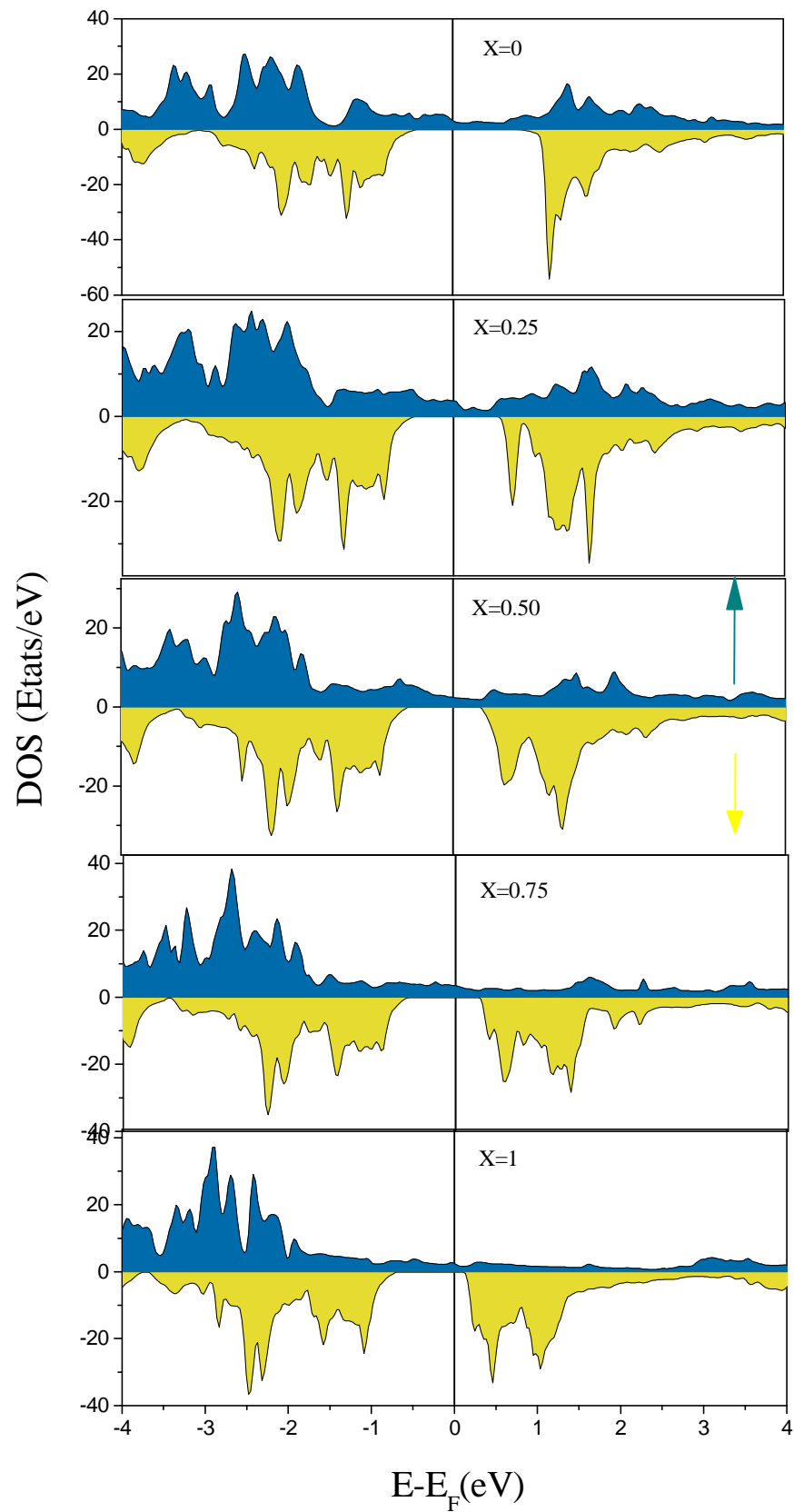


Figure IV.10 : Densité d'états totale des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xGe$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).

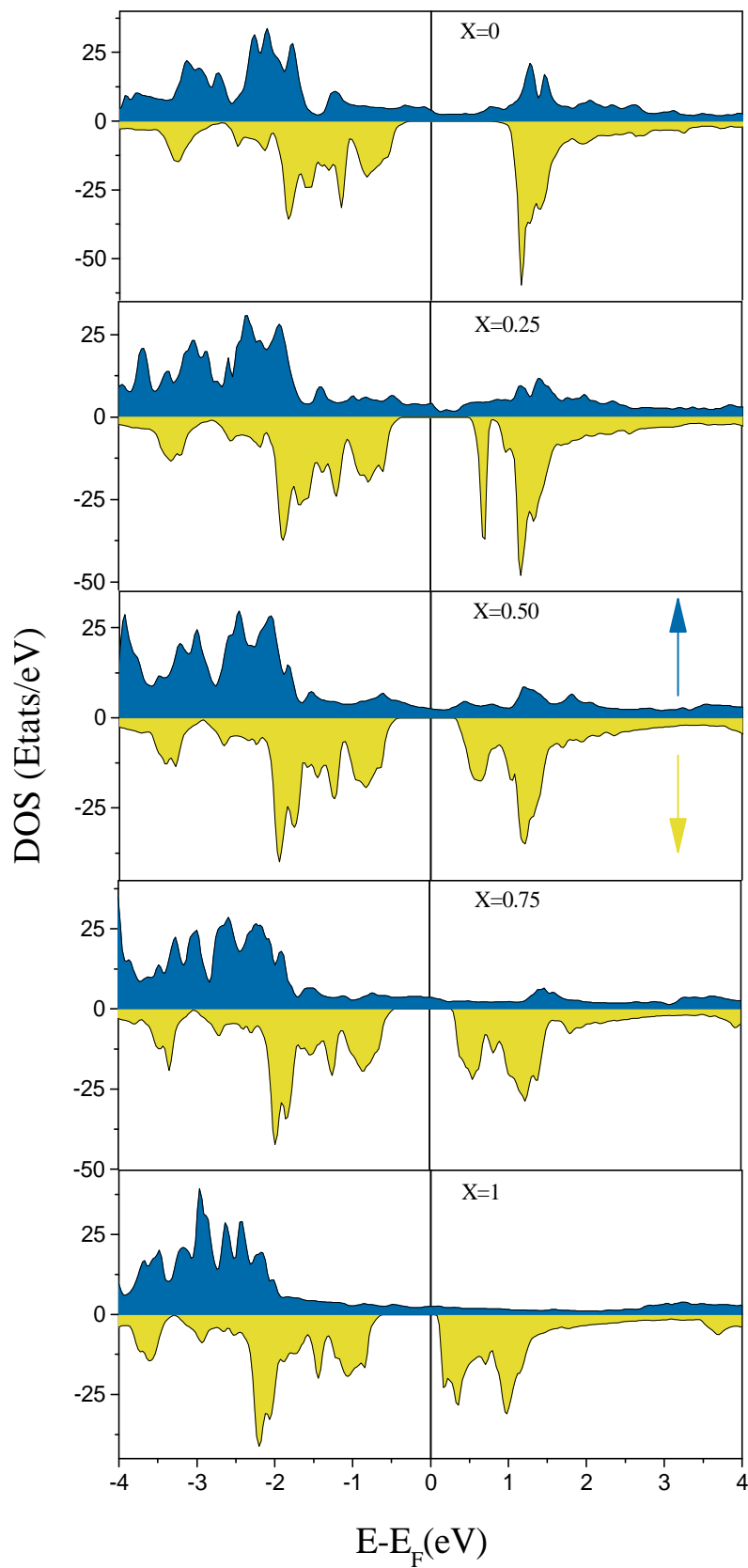


Figure IV.11 : Densité d'états totale des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xSn$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ).

#### IV.6. Propriétés magnétiques

Les alliages Heusler à base de cobalt suivent généralement la règle de Slater-Pauling où le moment magnétique de l'alliage est principalement déterminé par les électrons de valence présents dans les atomes du métal de transition. Par conséquent, en changeant le nombre d'électrons de valence, en substituant Fe ( $3d^6 4s^2$ ) par Ti ( $3d^2 4s^2$ ), le moment magnétique total de l'alliage est modifié. Etant donné que le nombre d'électrons de valence est plus élevé dans Fe que dans Ti, on s'attend à ce que le moment total de l'alliage augmente avec l'augmentation de la concentration de dopage en Fer.

Les valeurs calculées du moment magnétique total des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  et  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$  sont représentés en fonction de la concentration de Fe par la figure IV.12. La valeur entière du moment magnétique total confirme la demi-métallicité des alliages étudiés. On note que la valeur du moment magnétique augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration en Fer. Donc l'ajout de Fer dans les matériaux  $\text{Co}_2\text{TiGe}$  et  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  améliore le magnétisme des alliages étudiés dont la valeur du moment magnétique total passe de  $2 \mu\text{B}$  pour une concentration  $x=0$  à une valeur de  $6 \mu\text{B}$  pour une concentration  $x=1$ .

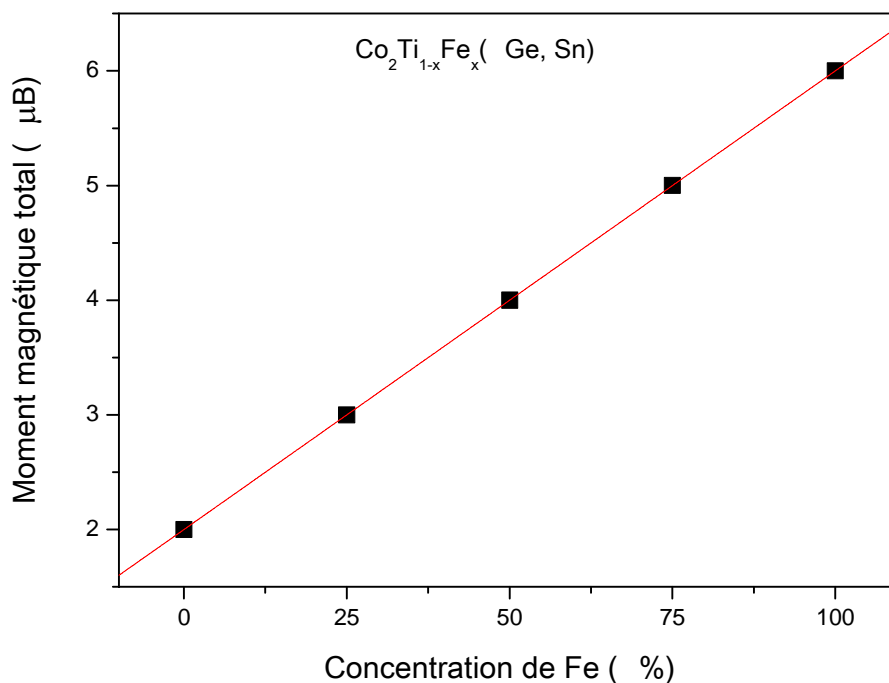


Figure IV.12 : Moment magnétique totale des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  et  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ .

## IV.7. Transformation martensitique

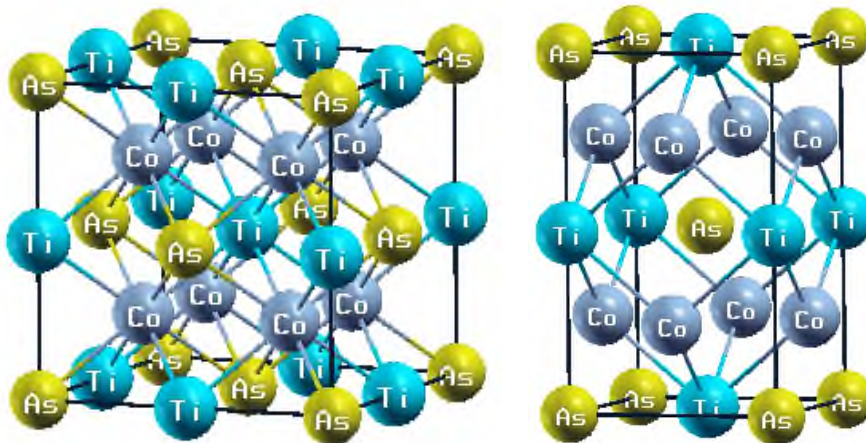
### IV.7.1. Introduction

Les alliages à mémoire de forme (AMF) ont la propriété étonnante de retrouver leur forme initiale après déformation qui peut être induite soit par un changement de température ou par application de contraintes. Une transformation structurelle solide-solide de la phase mère (austénite) à la phase (martensite) se produit à la température de transformation martensitique  $T_M$  (température de démarrage de la phase martensite). Cependant, les AMF industriels présentent de faible température de fonctionnement, ce qui réduit leurs applications potentielles. C'est la raison pour laquelle il existe un besoin technologique de développer de nouveaux AMF à haut  $T_M$ , qui ouvriront des champs d'application inexplorés. Les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme (AFMA) sont un sous-groupe d'alliages à mémoire de forme qui présentent en plus un comportement ferromagnétique. L'un des AFMA le mieux compris et qui a été largement étudié [21-27] est le composé  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . Il subit une transition d'une structure déformée cubique à une structure tétragonale à une température  $T_M$  de 200 K, qui a été améliorée en changeant la concentration des éléments constitutifs de l'alliage  $\text{NiMnGa}$ , conduisant à  $T_M$  égale à 330 K [28]. L'alliage AFMA a également été observé dans des composés de type Heusler contenant des atomes de Co et Ni, tels que le  $\text{Co}_2\text{NiGa}$  et le  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  [29-33]. Les études menées sur les alliages Ni-Fe-Co-Mn-Sn par Qu et al. [34] ont conduit à des résultats d'une grande importance pour la conception de matériaux multifonctionnels de haute performance. De plus, Chen et al. ont observé expérimentalement que l'alliage  $\text{NiCoFeGa}$  avec différents teneurs en Co déformé en traction à différentes températures présente une super-élasticité [35]. D'une part, dans les alliages Heusler à base de Co-Ti, la majorité des recherches théoriques et expérimentales se sont concentrées sur les propriétés de transport magnétique, optique et électronique. Dans cette optique, nous citons les propriétés magnétiques, demi-métalliques et optiques des alliages full-Heusler  $\text{Co}_2\text{TiX}$  ( $\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) réalisées théoriquement et expérimentalement par Lee et al., Webster et al., Bainsla et al. et Shreder et al. [36-39], les propriétés magnétiques et de transport des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  étudiées expérimentalement par Venkateswarlu et al. [40], les propriétés électroniques et magnétiques des alliages full-Heusler  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$  étudiées théoriquement par F. Ahmadian et al. [41] et enfin, le comportement demi-métallique observé expérimentalement dans les alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$  par D. Rani et al. [42]. D'autre part, la transformation martensitique a été observée expérimentalement et prédite théoriquement dans

les alliages  $\text{Co}_2\text{TiSb}_{1-x}\text{Sn}_x$  par L. Y. Wang et al. [43, 44]. La principale préoccupation de ce travail est de fournir une prédiction théorique sur les transformations martensitiques des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  ( $x=0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$ ).

#### IV.7.2. Structures cristallines

Nous utilisons une super-cellule de 12 atomes, correspondant à une cellule cubique conventionnelle  $1\times 1\times 1$ . Les structures cristallines cubiques et tétragonale de l'alliage  $\text{Co}_2\text{TiAs}$  visualisées par Xcrysden [45] sont présentées dans la figure IV.13. Dans la structure cubique Heusler (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ), les atomes de Co occupent les positions de Wyckoff 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), les atomes de Ti et As sont situés en 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et 4a ( $0, 0, 0$ ), respectivement. Les calculs sont effectués pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  avec 5 compositions en Fer ( $x=0, 0,25, 0,50, 0,75$  et 1). Pour  $x=0,25$ , un atome de Fe remplace un atome de Ti à la position ( $1/2, 0, 0$ ). Pour  $x=0,50$ , deux atomes de Ti sont remplacés par deux atomes de Fe aux positions ( $1/2, 0, 0$ ) et ( $0, 1/2, 0$ ). Pour  $x=0,75$ , trois atomes de Ti sont remplacés par trois atomes de Fe aux positions ( $1/2, 0, 0$ ), ( $0, 1/2, 0$ ) et ( $0, 0, 1/2$ ). Pour  $x=1$ , les quatre atomes de Ti sont remplacés par quatre atomes de Fe. Dans la structure tétragonale de groupe d'espace  $I4/mmm$ , les atomes de Co occupent la position de Wyckoff 4d ( $0,1/2,1/4$ ) et les atomes de Ti et de As sont situés en 2b ( $0, 0, 1/2$ ) et 2a ( $0, 0, 0$ ), respectivement.

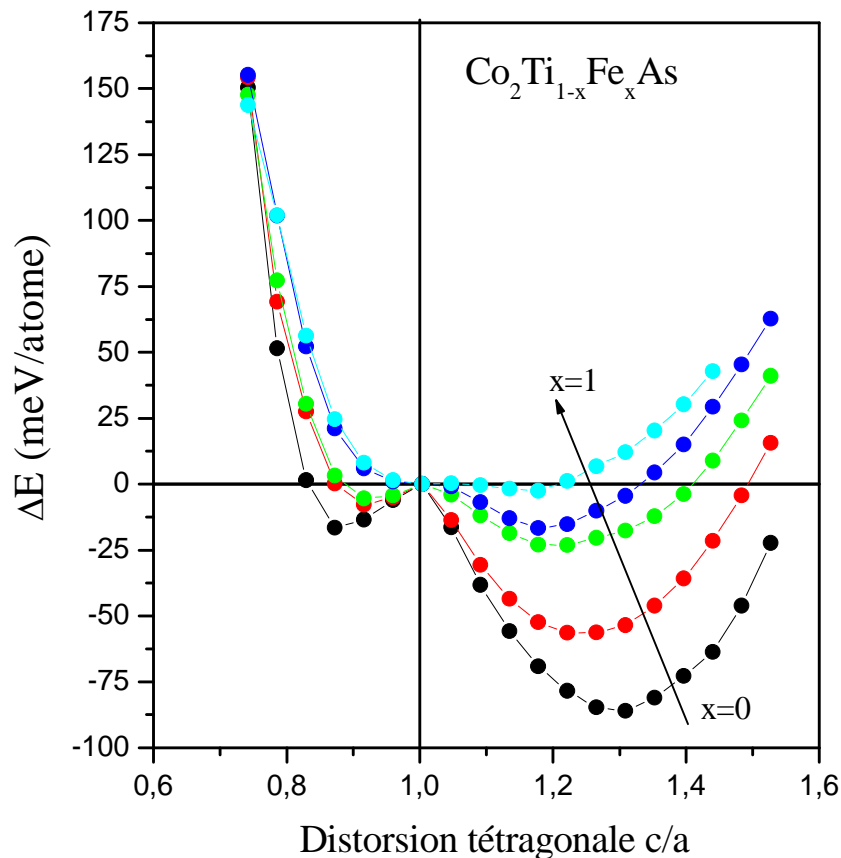


**Figure IV.13 :** Structures cristallines de l'alliage  $\text{Co}_2\text{TiAs}$ , cubique (à gauche) et tétragonale (à droite)



Pour étudier une transformation structurale de la phase austénite cubique à la phase martensite tétragonale, nous calculons l'énergie totale en fonction de la distorsion tétragonale  $c/a$  en gardant le volume inchangé. La variation de l'énergie de l'état fondamental normalisée de l'alliage  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  est représentée sur la figure IV.14 en fonction de la distorsion tétragonale  $c/a$ . On remarque que les alliages dans les phases austénites ( $c/a=1$ ) sont instables puisqu'ils présentent l'énergie la plus élevée.

Les distorsions des structures cubiques induisent des structures tétragonales de groupe d'espace  $I4/mmm$ . Les résultats montrent que, pour chaque concentration, il y a deux minima d'énergie, un peu profond à  $c/a < 1$  et un plus profond à  $c/a > 1$ . Les structures tétragonales sont énergétiquement favorables par rapport aux structures cubiques avec un minimum d'énergie à  $c/a=1.30, 1.26, 1.22, 1.17$  et  $1.16$  pour  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ , respectivement. Ceci indique qu'au changement de température, une transformation de la phase austénite à la phase martensite peut se produire dans les alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .



**Figure IV.14 :** Différence d'énergie entre les phases austénite et martensite en fonction du rapport  $c/a$  de l'alliage  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .

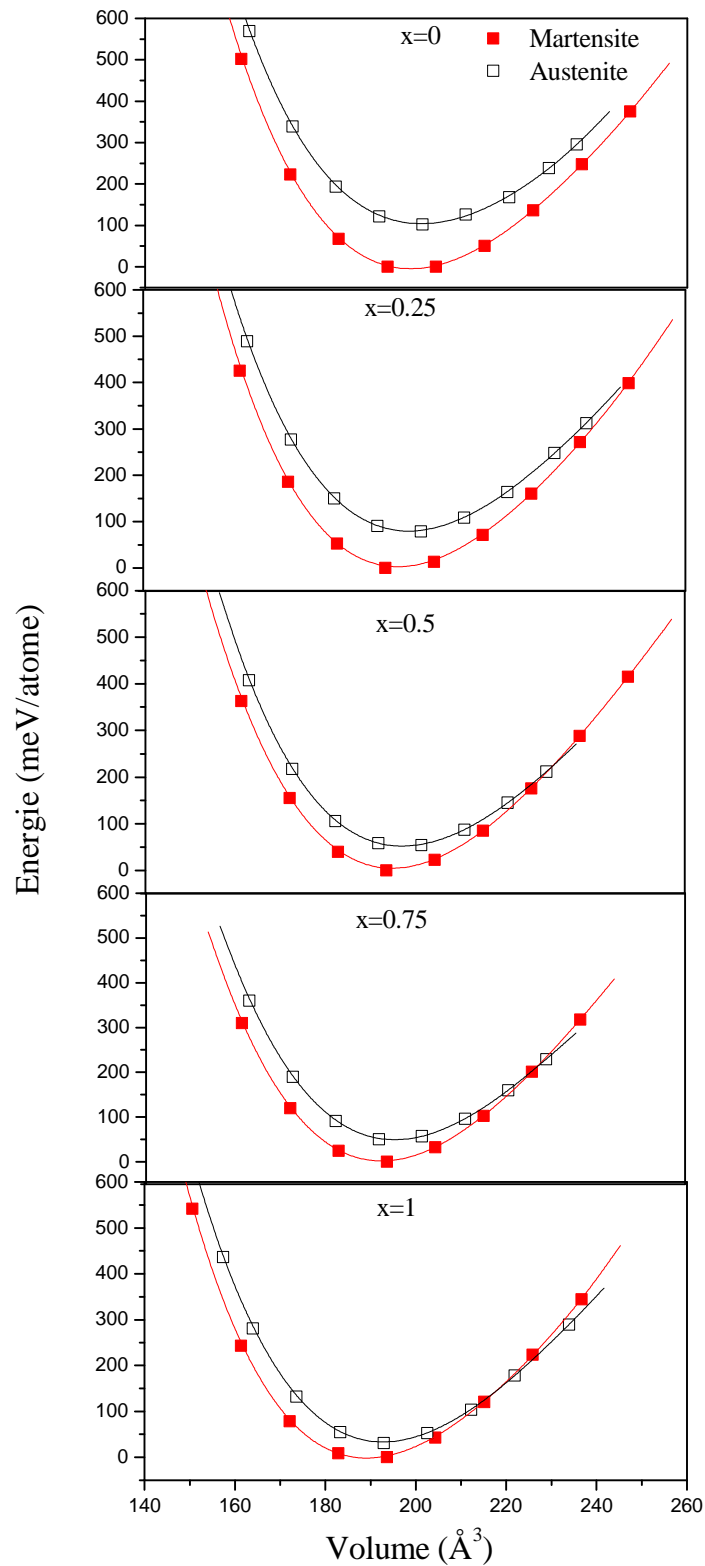
### IV.7.3. Optimisation structurale de la phase martensite

Une fois les rapports  $c/a$  de la phase tétragonale déterminés, nous avons optimisé à nouveau l'énergie totale en fonction du volume des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  pour des concentration  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$  dans la phases martensitique comme indiqué sur la figure IV.15. A titre de comparaison, l'optimisation structurale de la phase cubique (austénite) calculée au début de ce paragraphe a été incluse. On remarque que la phase tétragonale (martensite) présente une énergie relativement faible comparée à celle de la phase cubique, confirmant ainsi l'instabilité de ces composés dans la phase austénite.

Le paramètre de réseau à l'équilibre  $a_0$ , le module de compression  $B$  et sa dérivée  $B'$  par rapport à la pression des phases cubique et tétragonale sont regroupés dans le tableau IV.3.

Alliage	Phase	$a_0$ (Å)	$c/a$	$B$ (GPa)	$B'$
$\text{Co}_2\text{TiAs}$	Cubique	5.860	1	163.38	4.46
	Tétragonale	5.335	1.30	182.56	4.44
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{As}$	Cubique	5.838	1	167.55	4.42
	Tétragonale	5.374	1.26	175.39	4.52
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{As}$	Cubique	5.822	1	163.99	4.39
	Tétragonale	5.423	1.22	166.53	4.06
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{As}$	Cubique	5.804	1	160.61	4.48
	Tétragonale	5.462	1.17	168.75	4.53
$\text{Co}_2\text{FeAs}$	Cubique	5.777	1	162.19	4.06
	Tétragonale	5.433	1.16	167.43	4.49

**Tableau IV.3 :** Propriétés structurales calculées pour les phases cubique et tétragonale des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .



**Figure IV.15 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase tétragonale et cubique des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ .

#### IV.7.4. Stabilité de la phase martensitique

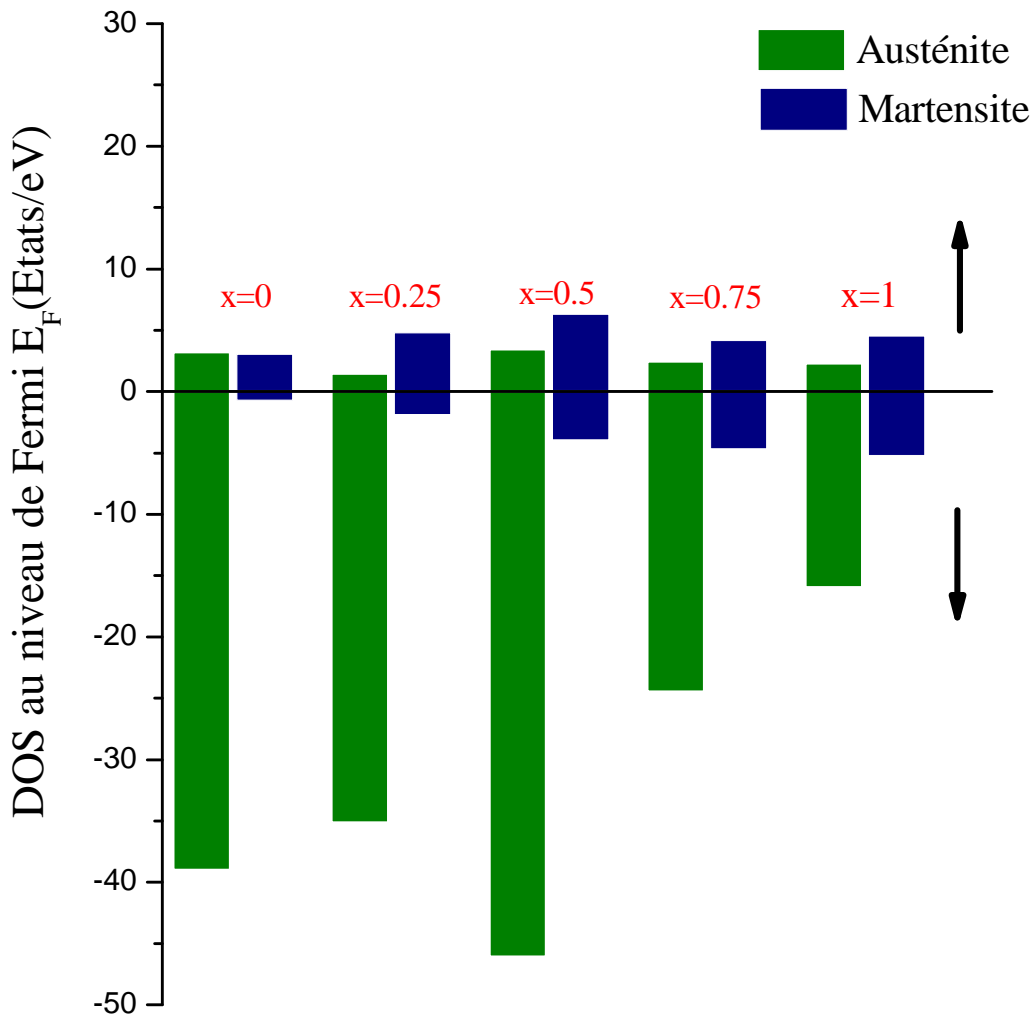
Dans la symétrie tétragonale il existe six constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ , et  $C_{66}$  (trois dans la symétrie cubique,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ). Les critères de stabilité mécanique de Born [20] sont déterminés par  $C_{11}-C_{12}>0$ ,  $C_{11}>0$ ,  $C_{11}+2C_{12}>0$  et  $C_{44}>0$  dans la phase cubique et par  $C_{11}-C_{12}>0$ ,  $C_{33}>0$ ,  $C_{44}>0$ ,  $C_{66}>0$ ,  $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})> 0$  et  $(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13})>0$  dans la phase tétragonale.

Les résultats avec ceux de la phase cubique calculés dans le paragraphe précédent sont résumés dans le tableau IV.4. Il est clair que les constantes élastiques des structures tétragonales satisfont toutes les conditions, alors que celles des structures cubiques ne sont pas remplies, ce qui indique que ces alliages sont mécaniquement instables dans la phase cubique, et par conséquent subissent des transformations martensitiques. Ceci est confirmé par les valeurs négatives du module de cisaillement tétragonal,  $C'=(C_{11}-C_{12})/2$ , dans les phases austénites (voir tableau IV.4). On remarque que  $C'$  des phases martensitiques diminue et celui des phases austénites augmente avec l'augmentation de la concentration en Fer.

Alliage	Phase	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{13}$ (GPa)	$C_{33}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{66}$ (GPa)	$C'$ (GPa)
$Co_2TiAs$	Cubique	77.32	215.37	–	–	63.01	–	-69.02
	Tétragonale	284.51	103.56	177.03	224.15	51.19	42.6	90.47
$Co_2Ti_{0.75}Fe_{0.25}As$	Cubique	88.73	208.43	–	–	62.56	–	-59,84
	Tétragonale	260.39	103.10	175.05	224.17	55.82	46.19	78.64
$Co_2Ti_{0.5}Fe_{0.5}As$	Cubique	100.42	197.98	–	–	62.41	–	-48.77
	Tétragonale	244.54	102.66	172.17	224.22	59.61	50.45	70.74
$Co_2Ti_{0.25}Fe_{0.75}As$	Cubique	111.03	190.50	–	–	62.31	–	-39.73
	Tétragonale	236.95	103.09	168.37	235.57	62.55	56.49	66.93
$Co_2FeAs$	Cubique	124.06	190.34	–	–	66.89	–	-33.14
	Tétragonale	237.73	103.56	163.68	247.48	64.64	63.50	67.08

**Tableau IV.4 :** Constantes élastiques des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$ .

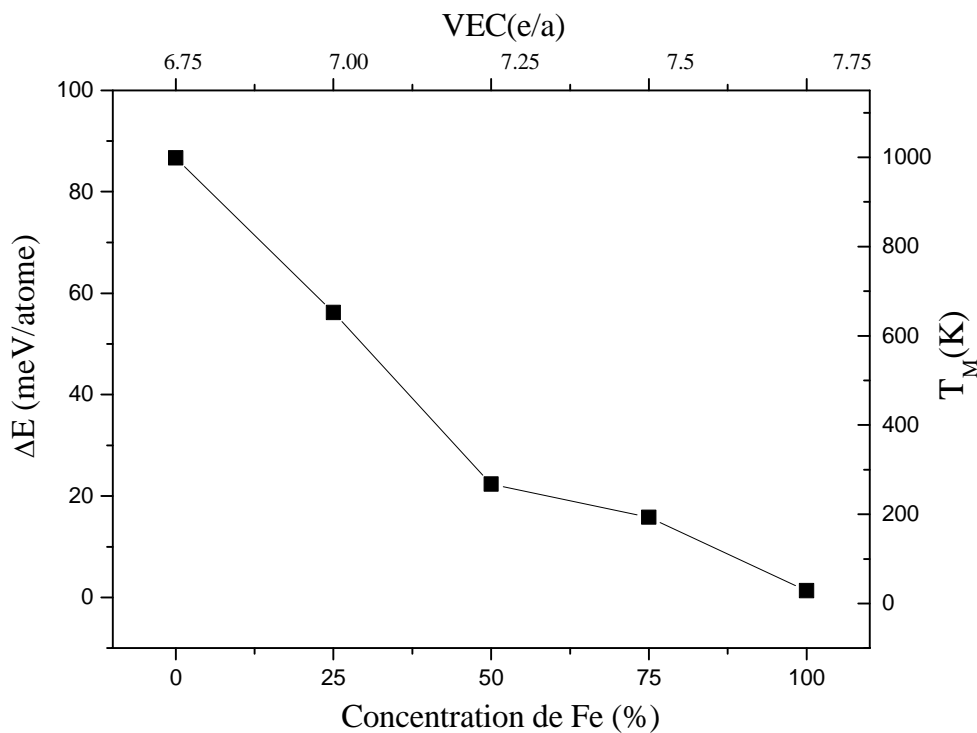
Nous traçons dans la figure IV.16 la densité d'états totale (TDOS) polarisée en spin au niveau de Fermi ( $E_F$ ) pour les phases martensite et austénite des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$ . Dans les phases cubiques, les TDOS calculés des composés étudiés montrent l'existence de pics près du niveau de Fermi  $E_F$ . Faleev et al. [46], après avoir analysé 286 composés Heusler, ont conclu que la raison principale de la distorsion tétragonale de nombreux composés Heusler est l'existence de pics proches de  $E_F$  dans les phases austénites. On note une différence significative entre le DOS total des spins up et des spins down à  $E_F$ . Ceci est dû à la distorsion tétragonale qui tend à réduire le DOS des spins minoritaires (spin-down) à  $E_F$ , tandis que le DOS des spins majoritaires (spin-up) à  $E_F$  demeure inchangé. En effet, il a été rapporté par Xu et Oguchi [47] qu'un DOS élevé au niveau de Fermi réduit la stabilité de la structure, ce qui nous laisse conclure que les phases martensites sont plus stables.



**Figure IV.16 :** Densité d'états totale de la phase austénite et martensite des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$ .

#### IV.7.5. Température de transformation martensitique

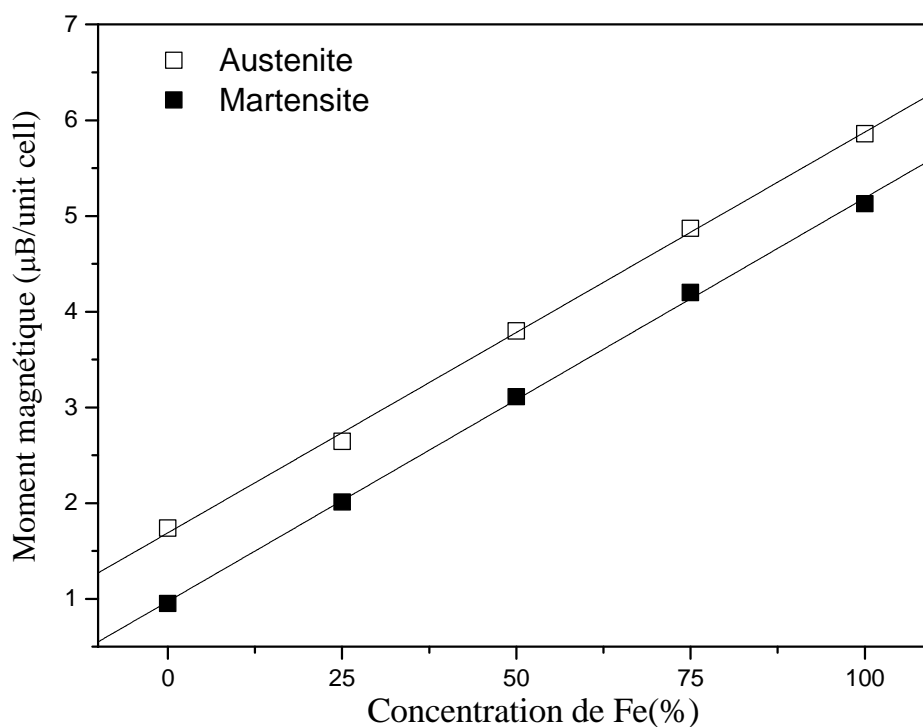
Il a été rapporté qu'une grande différence d'énergie de stabilisation,  $\Delta E$ , qui est définie comme la différence d'énergie entre les phases austénite et martensite, implique une grande stabilité de la phase martensitique et un changement de la température de transformation martensitique ( $T_M$ ) [48]. En comparant la différence d'énergie calculée et la température de transformation martensitique mesurée expérimentalement pour plusieurs composés, Barman et al. [48] ont trouvé une relation linéaire entre  $\Delta E$  et  $T_M$ ,  $\Delta E \propto k_B T_M$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Nous constatons que, lorsque le réseau est déformé, l'énergie de stabilisation est trouvée égale à 86.06, 56.24, 23.08, 16.70 et 2.46 meV/atome qui correspond à une température de transformation martensitique de 998.31, 652.38, 267.73, 193.49 et 28.60 K pour  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$  respectivement. D'après la figure IV.17  $\Delta E$  diminue avec l'augmentation de la concentration en Fer et par conséquent  $T_M$  diminue. Pour  $x$  allant de 0 à 1, ce qui correspond à une augmentation de la concentration en électrons de valence par atome ( $e/a$ ) de 6.75 à 7.75, la température  $T_M$  diminue de 998 à 28 K. Le nombre  $e/a$  est étroitement lié à  $T_M$  dans une grande variété d'alliages Heusler [49-51]. Dans le tableau 2, nous remarquons que les alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$  suivent la règle générale concernant le module de cisaillement tétragonale  $C'$  et  $T_M$ , un  $C'$  faible indiquant une  $T_M$  élevée [52-55].



**Figure IV.17 :**  $\Delta E$ ,  $T_M$  et  $e/a$  en fonction de la composition de Fer des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$ .

#### IV.7.6. Propriétés magnétiques

Nous traçons dans la figure IV.18 le moment magnétique total d'une cellule unitaire primitive en fonction de la concentration en Fer. L'ajout de Fe dans  $Co_2TiAs$  augmente linéairement la magnétisation dans les phases martensite et austénite. Nous avons vu que la distorsion tétragonale réduit les spins minoritaires (spin-down) DOS à  $E_F$ , ceci est dû à un transfert de charge des états occupés vers les états inoccupés. Ce transfert induit des trous dans les états d minoritaires et réduit donc le moment magnétique total de la phase martensitique. Les moments magnétiques atomiques pour les alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) dans les phases austénites et martensites sont regroupés dans le tableau IV.5. Nous remarquons que les moments magnétiques atomiques changent légèrement avec la distorsion du réseau. Les atomes Ti et As présentent le plus petit moment magnétique, ainsi l'aimantation de ces alliages est principalement due aux atomes Fe et Co.



**Figure IV.18 :** Moment magnétique total en fonction de la composition de Fer des phases austénite et martensite des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$ .

alliage	Phase	Co	Ti	Fe	As
$Co_2TiAs$	austénite	0.87	-0.004	-	0.04
	martensite	0.53	-0.07	-	0.03
$Co_2Ti_{0.75}Fe_{0.25}As$	austénite	0.97	-0.05	2.84	0.07
	martensite	0.71	-0.11	2.85	0.03
$Co_2Ti_{0.5}Fe_{0.5}As$	austénite	1.19	-0.07	2.85	0.08
	martensite	0.90	-0.15	2.83	0.04
$Co_2Ti_{0.25}Fe_{0.75}As$	austénite	1.36	-0.04	2.81	0.06
	martensite	1.06	-0.14	2.81	0.05
$Co_2FeAs$	austénite	1.49	-	2.81	0.07
	martensite	1.17	-	2.77	0.03

**Tableau IV.5 :** Moments magnétiques des atomes (en  $\mu B$ /atome) des alliages  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xAs$ .



## Références

- [1] C. Felser, G. H. Fecher, *Spintronics: From Materials to Devices*, Springer Netherlands, (2013).
- [2] J. Barth, G. H. Fecher, B. Balke, T. Graf, C. Felser, A. Shkabko, A. Weidenkaff, *Phys. Rev. B* 81, 1 (2010).
- [3] X. Zhou, W. Li, H.P. Kunkel, G. Williams, *J. Phys. Condens Matter* 16, L39-L44 (2004).
- [4] S. J. Murray, M. Marioni, S.M. Allen, R.C. O’Handley, T.A. Lograsso, *Appl. Phys. Lett.* 77, 886 (2000).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria, (2018).
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [7] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 22640 (2009).
- [8] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [9] [https://dalcorso.github.io/thermo\\_pw/](https://dalcorso.github.io/thermo_pw/)
- [10] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, *QUANTUM ESPRESSO: J. Phys.: Condens. Matter* 21, 395502 (2009)
- [11] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 244 (1944).
- [12] G. Prathiba a, S.Venkatesh b, M.Rajagopalan c, N.HarishKumar 323, 22 (2011).
- [13] S. Mitra, A. Ahmad, S. Chakrabarti, S. Biswas and A. K. Das, preprint arXiv: 2010.09590 (2020).
- [14] K. R. Kumar, K. K. Bharathi, J. A. Chelvane, S. Venkatesh, G. Markandeyulu, and N. Harishkumar, *IEEE Trans. Mag.* 45, 10 (2009).
- [15] J. Barth, G. H. Fecher, B. Balke, S. Ouardi, T. Graf, C. Felser, A. Shkabko, A. Weidenka, P. Klaer, H. J. Elmers, H. Yoshikawa, S. Ueda and K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* 81, 064404 (2010)
- [16] S. Mitra, A. Ahmad, S. Chakrabarti, S. Biswas and A. K. Das, *J. Phys.: condens. Matter* (2021).

- [17] H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadriand, C. Felser, *J. Phys. D Appl. Phys.* 40 (6) , 1587 (2007).
- [18] V. Asvini, G. Saravanan, R. Kalaimani Kalaiezhily, K. Ravichandran, *J. Magn. Magn. Mater.* 508, 166731 (2020).
- [19] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 17-26 (1921).
- [20] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon, Oxford (1956).
- [21] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, V. V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1966 (1996).
- [22] K. Ooiwa, K. Endo, A. Shinogi, *J. Magn. Magn. Mater.* 104, 2011 (1992).
- [23] V. A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, I. N. Vitenko, *Scr. Mater.* 33, 239 (1995).
- [24] R. Tickle, R. D. James, *J. Magn. Magn. Mater* 195, 627 (1999).
- [25] M. Ohtsuka, M. Sanada, M. Matsumoto, K. Itagaki, *Mater. Sci. Eng. A* 378, 377 (2004).
- [26] V. A. Chernenko, S. Besseghini, T. Kanomata, H. Yoshidad, T. Kakeshita, *Scr. Mater.* 55, 303 (2006).
- [27] S. Özdemir Kart, M. Uludog˘an, I. Karaman, T. Çag˘ın, *Phys. stat. sol.(a)* 205, 1026 (2008).
- [28] T. Sakon, K. Sasaki, D. Numakura, M. Abe, H. Nojiri, Y. Adachi, T. Kanomata, *Mater. Trans.* 54, 9 (2013).
- [29] C. Craciunescu, Y. Kishi, T. A. Lograsso, M. Wuttig, *Scr. Mater.* 47, 285 (2002).
- [30] M. Sato, T. Okazaki, Y. Furuya, M. Wuttig, *Mater. Trans.* 44 (3), 372 (2003).
- [31] M. Sato, T. Okazaki, Y. Furuya, Y. Kishi, M. Wuttig, *Mater. Trans.* 45 (2), 204 (2004).
- [32] R. Hassdorf, J. Feydt, S. Thienhaus, R. Borowski, M. Boese, T. Walther, M. Moske, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 785, D2.3.1-D2.3.8 (2003).
- [33] K. Oikawa, T. Ota, F. Gejima, T. Ohmori, R. Kainuma, K. Ishida, *Mater. Trans.* 42, 2472 (2001).
- [34] Y. Qu, A. Gràcia-Condal, L. Mañosa, A. Planes, D. Cong, Z. Niec, Y. Ren, Y. Wang, *Acta Mater.* 177, 46 (2019).
- [35] H. Chen, Yan-Dong Wang, Z. Nie, R. Li, D. Cong, W. Liu, F. Ye., Y. Liu, P. Cao, F. Tian, X. Shen, R. Yu, L. Vitos, M. Zhang, S. Li, X. Zhang, H. Zheng, J. F. Mitchell, Y. Ren, *Nature Materials* 19, 712 (2020).
- [36] S. C. Lee, T. D. Lee, P. Blaha, K. Schwarz, *J. Appl. Phys.* 97, 1 (2005).
- [37] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, *J. Phys. Chem. Solids* 34, 647 (1973).
- [38] L. Bainsla, K. G. Suresh, *Curr. Appl. Phys.* 16, 68 (2016).

- [39] E. I. Shreder, A. A. Makhnev, A. V. Lukoyanov, K. G. Suresh, *Phys. Met. Metallogr.* 118, 965 (2017).
- [40] B. Venkateswarlu, P. V. Midhunlal, P. D. Babu, N. Harish Kumar, *J. Magn. Magn. Mater.* 407, 142 (2016).
- [41] F. Ahmadian, A. Boochani, *Physica B: Condens. Matter.* 406, 2865 (2011).
- [42] D. Rani, K. G. Suresh, A. Alam, *AIP Conf. Proc.* 1953, 1 (2018).
- [43] L. Y. Wang, X. F. Dai, X. T. Wang, T. T. Lin, L. Chen, R. Liu, Y. T. Cui, G. D. Liu, *Chin. Phys. B* 24 No. 12, 1 (2015).
- [44] L. Y. Wang, X. T. Wang, L. Chen, Y. Zhang, Q. L. Xia, G. D. Liu, *J. Supercond. Nov. Magn.* 29, 995 (2016).
- [45] A. Kokalj, *Comput. Mater. Sci.* 28, 155 (2003).
- [46] S. V. Faleev, Y. Ferrante, J. Jeong, Mahesh G. Samant, B. Jones, Stuart S. P. Parkin, *Phys. Rev. Applied* 7 034022 (2017).
- [47] J. H. Xu, T. Oguchi, *Phys. Rev. B* 35, 6940 (1987).
- [48] S. R. Barman, A. Chakrabarti, S. Singh, S. Banik, S. Bhardwaj, P.L. Paulose, B.A. Chalke, A.K. Panda, A. Mitra, A.M. Awasthi, *Phys. Rev. B* 78, 1 (2008).
- [49] A. Chakrabarti, M. Siewert, T. Roy, K. Mondal, A. Banerjee, M.E. Gruner, P. Entel, *Phys. Rev. B* 88, 1 (2013).
- [50] G. D. Liu, J. L. Chen, Z. H. Liu, X. F. Dai, G. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 87, 1 (2005).
- [51] A. Tavana, L. Mikaeilzadeh, *AIP Adv.* 5, 1 (2015).
- [52] Q. M. Hu, C.M. Li, R. Yang, S.E. Kulkova, D.I. Bazhanov, B. Johansson, L. Vitos, Site occupancy, *Phys. Rev. B* 79, 1 (2009).
- [53] C. M. Li, H. B. Luo, Q. M. Hu, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos, *Phys. Rev. B* 82, 1 (2010).
- [54] H. B. Luo, C. M. Li, Q. M. Hu, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos, *Acta Mater.* 59, 971 (2011).
- [55] C. Tan, X. Tian, W. Cai, *Physica B. Condens. Matter* 404 (20), 3662 (2009).

## Conclusion générale

Nous avons entrepris un calcul ab-initio en utilisant la méthode des d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de deux séries de matériaux, les composés Heuslers quaternaires  $\text{CoFeTiZ}$  ( $Z = \text{P, As et Sb}$ ) et les alliages Heusler pseudo-quaternaires  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Z}$  ( $Z = \text{Ge, Sn et As}$ ) pour des concentrations  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ et } 1$ .

L'arrangement atomique le plus favorable du point de vue énergétique des composés  $\text{CoFeTiZ}$  est la phase Y de type (I). La stabilité mécanique, dynamique et thermodynamique de la phase trouvée est confirmée par le calcul des constantes élastiques, des fréquences de dispersion des phonons et des énergies de cohésion et de formation.

Des calculs GGA combinés à l'approximation TB-mBJ des structures de bandes, révèlent que les composés  $\text{CoFeTiZ}$  sont demi-métalliques avec une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi. Le gap d'énergie dans la direction  $\Gamma$ -X de la bande des spins-down se situe entre les états  $t_{1u}$  occupés et les états  $e_u$  inoccupés de valeurs égales à 0.81, 0.80 et 0.79 eV pour les composés  $\text{CoFeTiP}$ ,  $\text{CoFeTiAs}$ ,  $\text{CoFeTiSb}$ , respectivement. Ces composés présentent un moment magnétique total de 2.0  $\mu\text{B}$ , une valeur qui obéit à la règle de Slater-Pauling. Cette valeur demeure constante sous contrainte hydrostatique confirmant le caractère robuste de la demi-métallicité de ces composés.

Leurs propriétés optiques ont été étudiées en déterminant la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, la conductivité optique et la fonction de perte d'énergie. Dans le domaine infrarouge (IR) les composés quaternaires  $\text{CoFeTiZ}$  se comportent comme des matériaux métalliques où la transition est de type intrabandes. Dans la gamme du spectre visible la transition électronique des électrons se fait de la bande de valence vers les orbitales inoccupées de la bande de conduction (transition de type interbandes).

Tous les alliages pseudo-quaternaires pour des concentrations  $0 \leq x \leq 1$ , à l'exception des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ , présentent un caractère demi-métallique dont le gap direct est situé dans la bande des spins-down. Sa valeur diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de Fer et présente une déviation négative par rapport à la courbe linéaire. Cette déviation est plus importante dans le cas des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ . L'ajout de Fer améliore le magnétisme des alliages étudiés dont la valeur du moment magnétique total passe de 2  $\mu\text{B}$  pour une concentration nulle à une valeur de 6  $\mu\text{B}$  pour une concentration de 100%.

La distorsion de la structure austénite (cubique) des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  induit une transformation martensitique de groupe d'espace  $I4/mmm$ . Pour des rapports  $c/a$  de 1.30, 1.26, 1.22, 1.17, et 1.16 correspondant à des concentrations de 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1, les phases martensites deviennent énergétiquement plus stables. Les valeurs négatives du module de cisaillement montrent que les phases austénites des alliages  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  sont élastiquement instables et, par conséquent, devraient subir des transformations de phases martensitiques. La stabilité de ces phases est confirmée par le calcul de la densité d'états au niveau de Fermi. L'ajout de Fer dans l'alliage  $\text{Co}_2\text{TiAs}$  influe sur la différence d'énergie entre les phases austénite et martensite, conduisant à une diminution de la température de transformation martensitique  $T_M$ . Avec une température  $T_M$  supérieure à la température ambiante pour  $x=0$  et 0.25, les alliages quaternaires  $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  devraient se comporter comme des alliages à mémoire de forme à haute température.