

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Département de Physique

Thèse de Doctorat LMD

Présentée Par

ABBES El Habib

Pour l'obtention du grade de Docteur en Physique

Spécialité: Physique des matériaux

Intitulée

**Etude de l'effet Jahn-Teller sur les propriétés
physiques des alliages d'Heusler**

Soutenue le: 20/03/2023

Devant le jury composé de :

M ^r HASSINI Nouredine	Président	Professeur	Université de Mostaganem
M ^r AMRANI Bouhalouane	Examineur	Professeur	Université d'Oran 1
M ^r SENOUCI Khaled	Examineur	Professeur	Université de Mostaganem
M ^r ABBASSA Hamza	Directeur de thèse	M.C.A	Université de Mostaganem
M ^r BOUKORTT Abdelkader	Co-directeur de thèse	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire: 2022-2023

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Département de Physique

Thèse de Doctorat LMD

Présentée Par

ABBES El Habib

Pour l'obtention du grade de Docteur en Physique

Spécialité: Physique des matériaux

Intitulée

**Etude de l'effet Jahn-Teller sur les propriétés
physiques des alliages d'Heusler**

Soutenue le: 20/03/2023

Devant le jury composé de :

M ^r HASSINI Nouredine	Président	Professeur	Université de Mostaganem
M ^r AMRANI Bouhalouane	Examineur	Professeur	Université d'Oran 1
M ^r SENOUCI Khaled	Examineur	Professeur	Université de Mostaganem
M ^r ABBASSA Hamza	Directeur de thèse	M.C.A	Université de Mostaganem
M ^r BOUKORTT Abdelkader	Co-directeur de thèse	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire: 2022-2023

Remerciements



Je remercie en premier lieu ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico-Mécanique et Métallurgique des Matériaux (E.C.P.3M) de la faculté des sciences et de la technologie de l'université Abdelhamid Ibn-Badis de Mostaganem, sous la supervision du Professeur Abdelkader BOUKORTI.

J'exprime toute ma reconnaissance et mes remerciements particuliers les plus profonds et les plus sincères à mon directeur de thèse Monsieur Hamza ABBASSA, MCA à l'université de Mostaganem, pour avoir dirigé ce travail et pour la patience et la confiance qu'il m'a témoigné. Je tiens également à le remercier pour sa grande disponibilité, pour son suivi permanent, et ses nombreux conseils durant la rédaction de ma thèse, Je remercie particulièrement mon co-directeur de thèse Monsieur Abdelkader BOUKORTI, professeur à l'université de Mostaganem, pour son attention et son aide, je le remercie vivement.

Je remercie Monsieur Noureddine HASSINI, professeur à l'Université Abdelhamid Ibn-Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury, mes plus vifs remerciements vont également au Monsieur Khaled SENOUCI et Monsieur Bouhalouane AMRANI, professeurs aux Universités de Mostaganem et d'Oran 1, pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer au jury de cette thèse.

Au terme de ce parcours, je remercie celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Je suis redevable à mes parents et à ma collègue et fiancée "S", pour leur soutien moral et matériel et leur confiance indéfectible dans mes choix, que dieu les protège.

Enfin, je remercie tous les enseignants qui m'ont permis d'acquérir les connaissances nécessaires pour arriver à ce résultat, sans oublier mon cousin Dr Charef ABBES, chef du département de physique et Dr Saïd MESKINE.

Dédicaces

Je dédie ce travail comme preuve de respect, de gratitude, et de reconnaissance à :

À mes très chers parents

À mes frères et mes sœurs

À ma fiancée

À toute la famille Abbes

À mes amis et à tous mes collègues

À tous les enseignants chercheurs

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce

modeste travail.

Merci infiniment.

Résumé:

Dans ce manuscrit, nous avons étudié l'effet Jahn-Teller dans quelques alliages d'Heusler, et dans cet objectif, nous avons employé la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode *FP-LAPW* implémentée dans le code WIEN2k, en se basant sur l'approximation du gradient généralisé (GGA). Notre choix est focalisé sur les alliages Full Heusler Ni_2MnGa , Ni_2CoGe et Rh_2FeAl , les alliages Half Heusler $FeVGe$ et $NiMnGa$ et encore les alliages Heusler quaternaire $NiCoMnSi_{1-x}Al_x$ ($x=0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1). La partie majeure dans ces travaux est consacré à la transition structurale entre les phases tétraogonales et cubiques liées à l'effet Jahn-Teller. Nos études s'effectuent aussi sur les propriétés élastiques, électroniques et magnétiques, pour mieux comprendre les changements accompagnés à l'effet Jahn-Teller. Nos résultats indiquent que les alliages Ni_2MnGa , Ni_2CoGe , $NiCoMnSi$ et $NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25}$ présentent des distorsions tétraogonales, de la phase mère (structure cubique) vers la structure tétraogonale, sous l'effet Jahn-Teller. La densité d'états (DOS) a bien illustré les causes de l'effet Jahn-Teller dans les alliages Heusler étudiés, et confirme les résultats obtenus pour les propriétés structurales.

Mots clés: alliages Heusler, DFT, effet Jahn-Teller, transition structurale, calculs *ab-initio*.

Abstract:

In this manuscript, we studied the band Jahn-Teller effect in some Heusler alloys, and for this purpose, we employed the density functional theory (DFT) with the FP-LAPW method implemented in the WIEN2k code, based on the generalized gradient approximation (GGA). We focused our choice on the full Heusler alloys Ni_2MnGa , Ni_2CoGe and Rh_2FeAl , the half Heusler alloys $FeVGe$ and $NiMnGa$ and also the quaternary Heusler alloys $NiCoMnSi_{1-x}Al_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1). The major part of this work is devoted to the structural transition between tetragonal and cubic phases related to the band Jahn-Teller effect. Our studies are also performed on the elastic, electronic and magnetic properties, in order to better understand the change accompanied by the Jahn-Teller effect. Our results indicate that Ni_2MnGa , Ni_2CoGe , $NiCoMnSi$ and $NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25}$ alloys show a tetragonal distortion from the parent phase (cubic structure) to the tetragonal structure under the band Jahn-Teller effect. The density of states (DOS) has well illustrated the causes of the band Jahn-Teller effect in the studied Heusler alloys, and confirms the results obtained for the structural properties.

Key words: Heusler alloys, DFT, band Jahn-Teller effect, structural transition, *ab-initio* calculations.

ملخص:

في هذا الدراسة ، تطرقنا إلى مفعول جان تلر في بعض سبائك هسلر، ولهذا الغرض ، استخدمنا نظرية الكثافة الوظيفية مع طريقة *FP-LAPW* المستخدمة في برنامج المحاكاة *WIEN2k* ، بناءً على مقارنة التدرج المعمم (*GGA*). ولأجل ذلك، قمنا باختيار مجموعة متنوعة من سبائك هسلر، على غرار سبائك هسلر الكليبة Ni_2MnGa و Ni_2CoGe و Rh_2FeAl وسبائك أنصاف هسلر $FeVGe$ و $NiMnGa$ بالإضافة إلى سبائك هسلر الرباعية $NiCoMnSi_{1-x}Al_x$ ($x=0; 0,25; 0,50; 0,75$ و 1). تم تخصيص الجزء الأكبر من هذا العمل للانتقال البنيوي بين نموذج البنية البلورية المكعبة والبنية التربيعية (استطالة المكعب) الناتجة عن تأثير مفعول جان تلر. شملت دراستنا أيضًا على خصائص المرونة، الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية، وذلك من أجل فهم وتوضيح التغييرات المرافقة لمفعول جان تلر بشكل أفضل. خلصت نتائج دراستنا إلى أن سبائك Ni_2CoGe و Ni_2MnGa و $NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25}$ و $NiCoMnSi$ تظهر تشوهات البنية المكعبة (استطالة المكعب)، من المرحلة الأم (البنية المكعبة) إلى البنية التربيعية، وذلك تحت تأثير مفعول جان تلر. بالإضافة إلى ذلك، فإن خاصية كثافة الحالات (*DOS*) أعطت توضيحاً جيداً لأسباب مفعول جان تلر في سبائك هسلر المدروسة، وهي تتوافق مع النتائج المتحصل عليها في الخصائص البنيوية.

كلمات مفتاحية : خلاط هسلر، نظرية الكثافة الوظيفية، مفعول جان تلر، انتقال بنيوي، المبدأ الأول.

Table des matières :

	<i>Introduction générale</i>	
	Introduction générale	01
	<i>Chapitre I</i>	
	<i>Les alliages d'Heusler</i>	
I.1	Introduction	04
I.2	Classification des alliages d'Heusler	05
I.3	Structure cristalline	06
I.4	La distorsion tétragonale et l'effet Jahn-Teller dans les alliages Heusler	17
I.5	Les nouveaux alliages d'Heusler d^0	20
I.6	Conclusion	21
	<i>Chapitre II</i>	
	<i>L'effet Jahn-Teller</i>	
II.1	Introduction	23
II.2	Levée de la dégénérescence en symétrie octaédrique (O_h)	23
II.3	Configurations électroniques et distorsions Jahn Teller	27
II.4	Comparaison générale des deux distorsions Jahn Teller d'un complexe octaédrique	32
II.5	Conclusion	32
	<i>Chapitre III</i>	
	<i>Résultats et interprétations</i>	
III.1	Introduction	34
III.2	Le formalisme théorique	34
III.3	Détails et techniques de calculs	42
III.4	Résultats et interprétations	44
III.4.1	Propriétés structurales	44
III.4.2	Propriétés élastique est critère de stabilité	68
III.4.3	Propriétés électroniques	74
III.4.5	Propriétés magnétiques	98
III.5	Conclusion	102
	<i>Conclusion générale</i>	
IV	Conclusion générale	103
V	Références	105

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

ZB: Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*Density Functional Theory*)

V_{xc} : potentiel d'échange-corrélation (*Exchange and correlation potential*)

V_H : potentiel de Hartree (*Hartree potential*)

H_{KS} : Hamiltonien de Kohn-Sham (*kohn sham hamiltonian*)

$\varphi_i(\mathbf{r})$: Fonction d'onde mono-particule (*one-particle wave function*)

MT: Approximation *muffin-tin* (*muffin-tin approximation*)

SCF: Auto-Cohérente (*Self-Consistent Field*)

LDA: Approximation de la Densité Locale (*Local Density Approximation*)

GGA: Approximation du Gradient Généralisée (*Generalized Gradient Approximation*)

GGA-PBE: Approximation du Gradient Généralisé de Perdew, Burk et Ernzerhof.

FP-LAPW: Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*)

FP-LMTO: orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals*)

E_F : Niveau de Fermi (*Fermi level*)

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

TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle (*Total / Partial density of states*)

B: Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

NM: Non-magnétique (*Non-magnetic*)

FM: Ferromagnétique (*Ferromagnetic*)

a: Paramètre de maille (*Lattice parameter*)

V: Volume (*Volume*)

E_f : Energie de formation (*Formation energy*)

Liste des figures

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Répartition des éléments composants les alliages Heusler	04
I.2	Représentation schématique de la structure $C1_b$	06
I.3	Les structures cristallines de l'alliage demi-Heusler TaIrSn	07
I.4	La structure $C1_b$ du prototype MgAgAs	08
I.5	la structure (a) Rock-Salt, (b) zinc blende et (c) leurs relations avec la structure demi-Heusler	09
I.6	Structure cristalline des composés demi-Heusler YCrSb et YMnSb	10
I.7	La structure cristalline et la maille primitive de Wurtzite	11
I.8	la structure cristalline du composé demi-Heusler CaAuBi en phase (a) cubique (type MgAgAs), (b) hexagonale (type LiGaGe) et (c) hexagonale (type ZrBeSi)	12
I.9	Structure de type (a) rock-salt, (b) zinc-blende et (c) Cu_2MnAl ($L2_1$)	13
I.10	(a) La structure CsCl et (b) la structure Heusler $L2_1$	13
I.11	Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y	15
I.12	(a) Structure Heusler inverse de type $CuHg_2Ti$ et (b) structure quaternaire de type $LiMgPdSn$	15
I.13	Les trois structures non équivalentes possibles des alliages Heusler quaternaire $FeRuCrP$ et $FeRhCrP$ de type $LiMgPdSn$ (Y)	16
I.14	La configuration électronique d'un seul ion d^4 à haut spin dans un environnement octaédrique (a) octaèdre non déformé, (b) octaèdre allongé, (c) octaèdre comprimé	17
I.15	Relation entre la structure cubique inverse et sa distorsion tétragonale de l'alliage Heusler Mn_3Ga .	19
I.16	Structure Heusler (a) régulière ($L2_1$, groupe d'espace $Fm-3m$, N° 225) et (b) inverse (X, groupe d'espace $F-43m$, N° 216) et leurs distorsions tétragonales	20
II.1	Levée de dégénérescence en symétrie octaédrique	24
II.2	Distorsions de Jahn-Teller pour un complexe octaédrique	24
II.3	Illustration de la distorsion tétragonale (allongement) pour un complexe octaédrique	25
II.4	Structure octaédrique du fluorure de cuivre (II)	25
II.5	Illustration de la distorsion tétragonale (compression) pour un complexe octaédrique	26
II.6	Configuration électronique d'un complexe octaédrique d^1	27
II.7	Diagramme d'énergie d'un ion d^5	28
II.8	Diagramme de configuration électronique des complexes octaédriques à bas spin	29
II.9	Diagramme de configuration électronique des complexes octaédriques à haut spin	30
II.10	Configuration électronique d'un complexe octaédrique, avec les deux distorsions possibles	32
III.1	Nombre de publications par an concernant la DFT	35
III.2	Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT	40
III.3	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement	41

III.4	Différence de l'énergie totale ($E-E_0(c)$) calculée pour l'alliage Ni ₂ MnGa en fonction du volume pour les deux états (NM) et (FM), et pour les deux types de structures, AlCu ₂ Mn et CuHg ₂ Ti (L2 ₁ et X)	45
III.5	Différence de l'énergie totale ($E-E_0(t)$) calculée pour l'alliage Ni ₂ MnGa en fonction du volume pour la structure cubique et sa distorsion tétragonale (L2 ₁ et D0 ₂₂)	4
III.6	L'énergie totale calculée pour l'alliage Ni ₂ MnGa en fonction du rapport c/a à l'état (FM)	47
III.7	Différence de l'énergie totale ($E-E_0(c)$) calculées pour l'alliage Ni ₂ CoGe en fonction du volume pour les deux états (NM) et (FM), et pour les deux types de structures, AlCu ₂ Mn et CuHg ₂ Ti (L2 ₁ et X)	49
III.8	L'énergie totale calculée en fonction de volume pour la structure type CuHg ₂ Ti (X) à l'état FM et NM de l'alliage Ni ₂ CoGe	50
III.9	L'énergie totale calculée en fonction du volume pour la distorsion tétragonale de l'alliage Ni ₂ CoGe (groupe d'espace N°119) à l'état FM et NM	51
III.10	L'énergie totale calculée pour Ni ₂ CoGe en fonction du volume, pour la structure cubique et sa distorsion tétragonale à l'état FM	51
III.11	L'énergie totale calculée pour l'alliage Ni ₂ CoGe en fonction du rapport c/a à l'état (FM)	52
III.12	Différence de l'énergie totale ($E-E_0(c)$) calculées pour l'alliage Rh ₂ FeAl en fonction du volume pour les deux états (NM) et (FM), et pour les deux types de structures, AlCu ₂ Mn et CuHg ₂ Ti (L2 ₁ et X)	54
III.13	L'énergie totale calculée pour l'alliage Rh ₂ FeAl en fonction du volume, pour la structure cubique (L2 ₁) et sa distorsion tétragonale (D0 ₂₂)	55
III.14	L'énergie totale calculée pour l'alliage FeVGe en fonction du volume dans les deux structures, cubique (C1 _b) et hexagonale (type ZrBeSi) pour les deux états, FM et NM	57
III.15	L'énergie totale calculée pour l'alliage demi Heusler FeVGe en fonction du rapport c/a à l'état FM	58
III.16	L'énergie totale calculée pour l'alliage NiMnGa en fonction du volume dans les deux structures, cubique (C1 _b) et hexagonale (type ZrBeSi) pour les deux états, FM et NM	59
III.17	Différence des énergies totales ($E-E_0$) en fonction du volume pour l'alliage NiCoMnSi, (a) les trois types d'arrangement atomique, (b) pour l'ordre magnétique	61
III.18	L'énergie totale en fonction du volume pour les matériaux parents (a) NiCoMnSi et (b) NiCoMnAl dans la phase cubique et la phase tétragonale à l'état (FM)	62
III.19	L'énergie totale en fonction du rapport c/a pour les matériaux parents (a) NiCoMnSi et (b) NiCoMnAl de la phase tétragonale à l'état (FM)	63
III.20	L'énergie totale en fonction du volume pour les alliages NiCoMnSi _{1-x} Al _x (x = 0,25; 0,50 et 0,75) (a), (b) et (c), dans les phases cubique et tétragonale à l'état (FM)	64
III.21	L'énergie totale en fonction du rapport c/a pour les alliages NiCoMnSi _{1-x} Al _x (x = 0,25; 0,50 et 0,75) (a), (b) et (c), dans la phase tétragonale à l'état (FM)	65
III.22	L'énergie totale en fonction du taux de distorsion tétragonale le long de l'axe z (c/a) pour NiCoMnSi _{1-x} Al _x (x= 0; 0,25; 0,50; 0,75 et 1)	66
III.23	La différence d'énergie $E-E_0(c)$ en fonction de la déformation δ du module de cisaillement C ₁₁ -C ₁₂ pour la structure cubique et la structure tétragonale de l'alliage Heusler Ni ₂ MnGa	71

III.24	Les densités d'états totales et partielles de l'alliage Heusler Ni ₂ MnGa pour (a) la structure cubique, et (b) la structure tétragonale	76
III.25	PDOS de l'orbitale 3d-Ni pour (a) la structure cubique, et (b) la structure tétragonale de l'alliage Heusler Ni ₂ MnGa	77
III.26	Structures de bandes calculées de l'alliage Heusler Ni ₂ MnGa pour la structure L2 ₁ , avec des électrons de spin-up et de spin-down	77
III.27	Structures de bandes calculées pour l'alliage Heusler Ni ₂ MnGa pour la structure D0 ₂₂ avec des électrons de spin-up et spin-down	78
III.28	La densité d'états totale et partielle de l'alliage Heusler Ni ₂ CoGe, (a) la structure cubique et (b) la structure tétragonale	80
III.29	PDOS de l'orbitale 3d-Co pour (a) la structure cubique, et (b) la structure tétragonale du matériau Ni ₂ CoGe	81
III.30	La structure de bandes de l'alliage Heusler Ni ₂ CoGe dans la phase cubique	81
III.31	La structure de bandes de l'alliage Heusler Ni ₂ CoGe dans la phase tétragonale	82
III.32	La densité d'états totale et partielle de l'alliage Heusler Rh ₂ FeAl dans la structure cubique	83
III.33	La structure de bandes de l'alliage Heusler Rh ₂ FeAl dans la structure cubique	84
III.34	La densité d'états totale et partielle de l'alliage FeVGe, (a) toute la gamme d'énergie, (b) entre -0.5 eV et 0.5 eV	85
III.35	La structure de bandes de l'alliage demi Heusler FeVGe dans la structure cubique	86
III.36	La densité d'états totale et partielle de l'alliage NiMnGa	87
III.37	La structure de bandes de l'alliage demi Heusler NiMnGa dans la structure hexagonale	87
III.38	La densité d'états totale et partielle du matériau parent NiCoMnSi : (a) la structure cubique, (b) la structure tétragonale	89
III.39	PDOS de l'orbitale 3d-Ni : (a) la structure cubique, et (b) la structure tétragonale du matériau parent NiCoMnSi	89
III.40	La densité d'états totale et partielle du matériau parent NiCoMnAl dans la structure cubique	90
III.41	La densité d'états totale et partielle de l'alliage NiCoMnSi _{0,75} Al _{0,25} : (a) la structure cubique, (b) la structure tétragonale	90
III.42	PDOS de l'orbitale 3d-Ni : (a) la structure cubique, et (b) la structure tétragonale du matériau parent NiCoMnSi _{0,75} Al _{0,25}	91
III.43	La densité d'états totale et partielle de l'alliage NiCoMnSi _{0,50} Al _{0,50} dans la structure cubique	91
III.44	La densité d'états totale et partielle de l'alliage NiCoMnSi _{0,25} Al _{0,75} dans la structure cubique	92
III.45	La structure de bandes du composé NiCoMnSi dans la phase cubique	92
III.46	La structure de bandes du composé NiCoMnSi dans la phase tétragonale	93
III.47	La structure de bandes du composé NiCoMnAl dans la phase cubique	93
III.48	La structure de bandes de l'alliage NiCoMnSi _{0,75} Al _{0,25} dans la phase cubique	94
III.49	La structure de bandes de l'alliage NiCoMnSi _{0,75} Al _{0,25} dans la phase tétragonale	94
III.50	La structure de bandes de l'alliage NiCoMnSi _{0,50} Al _{0,50} dans la phase cubique	95
III.51	La structure de bandes de l'alliage NiCoMnSi _{0,25} Al _{0,75} dans la phase cubique	95

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Les différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi- Heusler $C1_b$	07
I.2	Les différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure Heusler quaternaire Y	16
II.1	La force de la distorsion Jahn-Teller des orbitales d pour le cas de bas spin et le cas de haut spin dans un complexe octaédrique	31
III.1	Paramètre de maille a et c en (Å), module de compressibilité B(GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage Heusler Ni_2MnGa dans les deux structures cubique et tétragonale	48
III.2	Paramètres de maille a et c en (Å), module de compressibilité B(GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage Heusler Ni_2CoGe dans les deux structures cubique et tétragonale	53
III.3	Paramètre de maille a en (Å), module de compressibilité B(GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage Heusler Rh_2FeAl dans l'état fondamental	55
III.4	Paramètres de maille a et c en (Å), module de compressibilité B(GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage Heusler $FeVGe$ dans l'état fondamental	58
III.5	Paramètres de maille a et c en (Å), module d'incompressibilité B(GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage Heusler $NiMnGa$ dans l'état fondamental	60
III.6	Les différents types de la structures Y pour les composés $NiCoMnSi$ et $NiCoMnAl$	61
III.7	Paramètres structuraux, paramètre de réseau a en (Å), rapport c/a , module de compressibilité B_0 en (GPa) et sa première dérivée B', et l'énergie de formation en (eV) pour $NiCoMnSi_{1-x}Al_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1)	67
III.8	Les constantes élastiques calculée C_{ij} (en GPa) pour Ni_2MnGa dans les deux structures, (cubique et tétragonale).	70
III.9	Les constantes élastiques calculées C_{ij} (en GPa) pour l'alliage Ni_2CoGe à l'état fondamental	71
III.10	Les constantes élastique calculées C_{ij} (en GPa) pour les alliages Rh_2FeAl et Ni_2CoGe dans les deux structures cubique et tétragonale respectivement	72
III.11	Les constantes élastiques calculées C_{ij} (en GPa) pour l'alliage demi Heusler $FeVGe$ à l'état fondamental	72
III.12	Les constantes élastiques C_{ij} calculées (en GPa) pour $NiCoMnSi_{1-x}Al_x$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1)	73
III.13	Les moments magnétiques total et local en (μ_B), et la polarisation de spin de l'alliage Heusler Ni_2MnGa	98
III.14	Les moments magnétiques total et local en (μ_B), et la polarisation de spin de l'alliage Heusler Ni_2CoGe , dans la structure cubique et la structure tétragonale	99
III.15	Les moments magnétiques total et local en (μ_B), et la polarisation de spin de l'alliage Heusler Rh_2FeAl dans la structure cubique	99
III.16	Les moments magnétiques total et local en (μ_B), et la polarisation de spin de l'alliage demi Heusler $FeVGe$ à l'état fondamental	100
III.17	Les moments magnétiques total et local en (μ_B), et la polarisation de spin de l'alliage demi Heusler $NiMnGa$ à l'état fondamental	100
III.18	Les moments magnétiques total et local en (μ_B) et la polarisation de spin, pour les alliages Heusler quaternaires $NiCoMnSi_{1-x}Al_x$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1) à l'état fondamental	101

Introduction

Générale

Introduction

Les alliages Heusler présentent un domaine de recherche très vaste, depuis la synthèse du premier matériau Cu_2MnAl en 1903 par le chimiste allemand Fritz Heusler, à nos jours, ces alliages deviennent plus en plus intéressants grâce à leurs particularités. Pour la première fois Heusler a trouvé que le matériau Cu_2MnAl est de nature ferromagnétique bien que ni Cu, ni Mn ou Al ne soient magnétiques par eux-mêmes [1-3]. En 1983, De Groot et *al.* [4,5] ont prédit que l'alliage demi-Heusler NiMnSb a un caractère ferromagnétique demi-métallique (HMF), où la structure de bandes présente un comportement métallique pour une direction de spin, tandis que l'autre direction présente un gap (comportement semi-conducteur), avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi E_F [6]. Une polarisation totale (100%) et une température de Curie élevée sont parmi les avantages et les caractéristiques idéales pour ces classes de matériaux, et sur cet objectif que plusieurs études (théoriques et expérimentales) ont été effectuées par les chercheurs, dont le but principal était de prédire de nouveaux alliages Heusler pour les applications spintroniques.

Ces matériaux forment un groupe de composés qui contient environ 3000 matériaux identifiés. Ils peuvent avoir un comportement d'un demi-métal, d'un semi-conducteur, de supraconducteur, etc. Les alliages Heusler (en raison de leurs différentes propriétés physiques à l'échelle microscopique), peuvent se trouver dans des applications de spintroniques, thermoélectriques et mémoire de forme [7-13]

Les alliages Heusler (full-Heusler) dont la formule générale X_2YZ avec la stœchiométrie 2:1:1 cristallisent généralement dans la phase cubique [1,2,14-16]. Dans certains cas rares, les composés full-Heusler cristallisent dans la structure hexagonale [17], ou la structure tétragonale [18]. Certains alliages Heusler ont des applications de mémoire de forme causées par une transition entre la structure cubique (la phase mère) et sa distorsion tétragonale à basse température, due à l'effet Jahn-Teller. C'est sur cet effet que nous focalisons notre étude de recherche.

L'effet Jahn-Teller est à la base de plusieurs applications dans le domaine de la physique des matériaux, tel que l'effet à mémoire de forme, ou plus précisément les alliages à mémoire de forme (Shape Memory Alloy, SMA). Ces alliages ou matériaux sont dits à "mémoire", du fait qu'ils présentent la capacité de retrouver leur forme d'origine ou initiale, c-à-d de souvenir des contraintes thermomécaniques qu'on leur a fait subir. Le secret de ce phénomène, mémoire de forme est basé sur une transformation structurale réversible, entre une phase mère (haute température) et une phase transitoire (basse température).

Généralement le coût des matériaux à mémoire de forme est très élevé, à cet effet, nous cherchons des nouveaux matériaux et alliages qui possèdent cette propriété de mémoire de forme, et qui peuvent être synthétisés, à moindre coût [19].

Ces alliages sont souvent construits à base de nickel-titane, avec différents éléments d'addition, comme le cuivre, le fer, le chrome ou bien l'aluminium.

Notre objectif est d'étudier l'effet Jahn-Teller dans quelques alliages d'Heusler. Dans ce but, nous avons employé la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode *FP-LAPW* [20] implémentée dans le code WIEN2k [21]. Notre choix est focalisé sur les alliages Full Heusler Ni_2MnGa , Ni_2CoGe et Rh_2FeAl , les alliages Half Heusler FeVGe et NiMnGa et encore les alliages Heusler quaternaire et quinaire $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1). La partie majeure dans ces travaux est consacré à la transition structurale entre les phases tétraogonales et cubiques liée à l'effet Jahn-Teller. Notre étude s'effectue aussi sur les propriétés élastiques, électroniques et magnétiques, pour mieux comprendre le changement associé à l'effet Jahn-Teller.

Notre travail se devise en trois chapitres principaux, après une introduction générale:

1) **Le premier chapitre** : nous avons présenté une généralité sur les alliages Heusler, en se basant sur la structure cristalline et la distorsion tétraogonale liée à l'effet Jahn-Teller.

2) **Le deuxième chapitre** : nous avons défini l'effet Jahn-Teller de façon générale, avec une étude détaillée de la distorsion tétraogonale d'un complexe octaédrique, à travers sa configuration électronique dans les différents cas possibles.

3) **Le troisième chapitre** : au début de ce chapitre, nous avons présenté brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger, et la méthode *FP-LAPW* implémentée dans le code WIEN2k, puis nous avons entamé la partie la plus importante, et qui représente nos résultats de calculs avec leurs interprétations, tel que les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler étudiés.

En fin, nous clôturons notre étude par une conclusion générale.

Chapitre I

Les alliages d'Heusler

I.1. Introduction

Il n'est pas nécessaire d'avoir des composés magnétiques à travers des éléments magnétiques constitutifs, ou même d'avoir des propriétés similaires à ceux-ci, c'est la prédiction de l'ingénieur et le chimiste allemand du XIXe siècle Fritz Heusler en 1903. Pour la première fois Heusler a trouvé que le matériau Cu_2MnAl est de nature ferromagnétique bien que ni Cu, ni Mn et Al ne soient magnétiques par eux-mêmes [1,2]. C'est la naissance d'une nouvelle classe de matériaux appelés sous le nom de composés Heusler et souvent d'alliages Heusler, relatif au propriétaire de cette découverte. L'alliage Heusler est un terme attribué à deux familles de matériaux ternaires qui sont classés suivant leur composition chimique : les composés demi-Heusler (connus sous le nom "Half-Heusler") avec une formule chimique XYZ et une stœchiométrie de type 1:1:1, et les composés Heusler complets (connus sous le nom "Full-Heusler") avec une formule chimique X_2YZ et une stœchiométrie de type 2:1:1. Ces matériaux forment un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les différentes combinaisons possibles des éléments du tableau périodique qui peuvent former ces matériaux sont illustrées dans la figure I.1 :

Composés Heusler X_2YZ

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

Fig. I.1: Répartition des éléments composants les alliages Heusler [22].

I.2. Classification des alliages d'Heusler

I.2.1. Les alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler (half-Heusler) ou bien semi-Heusler sont des composés ternaires qui ont une formule chimique de la forme XYZ, ils sont considérés comme des composés constitués de deux parties de caractère différent, une partie covalente et une autre ionique, les atomes X et Y ont des caractères cationiques différents, tandis que l'élément Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [23]. L'élément qui a une capacité supérieure de perdre un ou plusieurs électrons pour former un cation X^{X+} est placé généralement au début de la formule, il peut être un élément du groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. Tandis que l'élément qui a une capacité importante de gagner un ou plusieurs électrons pour former des anions X^{X-} est placé à la fin de la formule, c'est un élément du groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique. L'ordre des éléments dans la formule chimique dépendent essentiellement de leur degré d'électropositivité et d'électronégativité, ce qui est en accord avec la nomenclature l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA). Par exemple TiNiSn, MnNiSb, LaCuSn [24-27].

I.2.2. Les alliages Heusler

I.2.2.1. Les alliages ternaires

Les alliages Heusler (Full-Heusler) ou bien Heusler complet sont des composés ternaires avec la formule chimique générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique (figure I.1), dans des cas rares, l'élément Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux. Généralement, l'atome X qui existe en double se situe au début de la formule, tandis que l'atome Z du groupe III, IV ou V est placé à la fin, comme exemple le Co_2MnSi [28,29].

L'ordre de l'emplacement des éléments qui constituent le composé Heusler n'est pas fixe, parfois l'atome double serait moins électropositif donc suivant la règle élaboré par UIPAC, l'atome Y est celui qui doit se situer au début de la formule, ces composés ternaires sont appelés les alliages Heusler inverses, soit par exemple les éléments $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [30].

I.2.2.2. Les alliages quaternaires

Il existe une autre famille pour les alliages d'Heusler qui ont la formule générale X_2YZ , lorsque l'un des atomes X est remplacé par un autre atome, nous pouvons obtenir un alliage Heusler quaternaire de formule $XX'YZ$ où il y a quatre atomes de nature chimique différentes, dont les éléments X et X' sont situés dans les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4,3/4,3/4), respectivement, l'élément Y est placé sur les positions 4b (1/2, 1/2, 1/2) tandis que l'élément Z est placé sur les positions 4c (1/4, 1/4, 1/4). Cette structure est décrite par le prototype LiMgPdSn connu par la phase Y, dans cette structure, si le site de l'atome X' est vacant, on trouve la structure de type XYZ qui représente un demi-Heusler ternaire.

I.3. Structure cristalline

Les alliages demi-Heusler (XYZ) avec la stœchiométrie 1: 1: 1 cristallisent dans une structure cubique non centro symétrique avec le prototype MgAgAs (groupe d'espace N° 216 : $F\bar{4}3m$), connue sous la structure $C1_b$ qui peut être dérivée d'une combinaison de la structure tétraédrique de type zinc blend et la structure de type Rock-Salt (NaCl), elle est considérée aussi comme une structure tétraédrique de type ZnS avec le remplissage de tous les sites octaédriques du réseau (figure I.2).

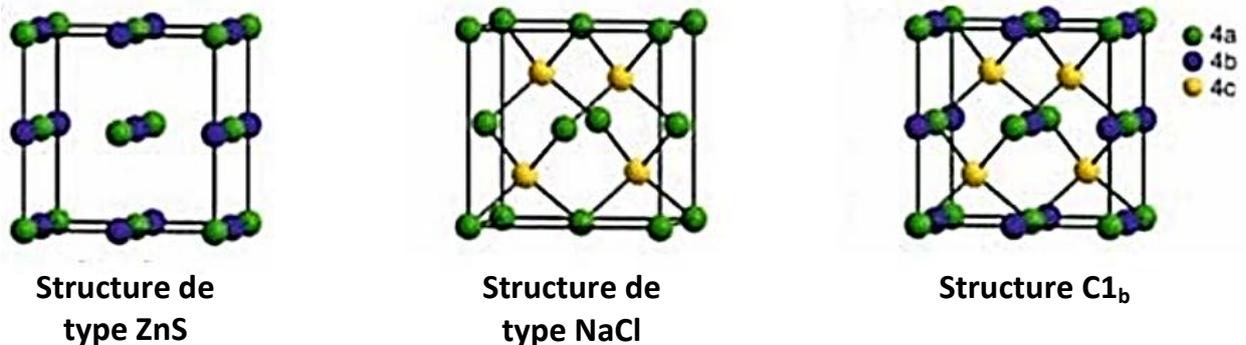


Fig. I.2: Représentation schématique de la structure $C1_b$.

La structure demi-Heusler XYZ peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), occupés par les éléments X, Y et Z respectivement [31], selon les positions de Wyckoff suivantes; 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). La position 4d (3/4,3/4,3/4) est vacante pour ce type de composés.

Dans cette structure il y a trois possibilités pour placer les éléments X, Y et Z, on peut alors associer trois arrangements atomiques de types différents comme présentés dans le tableau I.1, un exemple de l'alliage demi-Heusler TaIrSn dans ces trois arrangements est illustré dans la figure I.3.

	$4a (0,0,0)$	$4b (1/2,1/2,1/2)$	$4c (1/4,1/4,1/4)$
Type (I)	X	Y	Z
Type (II)	Z	X	Y
Type (III)	Y	Z	X

Tab. I.1: Les différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi- Heusler $C1_b$.

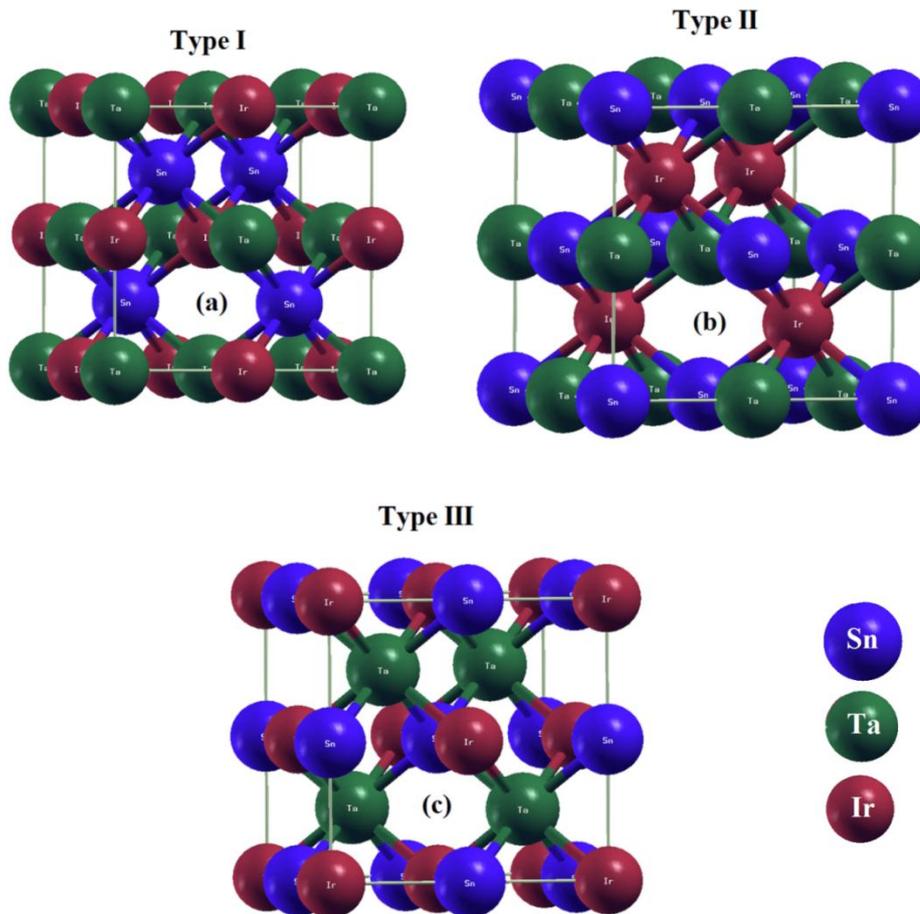


Fig. I.3: Les structures cristallines de l'alliage demi-Heusler TaIrSn avec le prototype MgAgAs dans les trois arrangements atomiques possibles, pour la structure de type $C1_b$ avec le groupe d'espace $F-43m$ (N° 216) [32].

La structure demi-Heusler $C1_b$ peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) et même les sites octaédriques 4b sont occupés, cette description éclaire l'interaction de liaison covalente entre deux éléments dans cet alliage, et définit les propriétés électroniques du matériau.

Les atomes des sites 4a et 4b forment un sous réseau de type Rock-Salt (NaCl) c'est-à-dire que leur interaction a un caractère ionique plus fort, dont l'ordre spécifique des atomes dépend de la nature chimique des éléments. Généralement, l'ordre atomique selon les deux types I et II est souvent utilisé (tableau I.1).

La structure $C1_b$ est décrite par un prototype MgAgAs (XYZ) (figure I.4), où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que X et Y forment une maille de type NaCl [33].

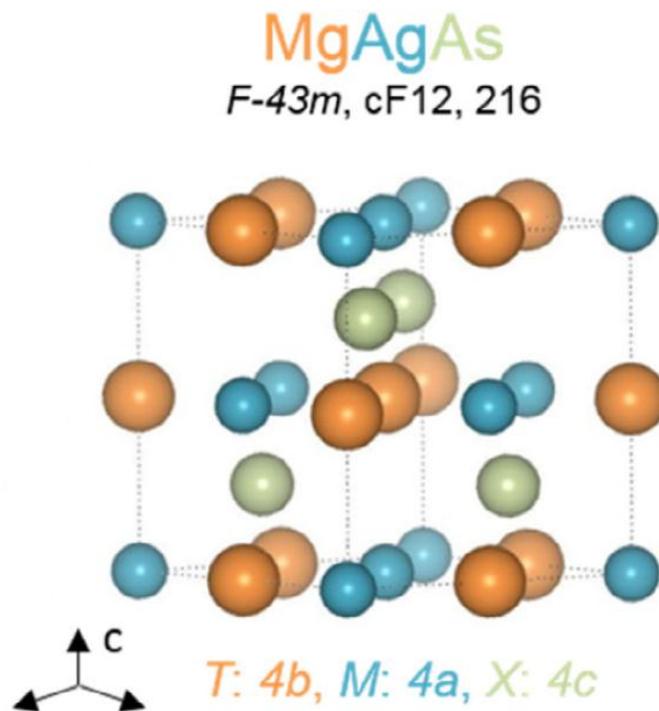


Fig I.4 : La structure $C1_b$ du prototype MgAgAs.

Par exemple dans le composé CCsSr , les atomes Cs et C forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Sr et C construisent une maille de type NaCl (figure I.5).

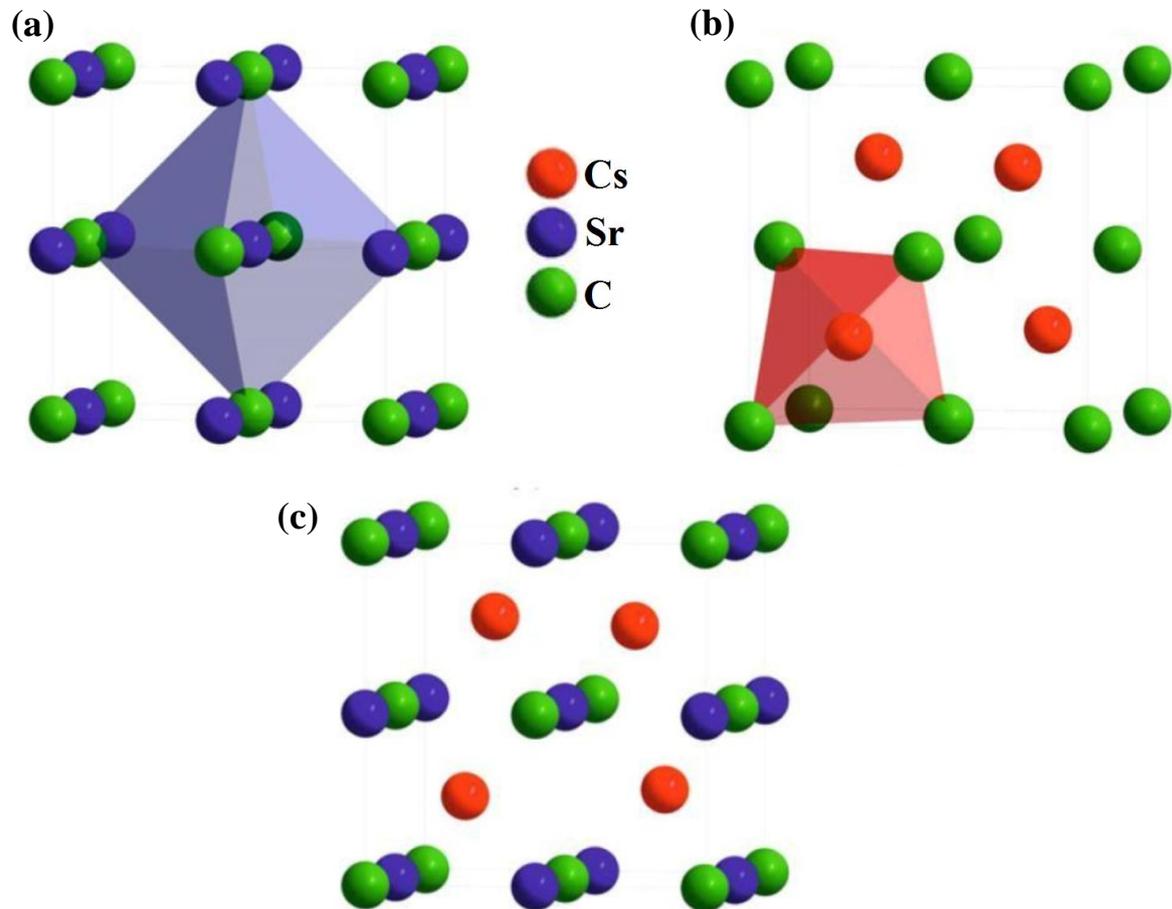


Fig I.5: la structure (a) Rock-Salt, (b) zinc blende et (c) leurs relations avec la structure demi-Heusler.

Le prototype MgAgAs qui décrit la structure C1_b ne présente pas tous les alliages demi-Heusler [34], le prototype attribué lui-même est une exception, MgCuSb est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des alliages demi-Heusler [33-35], où le Cu (Y) et le Sb (Z) anionique forment un sous réseau covalent de type ZnS, et le Mg (X) (électropositif) et Sb (Z) (électronégatif) forment le sous-réseau ionique de type NaCl, sachant que l'atome Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

Les deux arrangements atomiques préférés (types I et II) dépendent essentiellement de deux facteurs, le premier facteur est la différence de taille entre les atomes impliqués, et le deuxième est le type d'interactions interatomiques.

En chimie organique, il est bien connu que la formation d'une liaison covalente dépend généralement de la nature chimique des éléments, par exemple Mg, Ag ou Li, ont une tendance de former ce type de liaison et qui conduit à la formation d'une maille covalente de type ZnS, comme LiAlSi, LiMgSb et MgAgAs.

Dans l'exemple MgCuSb discuté ci-dessus, l'anion Sb est entouré par quatre cations Cu, l'atome Cu lui-même est entouré par quatre anions et quatre cations, et l'atome Mg est entouré par quatre cations. Souvent, on aura la même situation avec tous les composés demi-Heusler contenant deux métaux de transition.

Dans la littérature, il est noté que la majorité des composés demi-Heusler avec deux métaux de transition sont désignés par le prototype MgAgAs [34], qui est en fait inexact, comme exemple, le cas avec les alliages demi-Heusler YCrSb et YMnSb (figure I.6) qui ont une structure similaire à la structure de MgCuSb où les éléments Y et Z forment un sous-réseau covalent de type ZnS, alors que X et Z forment le sous-réseau ionique de type NaCl.

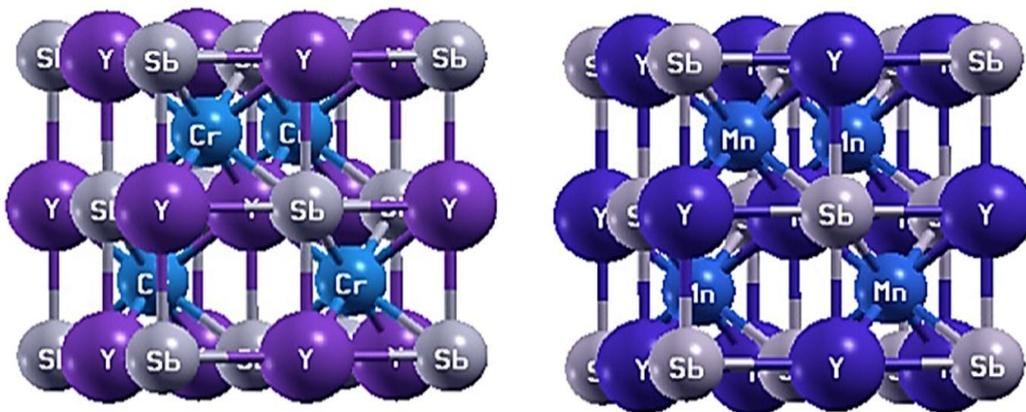


Fig. I.6: Structure cristalline des composés demi-Heusler YCrSb et YMnSb.

Les composés demi-Heusler peuvent également cristalliser dans d'autres structures cristallines, par exemple, REAuSn (RE : Rare-Earth) appartient à la structure cubique (type MgAgAs) lorsque RE est un élément de terre rare plus petit, tandis que la structure hexagonale (type LiGaGe) est favorable lorsqu'il contient un élément de terre rare plus grand. La structure LiGaGe est considérée comme une variante hexagonale du type de structure demi-Heusler XYZ, où les atomes X sont remplis dans une structure hexagonale de wurtzite

[36] (figure I.7). Dans une étude récente, Xie et *al.* [37] ont rapporté la transition de phase structurale du composé ternaire demi-Heusler CaAuBi de la phase cubique (type MgAgAs) à la phase hexagonale (type LiGaGe) par la méthode de diffraction des rayons X synchrotron à 18 GPa. Ils ont prédit que CaAuBi pourrait subir une autre transition de phase structurale vers une structure hexagonale de type ZrBeSi à une pression plus élevée, dans ce cas nous avons deux prototypes hexagonaux qui présente ce genre de matériaux demi-Heusler, le type LiGaGe ($P6_3mc$, N° 186) et le type ZrBeSi ($P6_3/mmc$, N° 194) comme le montrent les figures I.8: (b) et (c).

Les positions atomiques optimales obtenues suivant la référence [38] sont : Ca en $2a(0,0,0)$, Au et Bi sont situés en $2b(1/3,2/3,z)$ où $z = 0,3104(\text{Au})$ et $z = 0,6899(\text{Bi})$ pour la phase hexagonale (type LiGaGe), Ca- $2a(0,0,0)$, Au en $2c(1/3,2/3,1/4)$ et Bi en $2d(1/3,2/3,3/4)$ pour la phase hexagonale (type ZrBeSi).

Il est bien clair sur les figures: I.8 (b) et I.8 (c) qu'il y a très peu de différence entre les deux structures hexagonales.

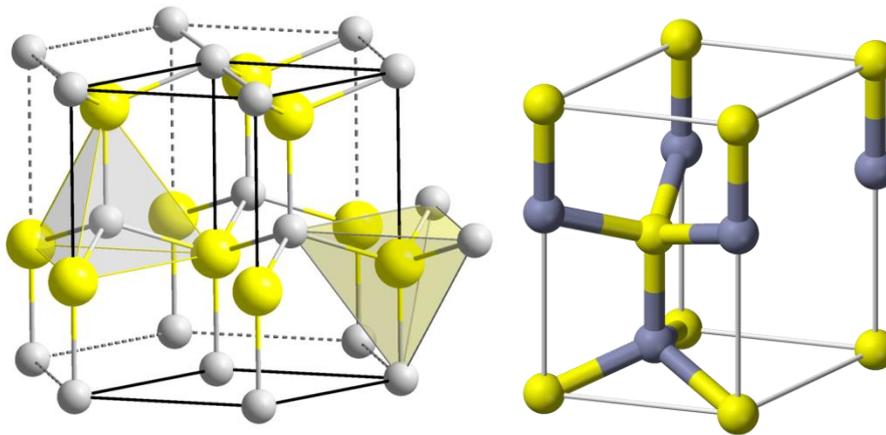


Fig. I.7 : La structure cristalline et la maille primitive de Wurtzite.

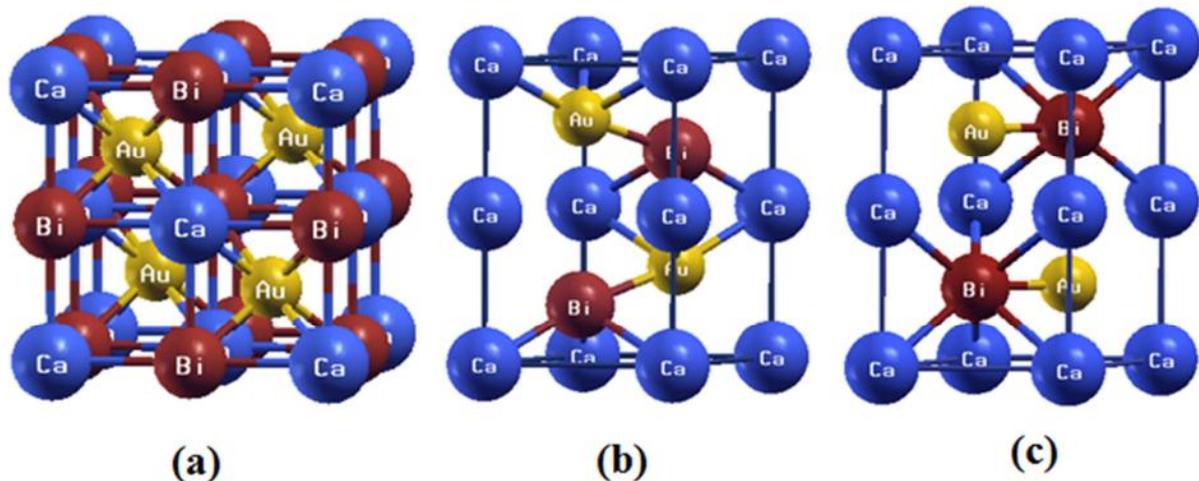


Fig. I.8: la structure cristalline du composé demi-Heusler CaAuBi en phase (a) cubique (type MgAgAs), (b) hexagonale (type LiGaGe) et (c) hexagonale (type ZrBeSi).

Les alliages Heusler connue souvent sous full-Heusler dont la formule générale est X_2YZ et d'une stœchiométrie de 2:1:1 cristallisent dans la phase cubique avec le groupe d'espace cubique $Fm-3m$ (N° 225) sous le prototype Cu_2MnAl noté $L2_1$ [1,2,14-16]. Les atomes X occupent la position de wyckoff 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), tandis que les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement.

Semblable aux demi-Heusler composés de trois sous-réseaux cubiques interpénétrés, la structure $L2_1$ contient de quatre sous-réseaux CFC interpénétrés dont les origines sont décalées le long de la diagonale par un vecteur de ($1/4, 1/4, 1/4$), où deux parmi eux sont occupés par l'atome X, les atomes Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) forment une structure de type Rock-Salt, en raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont des coordonnées octaédriques, tandis que tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut également être comme un sous-réseau de type zinc-blende, constitué d'un élément X et d'un élément Z, le second X occupe les sites tétraédriques restants, et Y est situé dans les sites octaédriques, ces relations sont illustrées dans la figure I.9.

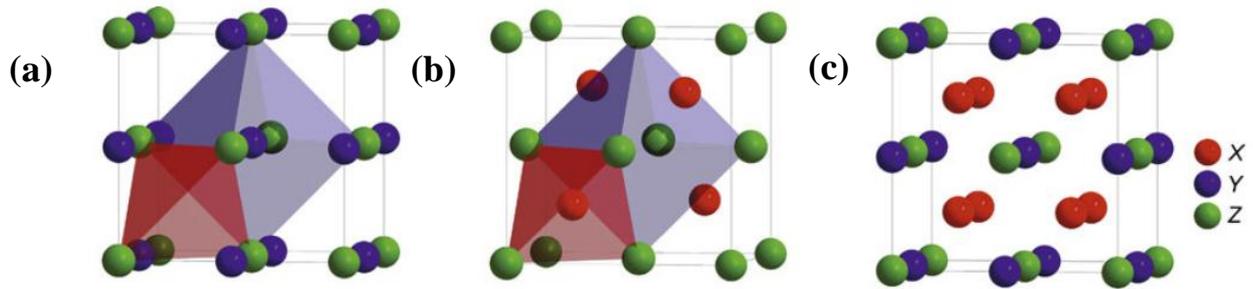


Fig. I.9: Structure de type (a) rock-salt, (b) zinc-blende et (c) Cu₂MnAl (L₂₁).

Dans la littérature, les alliages Heusler sont souvent décrits par une superstructure de type CsCl. La combinaison des deux réseaux CFC de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent alternativement les centres du réseau cubique simple, ce qui donne la superstructure de type CsCl. Cela peut être illustré si on fait déplacer les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule Fm-3m, dans ce cas on peut dire que la combinaison de deux alliages binaires d'une structure CsCl forme un composé Heusler (full-Heusler) [39]. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure CsCl, sont présentées dans la figure I.10.

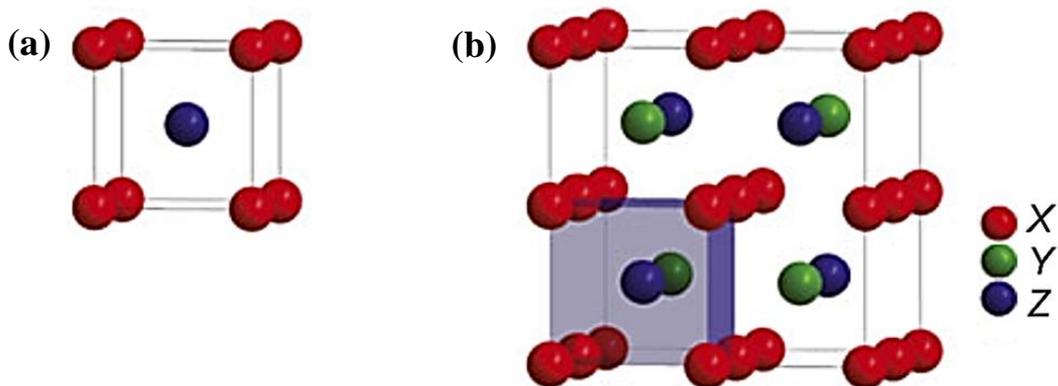


Fig. I.10 : (a) La structure CsCl et (b) la structure Heusler L₂₁ décalée de $1/4$ par rapport à la diagonale de la cellule pour rendre la superstructure de CsCl visible.

En plus de la structure décrite ci-dessus, une structure Heusler inverse différente est observée, on obtient cette structure si le numéro atomique de Y est supérieur à celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$, Y est plus électronégatif que l'atome X), cependant, il peut également apparaître dans des composés avec des métaux de transition de différentes périodes [40].

Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X et parfois XA, avec le prototype CuHg_2Ti , cette dernière se cristallise dans la maille cubique avec le groupe d'espace $F-43m$ (N° 216) [41].

Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y, par conséquent, X et Z forment une structure NaCl avec une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et Y restants remplissent les sites tétraédriques avec une symétrie quadruple. Elle reste toujours décrite par quatre sous-réseaux CFC interpénétrés, cependant les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple, mais ils sont placés dans les positions de Wyckoff 4a (0, 0, 0) et 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), tandis que les atomes Y et Z sont situés dans les positions 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4c ($1/4, 1/4, 1/4$), respectivement [23].

Il est possible de distinguer la différence de ces composés avec les composés Heusler réguliers en exprimant la formule sous la forme $(XY)XZ$, souvent pour les matériaux à base de Mn avec $Z(Y) > Z(\text{Mn})$. Un exemple bien étudié est le composé Mn_2CoSn ou $(\text{MnCo})\text{MnSn}$ [42, 43], où $Z(\text{Co}) = 27 > Z(\text{Mn}) = 25$, ce matériau est favorisé pour cristalliser dans la structure Heusler inverse (X), si l'atome du cobalt est substitué par d'autre atome qui possède un $Z < Z(\text{Mn})$ comme le chrome $Z(\text{Cr}) = 24$, alors la structure Heusler régulière ou normale est favorisée. On peut résumer ça dans la figure I.11.

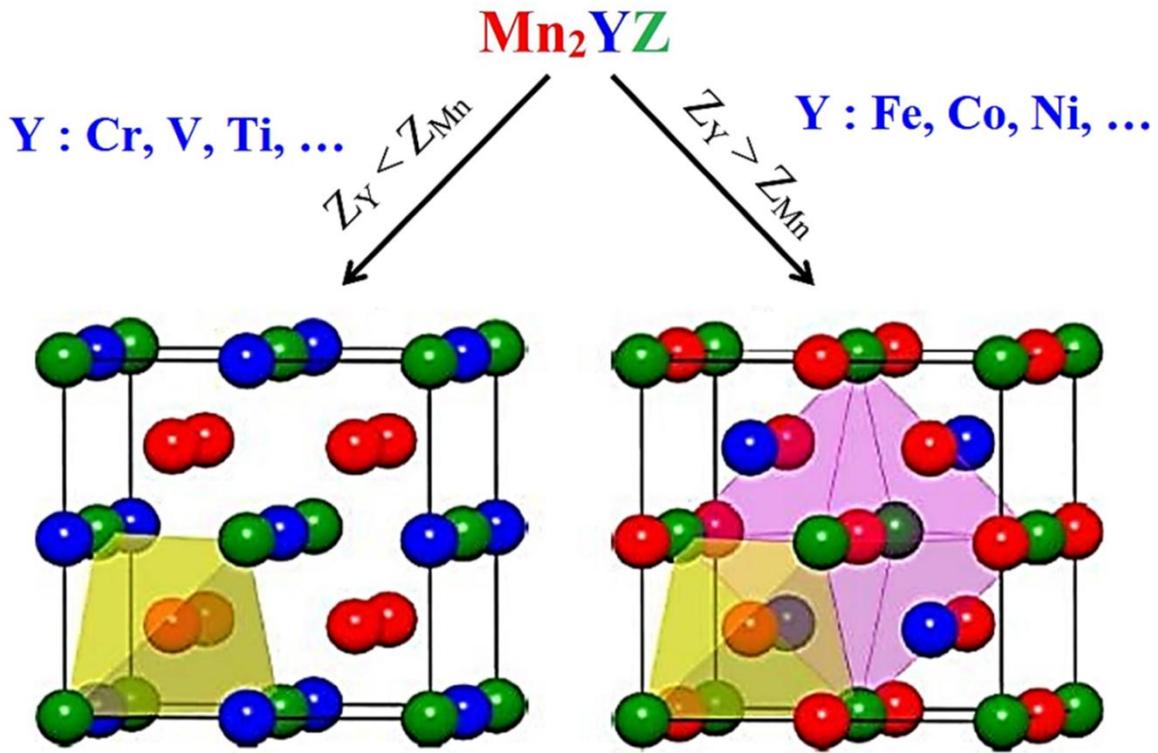


Fig. I.11 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn dépendant de la position de l'élément Y.

Semblable avec la structure Heusler inverse, lorsque les deux éléments X₁ et X₂ ont des natures différentes, on obtient alors des composés Heusler quaternaires (figure I.12).

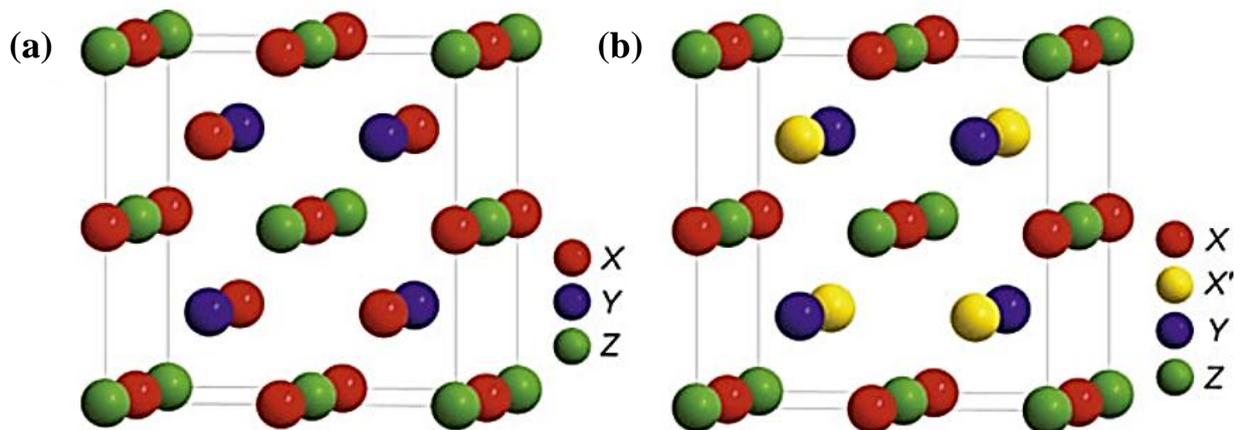


Fig. I.12: (a) Structure Heusler inverse de type CuHg₂Ti et (b) structure quaternaire de type LiMgPdSn.

Les alliages Heusler quaternaire de formule $XX'YZ$ sont des composés intermétalliques avec la stœchiométrie 1 : 1 : 1 : 1 où il y a quatre atomes de nature chimique différentes, sachant que X, X' et Y sont des éléments de métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V. Les éléments X et X' sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, l'élément Y est placé sur les positions 4b tandis que l'élément Z est placé sur les positions 4c. Ces composés se cristallisent avec une structure cubique de type LiMgPdSn notée type Y avec le groupe d'espace F-43m (N° 216) [44,45], figure I.12.b.

On peut associer trois arrangements atomiques non équivalents à cette structure (Y), le tableau I.2 présente ces différentes possibilités, un exemple pour les alliages Heusler quaternaires FeRuCrP et FeRhCrP dans ces trois arrangements est illustré dans la figure I.13.

Structure	4a	4b	4c	4d
Type I	X	Y	X'	Z
Type II	X'	Y	X	Z
Type III	X	X'	Y	Z

Tab. I.2: Les différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure Heusler quaternaire Y.

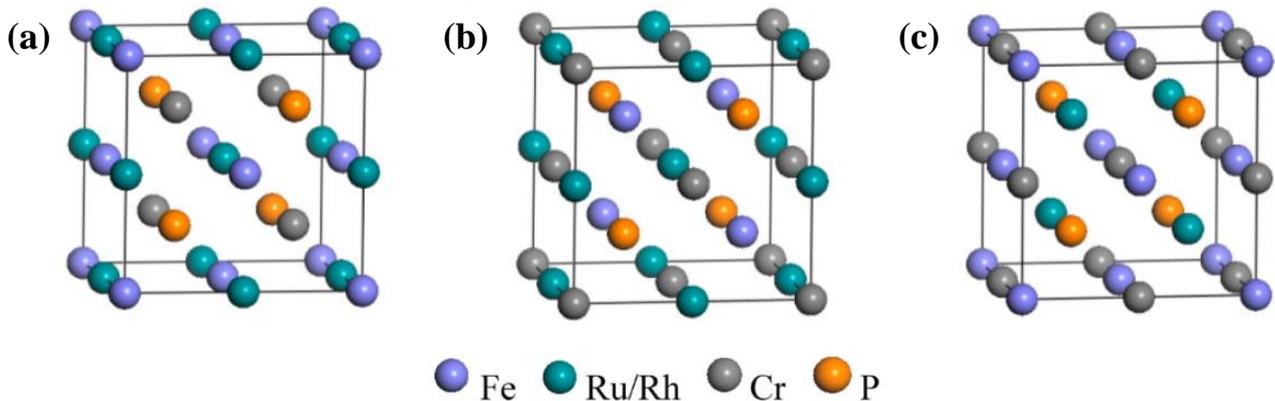


Fig. I.13: Les trois structures non équivalentes possibles des alliages Heusler quaternaire FeRuCrP et FeRhCrP de type LiMgPdSn (Y) [46].

I.4. La distorsion tétragonale et l'effet Jahn-Teller dans les alliages Heusler

En plus des structures cubiques bien connues pour les composés Heusler, les composés à distorsion tétragonale ont récemment suscité un grand intérêt scientifique dans le domaine de la spintronique, en particulier pour les applications de couple de spin (spin-torque) [47, 48]. Cette distorsion structurale concerne (dans la majorité des cas) les composés magnétiques. Une distorsion tétragonale est observée pour les composés $Mn_{3-x}Ga$. Dans cette structure, les atomes de Mn occupent deux sites de réseau différent, l'un avec une structure tétragonale et l'autre avec une coordination octaédrique (figure I.11).

Les recherches théoriques de Kübler ont montré que l'atome de Mn sur le site octaédrique est dans un état d'oxydation de +3 (Mn^{3+} , d^4) [49]. Selon la théorie du champ cristallin, la configuration électronique d'un seul ion d^4 à haut spin dans un environnement octaédrique est présentée dans la figure I.14, sachant que le niveau des orbitales t_{2g} est d'énergie inférieure au niveau des orbitales e_g , les orbitales triples dégénérées t_{2g} et l'une des orbitales doubles dégénérées e_g , sont occupées par un seul électron (complexe à haut spin).

En fait, cette configuration électronique n'est pas favorisée énergétiquement, et l'énergie peut être gagnée par une distorsion de l'octaèdre, un allongement et une compression sont possibles, figures : I.14 (b) et (c).

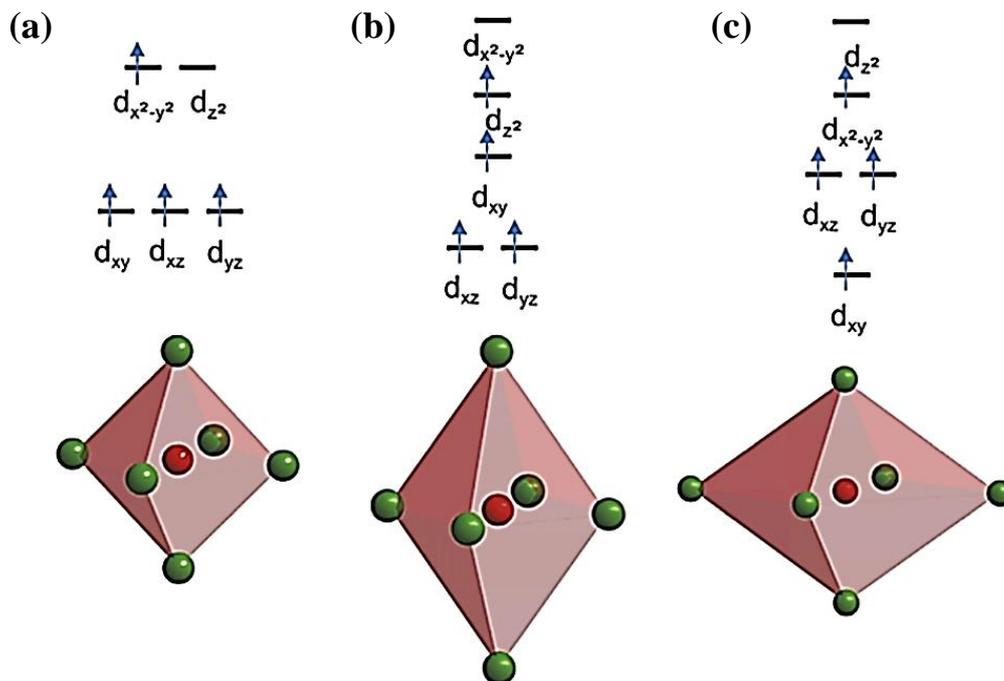


Fig. I.14: La configuration électronique d'un seul ion d^4 à haut spin dans un environnement octaédrique (a) octaèdre non déformé, (b) octaèdre allongé, (c) octaèdre comprimé.

Les deux distorsions de l'octaèdre provoquent un lever de dégénérescence, ce qui diminue les niveaux d'énergie des orbitales occupées t_{2g} et e_g , ce phénomène est souvent appelé distorsion de Jahn-Teller. Dans le cas des composés $Mn_{3-x}Ga$, la maille unitaire cubique subit un allongement le long de l'axe c , comme le montre la figure I.15 (a) [50, 51]. Par conséquent, la symétrie du cristal change du groupe d'espace cubique $F-43m$ (N° 216) au groupe d'espace tétragonal $I-4m2$, (N° 119), les figures I.15 (b) et (c) illustrent la relation entre la cellule unitaire cubique et tétragonale, il est bien clair que la cellule unitaire tétragonale peut être placée dans la cellule cubique, le rapport c/a dépend de la nature chimique des constituants de l'alliage. Dans cette structure tétragonale, les atomes de Mn sont situés aux sites de Wyckoff $2b$ (0, 0, 1/2) et $4d$ (0, 1/2, 1/4), tandis que l'atome Ga occupe le site $2a$ (0, 0, 0). La structure tétragonale résultante avec le prototype Al_3Ti est représentée sur la figure I.15.

Semblable à la structure Heusler qui possède deux types de structure (régulière et inverse), il y a aussi deux types de structures différentes pour la cellule tétragonale (figure I.15), dans ce cas on peut considérer que la structure comme une cellule tétragonale inverse (figure I.15 (b)) dérivée de la structure de type $CuHg_2Ti$, et la 2^{ème} comme une cellule tétragonale régulière (figure I.15 (a)) dérivée de la structure de type Cu_2MnAl , où la symétrie de cette structure tétragonale régulière est de $I4/mmm$ (groupe d'espace N° 139) souvent désignée par $(D0_{22})$ [18]. Dans cette structure, les atomes X occupent la position de Wyckoff $4d$ (0, 1/2, 1/4), les atomes Y et Z sont situés à $2b$ (0, 0, 1/2) et $2a$ (0, 0, 0), respectivement.

Puisque la structure d'un alliage demi-Heusler est un cas exceptionnel de la structure inverse où la position $4d$ (3/4, 3/4, 3/4) est vacante ($C1_b$), elle peut subir une distorsion avec le groupe d'espace tétragonal $I-4m2$ (N° 119).

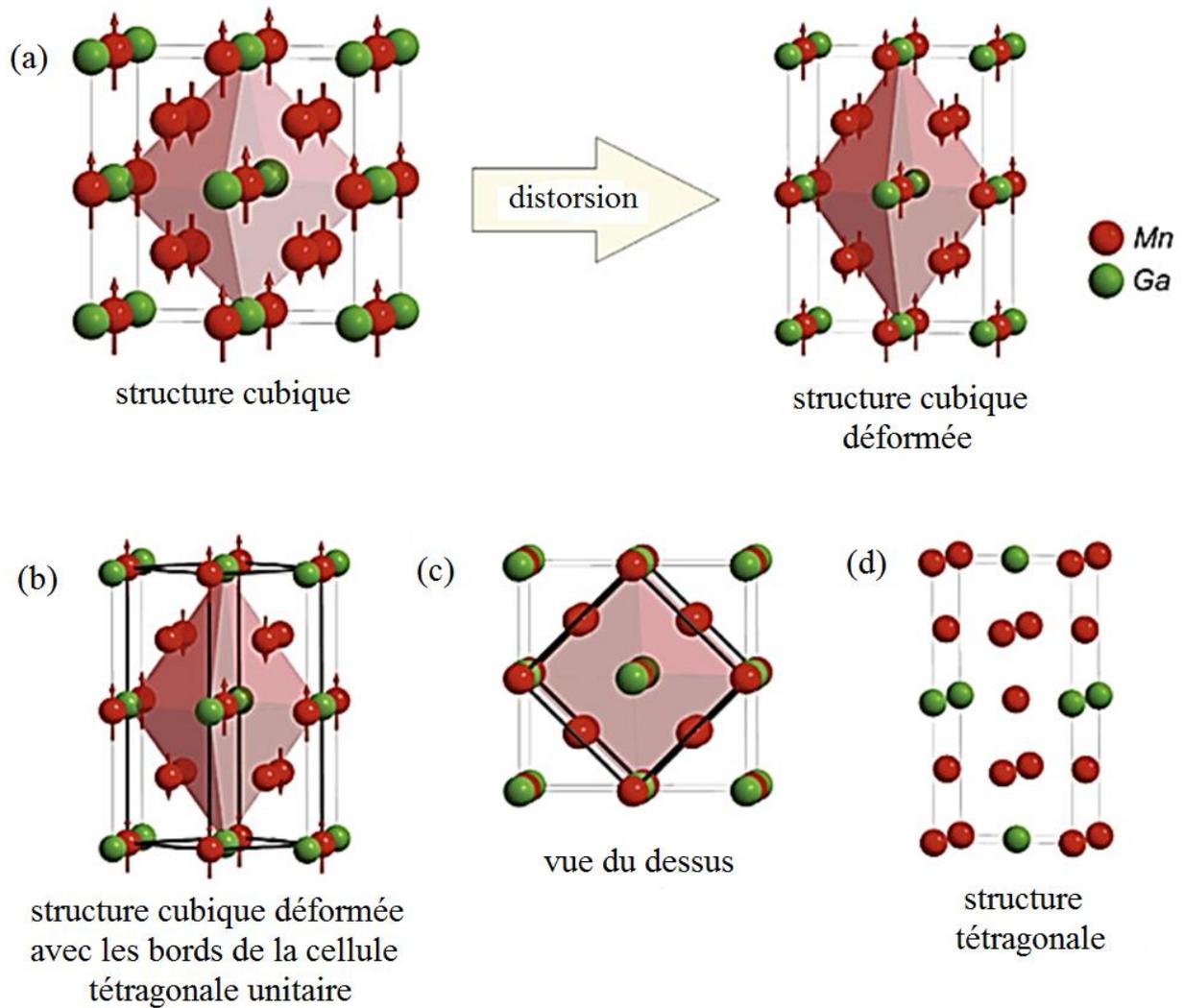


Fig. I.15: Relation entre la structure cubique inverse et sa distorsion tétragonale de l'alliage Mn_3Ga , (a) transition de la structure cubique vers une structure tétragonale avec allongement le long de l'axe c , (b) la structure cubique déformée avec les bords de la cellule tétragonale unitaire, (c) vue de dessus de la rotation de 45° entre la structure unitaire cubique et tétragonale, (d) la structure unitaire tétragonale avec le groupe d'espace $I-4m2$, (N° 119).

Les atomes de Mn sont couplés ferrimagnétiquement comme indiqué par les flèches

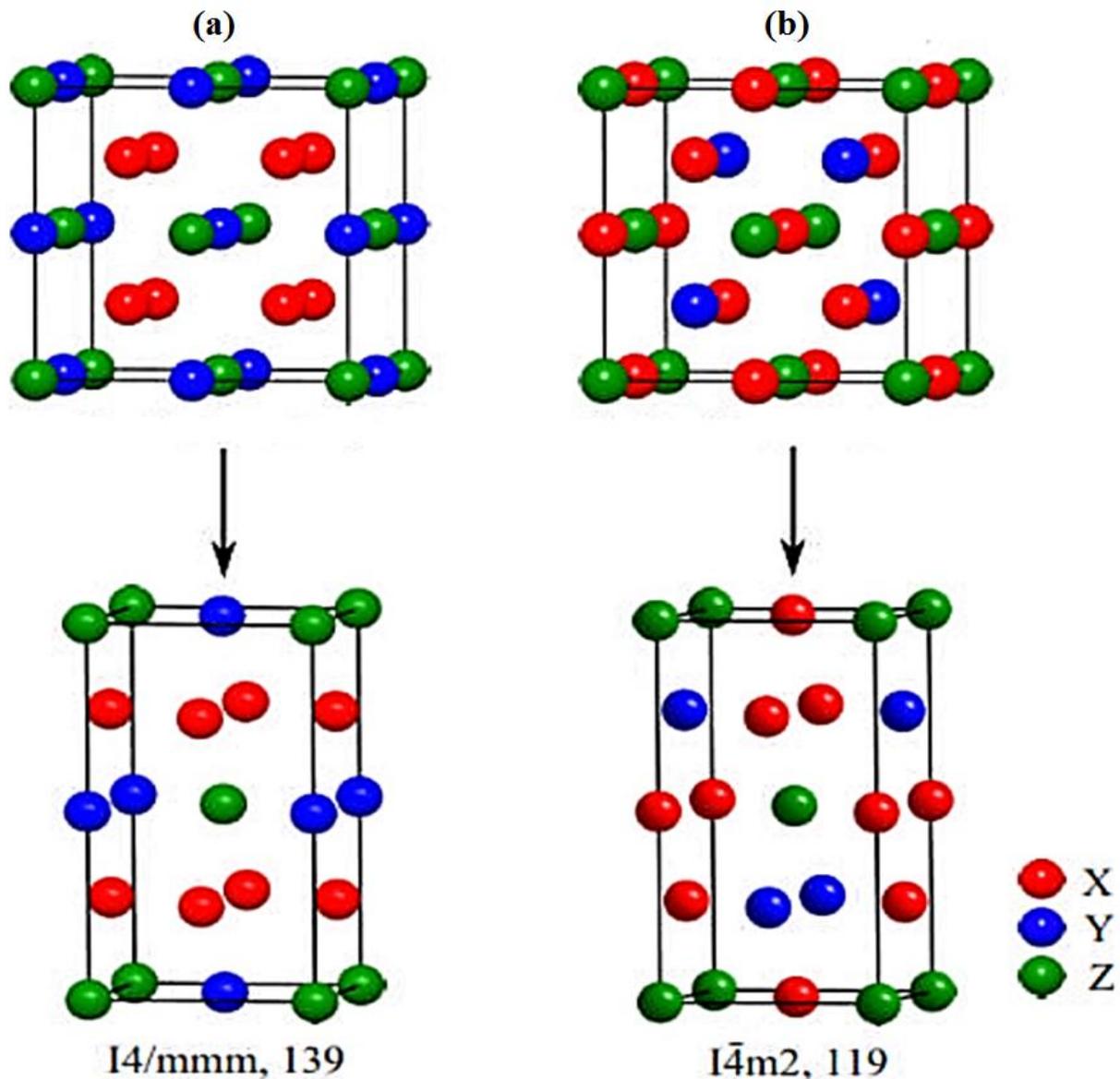


Fig. I.16: Structure Heusler (a) régulière ($L2_1$, groupe d'espace $Fm-3m$, N° 225) et (b) inverse (X, groupe d'espace $F-43m$, N° 216) et leurs distorsions tétraogonales.

I.5. Les nouveaux alliages d'Heusler d^0

Les alliages Heusler (X_2YZ ou XYZ) sans métaux de transitions, sont désignés par d^0 Heusler, ils peuvent être des composés paramagnétiques ou ferromagnétiques, métalliques ou demi-métalliques. Récemment, cette série de composés était parmi les sujets de recherches très actifs [3,22], ils sont plus adaptés aux applications et systèmes spintroniques [52-56]. Dans la plus part des cas, cette classe de matériaux est fortement ferromagnétique bien qu'elle est composée des éléments non magnétiques [31,57,58], par rapport à ceux prédits par Groot et *al.* en 1983 [25]. Ces types de matériaux sont plus significatifs, avec l'avantage d'être économes en énergie pour les applications, en raison de leur faible moment magnétique de

spin [59-68], et par conséquent, ils créent de petits champs magnétiques externes, qui conduisent à des pertes d'énergie minimales dans les appareils. De plus, ils ont souvent de grandes bandes interdites avec de larges gaps HM (Half Metallic) et conservent donc le caractère HM sous des pressions relativement élevées. Les résultats des alliages d^0 Heusler suggèrent également T_C bien supérieur à la température ambiante [66], sachant que des valeurs élevées de T_C sont très importantes pour les dispositifs spintroniques, puisqu'elle stabilise la demi-métallicité du matériau par une petite réduction de la polarisation de spin à température ambiante. Récemment, plusieurs études ont également démontré la présence de la demi-métallicité dans des composés sans orbitales atomiques d partiellement remplies, telles que les carbures alcalino-terreux et les composés binaires de nitrure [69-72]. Initialement, la propriété HM a été confirmée dans les alliages demi Heusler GeKCa et SnKCa par Chen et *al.* [59]. En utilisant des calculs basés sur les méthodes du premier principe, les alliages d'Heusler X_2YZ d^0 demi-métalliques, tels que N_2BaX ($X = Rb, Cs, Ca$ et Sr) [73], $RbCaX_2$ ($X = C, N$ et O) [74], $CsMgS_2$ [75] et $LiCsN_2$ [76] ont été étudiés théoriquement. De même, les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$ tels que $KCaCBr$ et $KCaCI$ [77], $KCaCF$ et $KCaCCI$ [78], et $CsXNO$ ($X = Mg, Ca$ et Sr) [79] ont été étudiés. Plusieurs alliages demi-Heusler XYZ , tels que $XNaCa$ ($X = C$ et Si) [80], $XKCa$ ($X = Ge$ et Sn) [59], $RbSrZ$ ($Z = C, Si$ et Ge) [62], $XCaC$ ($X = Li$ et Na) [81], $XCaZ$ ($X = Li$ et Na ; $Z = B$ et C) [82], $XCsbA$ ($X = C, Si$ et Ge) [59], $XKMg$ ($X = Ge$ et Sn) [83], et $XRbCs$ ($X = N, P$ et As) [61], ont montré un caractère magnétique HM qui découle des orbitales atomiques p .

I.6. Conclusion

Les alliages Heusler présentent un domaine de recherche très vaste, depuis la synthétisation du premier matériau Cu_2MnAl en 1903, ils sont classés suivant leur composition chimique en: Heusler complet (Full-Heusler) avec une formule chimique X_2YZ , où X et Y sont généralement des métaux de transitions et Z un élément de la colonne 3 ou 4 ou parfois 5, lorsque l'un des atomes X est remplacé par d'autre atome, nous pouvons obtenir un alliage Heusler quaternaire de formule $XX'YZ$ avec quatre atomes de natures chimiques différentes. Si la position de X' est vacante, on trouve la structure de type XYZ de l'alliage demi Heusler.

Les alliages Heusler se cristallisent généralement dans la structure cubique, avec deux possibilités, la phase $L2_1$ et la phase inverse (X). La structure cubique peut subir une distorsion tétragonale sous l'effet Jahn-Teller, on distingue deux cas: une structure avec le groupe d'espace $N^\circ 139$ issue de la phase régulière, et une autre structure avec le groupe d'espace $N^\circ 119$ issue de la phase inverse.

Chapitre II

*L'effet
Jahn-Teller*

II.1. Introduction

L'effet Jahn-Teller explique pourquoi certains complexes à 6 coordonnées subissent une distorsion pour assumer une géométrie octaédrique (tétraгонаle) déformée. "Il s'agit d'une distorsion géométrique d'un système moléculaire non linéaire qui réduit sa symétrie et son énergie". Cette distorsion est généralement observée parmi les complexes octaédriques où les deux liaisons axiales peuvent être plus courtes ou plus longues que celles des liaisons équatoriales. Cet effet peut être également observé dans autres géométries telles que les composés tétraédriques, il dépend même de l'état électronique du système.

En 1937, Hermann Jahn et Edward Teller ont postulé un théorème indiquant que "la stabilité et la dégénérescence ne sont possibles simultanément que si la molécule est linéaire", en ce qui concerne son état électronique [84]. Cela conduit à une rupture de dégénérescence qui stabilise la molécule et par conséquent, réduit sa symétrie. Depuis 1937, le théorème a été révisé, ce que House-croft et Sharpe ont formulé avec éloquence comme suit : "tout système moléculaire non linéaire dans un état électronique dégénéré sera instable et subira une distorsion pour former un système de symétrie inférieure et d'énergie inférieure, ce qui lève la dégénérescence" [85]. Ceci est le plus souvent observé avec les complexes octaédriques de métaux de transition, mais il peut également être observé dans les composés tétraédriques.

II.2. Levée de la dégénérescence en symétrie octaédrique (O_h)

On sait bien que l'orbitale atomique d est cinq fois dégénérée (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$), qui ne se différencient que par leur nombre quantique magnétique m , et pour un complexe octaédrique donné, ces cinq orbitales atomiques d sont divisées en deux niveaux dégénérés lors de la construction d'un diagramme orbital moléculaire, l'un appelé t_{2g} et contient les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , et l'autre e_g et contient les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 . Les niveaux t_{2g} et e_g sont empruntées et démontrées formellement par la théorie des groupes et ça se comprend intuitivement en considérant la forme des orbitales d .

Le niveau des orbitales t_{2g} a une énergie inférieure au niveau des orbitales e_g , car conformément à l'hypothèse électrostatique, l'interaction, suivant les axes entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$ ou d_z^2 , et les doublets d'électrons représentant les ligands, est répulsive, ce qui n'est pas le cas pour les trois autres orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} .

Le diagramme d'énergie des niveaux d de l'ion métallique (du complexe puisque dans cette théorie seuls ces niveaux sont considérés) est donc réduit au niveau triplement dégénéré t_{2g} (niveau inférieur) et au niveau doublement dégénéré e_g (niveau supérieur).

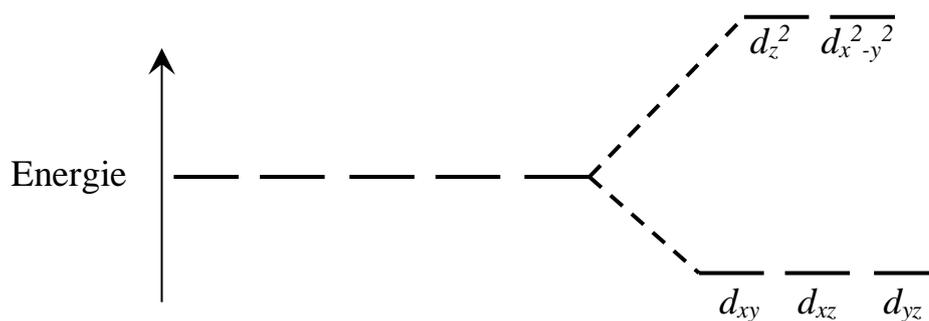


Fig. II.1: Levée de dégénérescence en symétrie octaédrique.

Lorsqu'une molécule possède un état fondamental électronique dégénéré, elle se déforme pour lever la dégénérescence et forme un système à plus faible énergie (et par conséquent, à plus faible symétrie), cet effet suivant le postulat de Hermann Jahn et Edward Teller est appelé l'effet Jahn-Teller. Dans ce cas il y a deux possibilités de déformation du complexe octaédrique, soit il allongera ou comprimera les liaisons du ligand z (figure II.2).

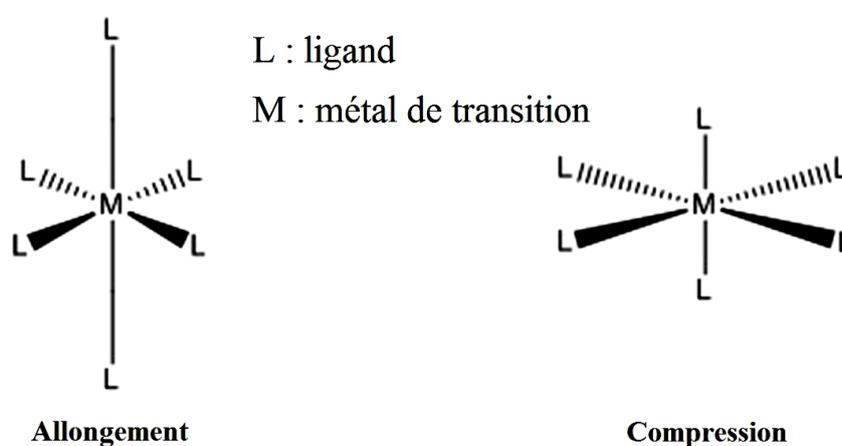


Fig. II.2: Distorsions de Jahn-Teller pour un complexe octaédrique.

II.2.1. Allongement (distorsion Z - Out)

Les distorsions d'allongement de Jahn-Teller se produisent lorsque la dégénérescence est diminuée par la stabilisation (baisse d'énergie) des orbitales d avec une composante z , tandis que les orbitales sans composante z sont déstabilisées (plus d'énergie), figure II.3.

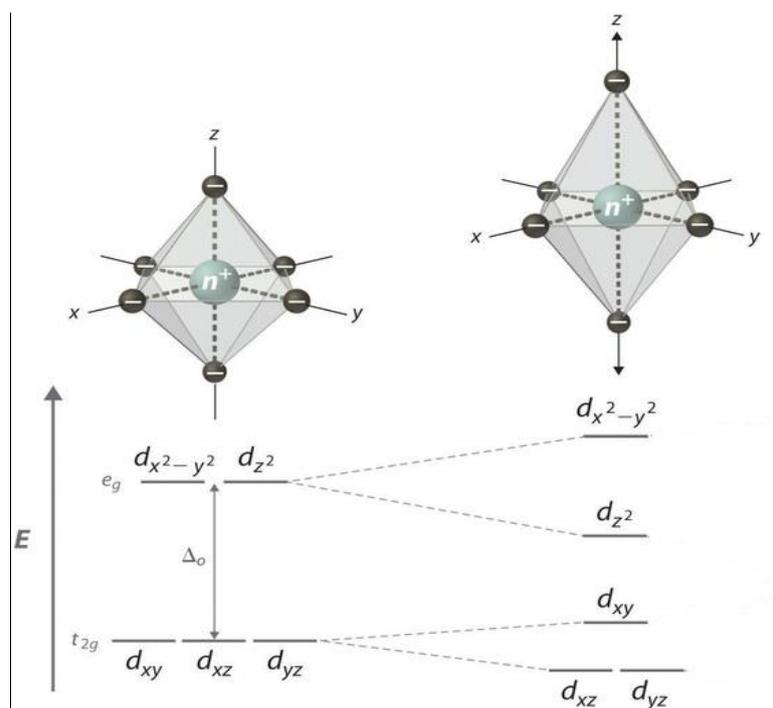


Fig. II.3: Illustration de la distorsion tétragonale (allongement) pour un complexe octaédrique.

Cela est dû au fait que les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ ont un plus grand chevauchement avec les orbitales du ligand, ce qui fait que les orbitales ont une énergie plus élevée. Étant donné que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est anti-liante, on s'attend à ce qu'elle augmente en énergie en raison de l'allongement. L'orbitale d_{xy} est toujours non liante, mais elle est déstabilisée en raison des interactions.

Les allongements de Jahn-Teller sont bien documentés pour les composés octaédriques de cuivre (II). Un exemple classique est celui du fluorure de cuivre (II), figure II.4.

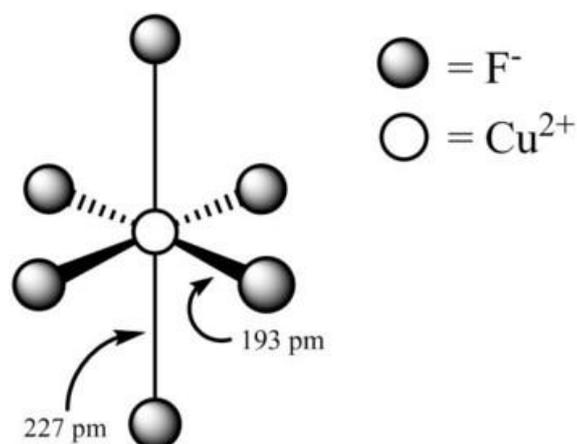


Fig. II.4: Structure octaédrique du fluorure de cuivre (II) [86].

Notez que les deux liaisons axiales sont toutes deux allongées et que les quatre liaisons équatoriales plus courtes ont la même longueur l'une que l'autre. Selon le théorème, la

dégénérescence orbitale est éliminée par distorsion, rendant la molécule plus stable sur la base du modèle présenté dans la figure II.3.

II.2.2. Compression (distorsion Z-In)

Les distorsions de compression Jahn-Teller se produisent lorsque la dégénérescence est diminuée par la stabilisation (abaissement de l'énergie) des orbitales d sans composante z , tandis que les orbitales avec une composante z sont déstabilisées (plus d'énergie) comme le montre la figure II.5:

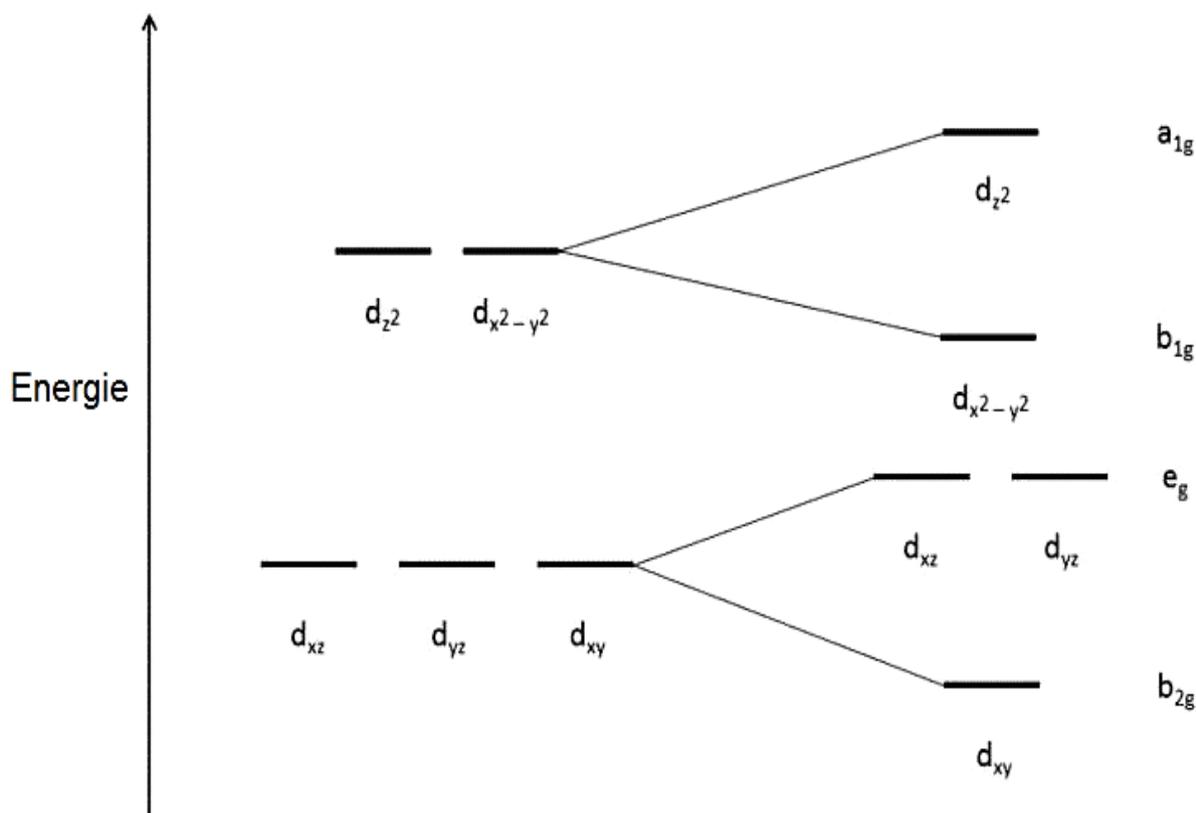


Fig. II.5: Illustration de la distorsion tétragonale (compression) pour un complexe octaédrique.

Cela est dû au fait que les orbitales d du composant z ont un plus grand chevauchement avec les orbitales du ligand, ce qui fait que les orbitales ont une énergie plus élevée. Étant donné que l'orbite d_z^2 est anti-liante, on s'attend à ce qu'elle augmente en énergie en raison de la compression. Les orbitales d_{xz} et d_{yz} sont toujours non liées, mais elles sont déstabilisées en raison des interactions.

II.3. Configurations électroniques et distorsions Jahn-Teller

Pour que les effets Jahn-Teller se produisent dans les métaux de transition, il doit y avoir une dégénérescence dans les orbitales t_{2g} ou e_g . Les états électroniques des complexes octaédriques sont classés en spin bas (low spin) ou spin haut (high spin). Le spin du système est dicté par l'environnement chimique. Cela inclut les caractéristiques du centre métallique et les types de ligands.

II.3.1. Champ fort / champ faible (spin bas / spin haut)

La répartition des électrons d de l'ion métallique dans les niveaux des orbitales répond au principe de Pauli [87,88] et à la règle de Hund [89,90]. Dans l'état fondamental, les électrons sont répartis dans l'orbitale la plus basse avec leur multiplicité de spin la plus grande (Règle de Hund). Dans les cas d^1 , d^2 , d^3 , d^8 et d^9 , le principe de Pauli et la règle de Hund sont simples à respecter, comme le cas de l'ion d^1 illustré dans le diagramme d'énergie suivant :

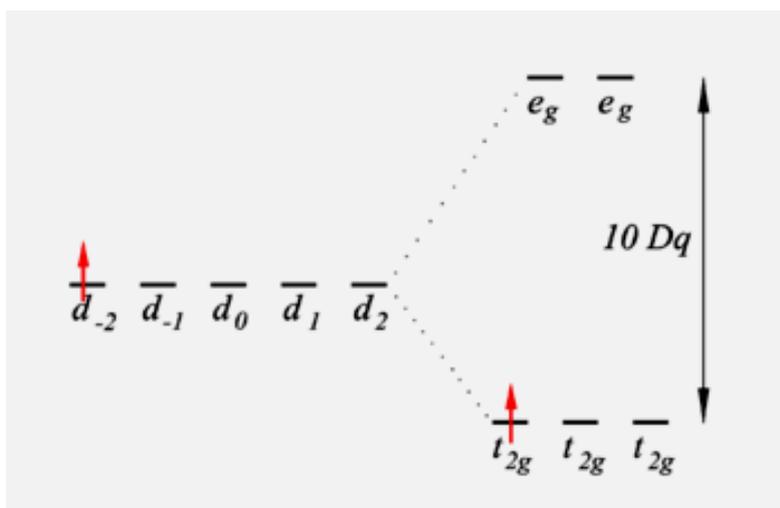


Fig. II.6: Configuration électronique d'un complexe octaédrique d^1 .

L'écart entre les niveaux t_{2g} et e_g est le paramètre du champ cristallin, il est noté $10Dq$ ou Δ_o (o : octaédrique) suivant les auteurs.

D'autre part, dans les cas d^4 à d^7 , deux situations peuvent intervenir. Prenons l'exemple du cas d^5 qui peut être $(t_{2g})^5$ ou $(t_{2g})^3(e_g)^2$, les énergies de ces deux configurations électroniques se comparent en considérant de façon simplifiée (c'est propre à la théorie du champ cristallin) [91] que dans la configuration $(t_{2g})^5$, l'énergie est 5 fois celle du niveau augmentée de deux fois l'énergie d'appariement, notée P . Celle-ci est due à la présence de deux électrons dans la même orbitale, et cela dans deux orbitales. En revanche, l'énergie de l'autre configuration, $(t_{2g})^3(e_g)^2$, ne présente pas cette énergie d'appariement, mais elle est augmentée de deux fois la

différence d'énergie Δ_o . Ces deux cas sont appelés champ fort ou spin faible (quand $\Delta_o > P$) et champ faible ou spin fort (quand $\Delta_o < P$). L'appellation champ fort considère la valeur de Δ_o alors que l'appellation spin faible considère le spin total de la configuration. Les diagrammes d'énergies dans les cas champ fort et champ faible sont présentés dans la figure II.7.

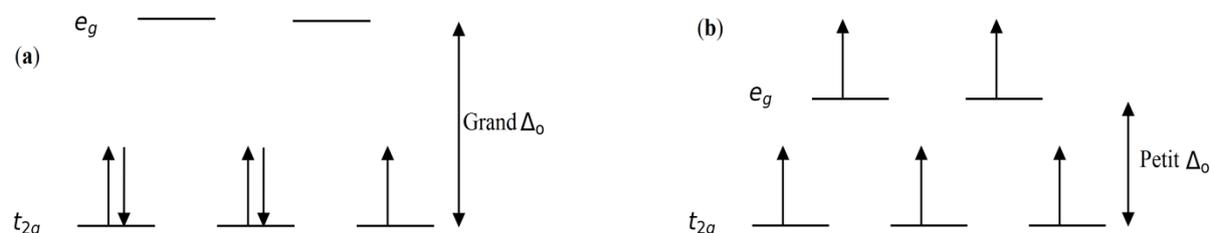


Fig. II.7: Diagramme d'énergie d'un ion d^5 , (a) champ fort et (b) champ faible en symétrie octaédrique.

Dans les complexes octaédriques, l'écart Δ_o entre les orbitales d joue un rôle important dans l'état de spin d'un complexe de coordination. Trois facteurs sont susceptibles d'affecter ce paramètre : la période (ligne du tableau périodique) de l'ion métallique, la charge électrique de cet ion et la force du champ des ligands du complexe telle que décrite par la série spectrochimique.

Un état **spin bas** s'établit lorsque l'énergie nécessaire pour placer un second électron dans une orbitale t_{2g} déjà occupée par un premier électron est inférieure à l'énergie nécessaire pour placer cet électron dans une orbitale e_g vide avec un surcroît d'énergie égal à Δ_o . En revanche, un état **spin haut** s'établit lorsque l'énergie nécessaire pour appairer deux électrons dans une orbitale t_{2g} est supérieure à l'énergie nécessaire pour placer un électron célibataire (non apparié) dans une orbitale e_g inoccupée malgré le surcroît d'énergie Δ_o .

II.3.1.1. Spin bas ($\Delta_o > P$)

La figure II.8, montre les différentes configurations électroniques pour les complexes octaédriques à spin bas. Les configurations électroniques présentées en rouge indiquent qu'il n'y a pas de dégénérescence, donc aucun effet Jahn-Teller.

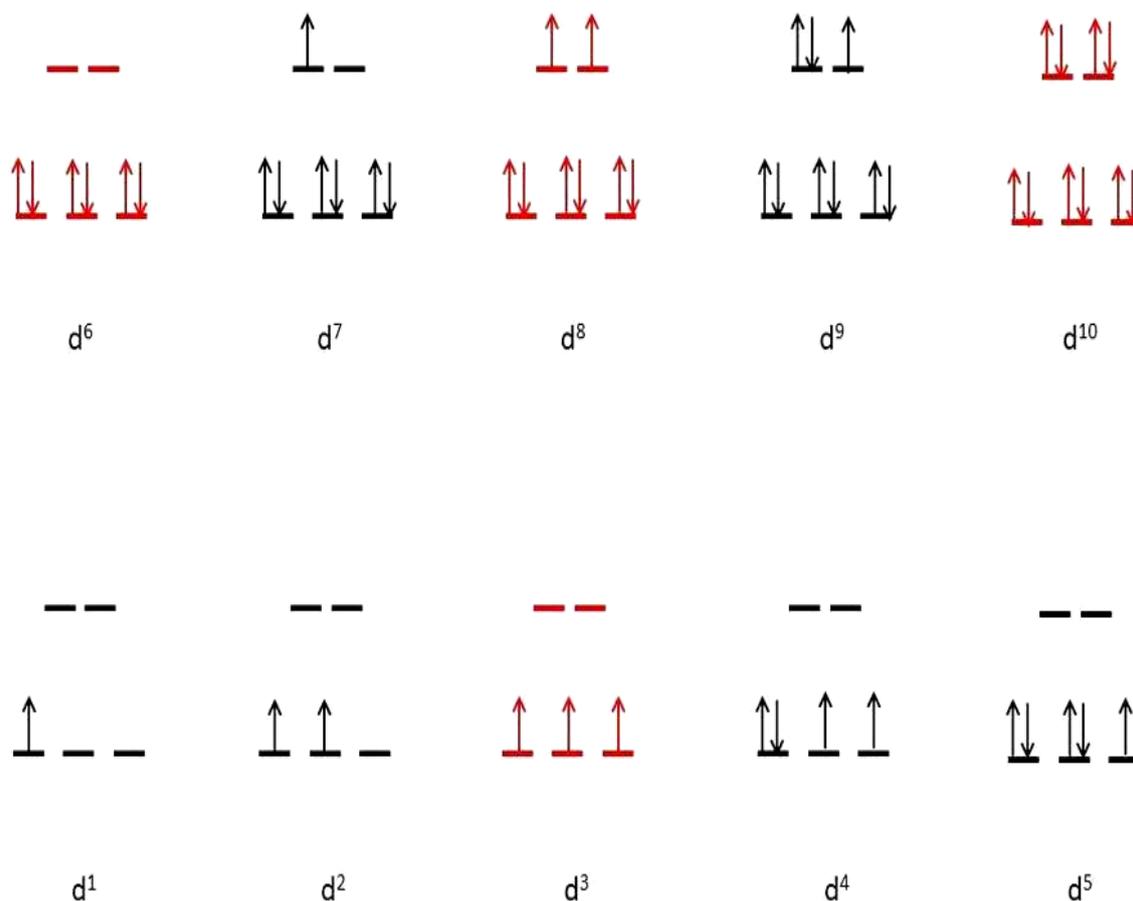


Fig. II.8: Diagramme de configuration électronique des complexes octaédriques à spin bas.

La figure II.8 illustre les configurations électroniques dans le cas de spin bas, les complexes avec les électrons d^3 , d^5 , d^8 et d^{10} ne présentent pas de distorsions de Jahn-Teller, d'autre part, les configurations d^1 , d^2 , d^4 , d^5 , d^7 et d^9 , présentent une distorsion de Jahn-Teller. Ces configurations électroniques correspondent à une variété de métaux de transition, parmi les exemples courants, on trouve Cr^{3+} , Co^{3+} et Ni^{2+} .

II.3.1.2. Spin haut ($\Delta_o < P$)

La figure II.9, montre les différentes configurations électroniques pour les complexes octaédriques à spin haut. Les configurations électroniques présentées en rouge indiquent qu'il n'y a pas de dégénérescence, donc aucun effet Jahn-Teller.

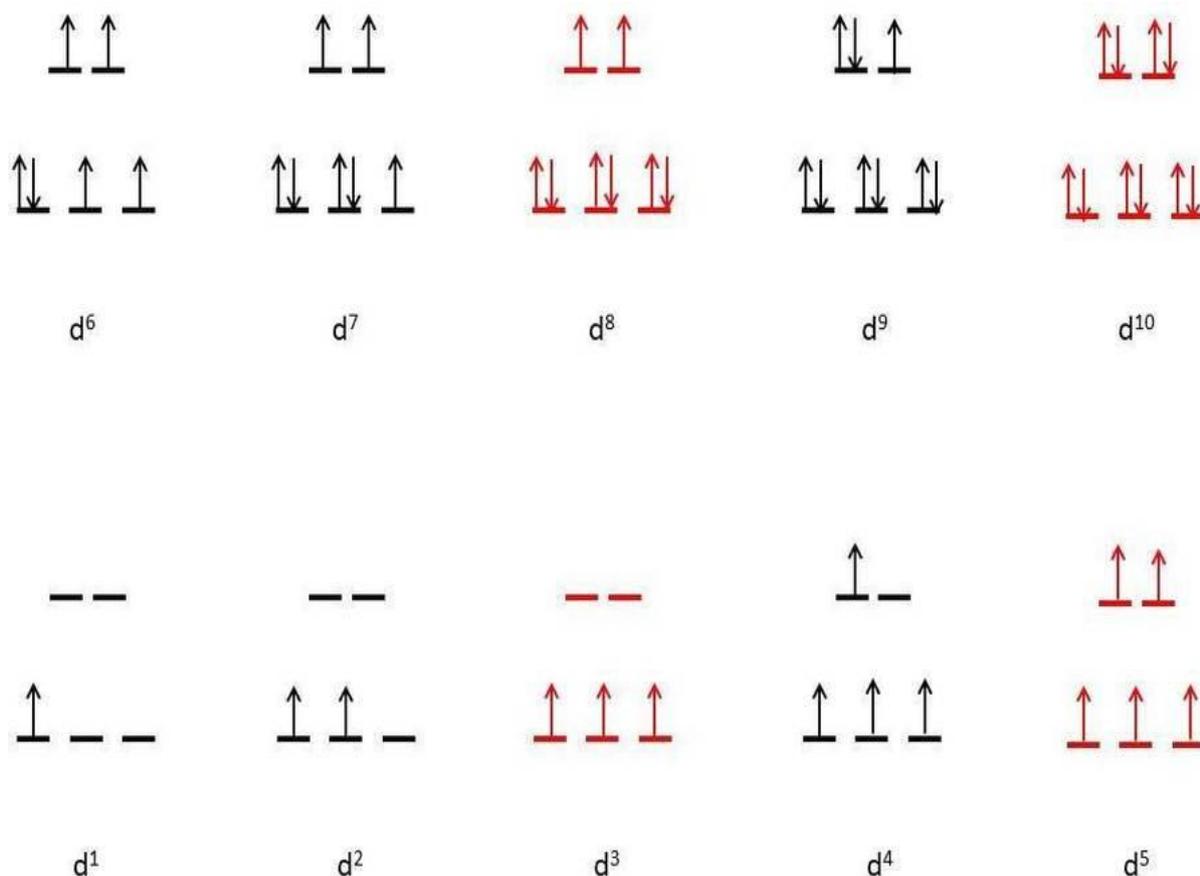


Fig. II.9: Diagramme de configuration électronique des complexes octaédriques à spin haut.

La figure illustre que les complexes à faible spin avec des électrons d^3 , d^5 , d^8 et d^{10} ne peuvent pas avoir de distorsions de Jahn-Teller.

En général, les états électroniques dégénérés qui occupent l'ensemble d'orbitales e_g ont tendance à présenter des effets Jahn-Teller plus forts, ceci est principalement dû à l'occupation de ces orbitales de haute énergie. Comme le système est plus stable avec une configuration de plus basse énergie, la dégénérescence de l'orbitale e_g est levée, la symétrie est réduite et des occupations d'orbitales de plus basse énergie se produisent.

Le théorème de Jahn-Teller prédit que des distorsions devraient se produire pour tout état dégénéré, y compris la dégénérescence du niveau t_{2g} , cependant les distorsions dans les longueurs de liaison sont beaucoup plus distinctes lorsque les électrons sont dégénérés dans le niveau e_g .

II.3.2. La magnitude de la distorsion Jahn-Teller

Nous pouvons résumer tous le contenu tel que le type de distorsion et la force de la distorsion pour différents types de complexes dans le tableau suivant :

d^n	Spin haut		Spin bas	
	Configuration électronique	Type de distorsion	Configuration électronique	Type de distorsion
d^1	$(t_{2g})^1(e_g)^0$	Faible	$(t_{2g})^1(e_g)^0$	Faible
d^2	$(t_{2g})^2(e_g)^0$	Faible	$(t_{2g})^2(e_g)^0$	Faible
d^3	$(t_{2g})^3(e_g)^0$	Pas de distorsion	$(t_{2g})^3(e_g)^0$	Pas de distorsion
d^4	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	Forte	$(t_{2g})^4(e_g)^0$	Faible
d^5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	Pas de distorsion	$(t_{2g})^5(e_g)^0$	Faible
d^6	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	Faible	$(t_{2g})^6(e_g)^0$	Pas de distorsion
d^7	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	Faible	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	Forte
d^8	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	Pas de distorsion	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	Pas de distorsion
d^9	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	Forte	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	Forte
d^{10}	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	Pas de distorsion	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	Pas de distorsion

Tab. II.1: La force de la distorsion Jahn-Teller des orbitales d pour le cas de spin bas et le cas de spin haut dans un complexe octaédrique.

II.4. Comparaison générale des deux distorsions Jahn-Teller d'un complexe octaédrique

La figure II.10 illustre la configuration électronique d'un complexe octaédrique, avec les deux distorsions possibles, d'une manière détaillée.

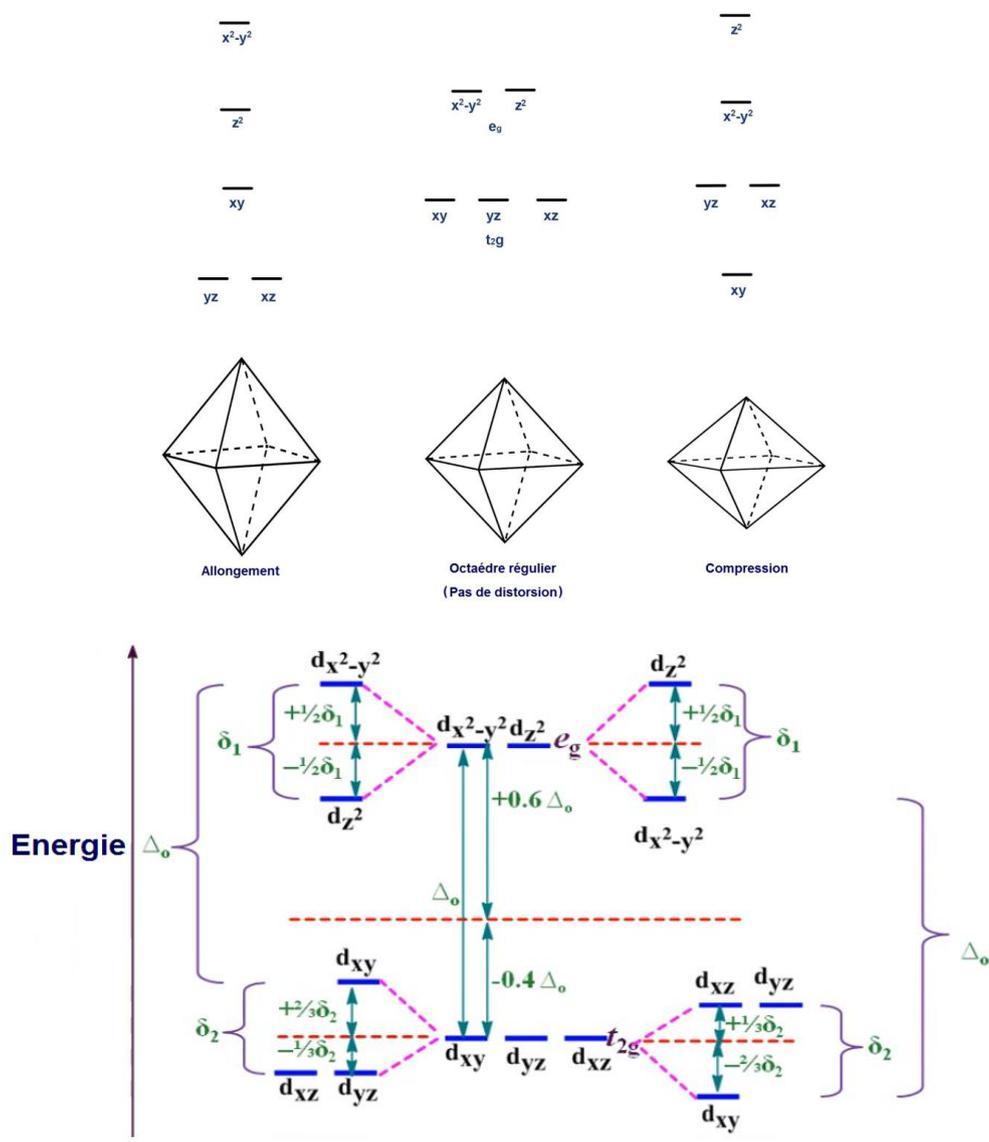


Fig. II.10: Configuration électronique d'un complexe octaédrique, avec les deux distorsions possibles.

II.5. Conclusion

L'effet Jahn-Teller est généralement observé avec les complexes octaédriques, mais il peut également être observé dans les composés tétraédriques. Pour que les effets Jahn-Teller se produisent dans les métaux de transition, il doit y avoir une dégénérescence dans les orbitales t_{2g} ou e_g . Dans un complexe octaédrique, une faible distorsion Jahn-Teller se produit lorsque le niveau t_{2g} est rempli d'une manière asymétrique, cependant une forte distorsion Jahn-Teller se produit lorsque le niveau e_g est rempli d'une manière asymétrique.

Chapitre III

*Résultats et
interprétations*

III.1. Introduction

Dans le but de vérifier l'existence de l'effet Jahn-Teller dans les alliages Heusler, nous avons choisis différents matériaux, dont nous avons étudié une série pour chaque famille tel que : les alliages full Heusler (X_2YZ) avec le choix des matériaux Ni_2MnGa , Ni_2CoGe et Rh_2FeAl , les alliages half Heusler ou demi-Heusler (XYZ) dont nous avons choisis les matériaux $FeVGe$ et $NiMnGa$, et en fin les alliages Heusler quaternaire $NiCoMnSi_{1-x}Al_x$ ($x=0, 0,25; 0,50; 0,75$ et 1) ($XX'YZ$).

Dans ce qui suit, nous allons présenter une étude détaillée sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques de tous les composés cités là-dessus en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) [92] implémentée dans le code WIEN2k [21], dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory).

Dans ce travail, nous avons utilisé le code de calcul WIEN2k pour déterminer et caractériser les propriétés physiques des matériaux Heusler, en se basant sur l'énergie totale du système, ce code fait partie des méthodes du premier principe (dite ab-initio) qui nécessite qu'une valeur arbitraire de la constante atomique, et se basent uniquement sur les lois de la mécanique quantique, contrairement aux méthodes empiriques et semi-empiriques.

Pour un système composé d'un électron ($1e^-$), la résolution de l'équation de Schrödinger est très simple, mais pour N électrons le problème devient très complexe. Les simulations quantiques permettent d'étudier aujourd'hui des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes grâce à quelques approximations, dont on peut citer les méthodes *ab-intio* qui permettent de résoudre ces équations, elle englobe les méthodes de Hartree-Fock (HF) et les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory).

III.2. Le formalisme théorique

III.2.1. Le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme sont des méthodes traditionnelles, elles sont basées sur une fonction d'onde multiélectronique, le traitement de la structure électronique de la matière dépend de $3N$ variables (où N = nombre total de particules du système), est très difficile et complexe, et limité en précision. C'est pourquoi, une autre méthode alternative, plus fiable a été proposée, tenant compte uniquement de la densité électronique à trois variables, cette méthode, plus souple et plus précise dont son traitement

sera largement utilisé pour la suite des calculs. Connue sous le nom « DFT », cette méthode sur laquelle repose le code WIEN2k sera présentée et exposée brièvement dans ce qui suit.

Le principe de la DFT consiste à une reformulation du problème quantique de N corps à un problème mono-corps, avec un paramètre crucial représentant la densité électronique. La connaissance de cette dernière peut déterminer l'énergie totale, et prédire les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fut introduite et formulée pour la première fois au milieu des années soixante (exactement en deux étapes, en 1964 et en 1965), elle est issue d'un travail de Pierre Hohenberg et Walter Kohn [93], suivi de celui de W. Kohn et Lu J. Sham [94] fondée sur la base de leur théorèmes. Walter Kohn a développé la DFT en 1998[95], et qui a fait l'objet de son prix Nobel de chimie. La théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps), était à l'origine de la théorie de la DFT, basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer.

L'intérêt pour la DFT et ses applications sont de plus en plus croissants dans le monde entier (figure III.1).

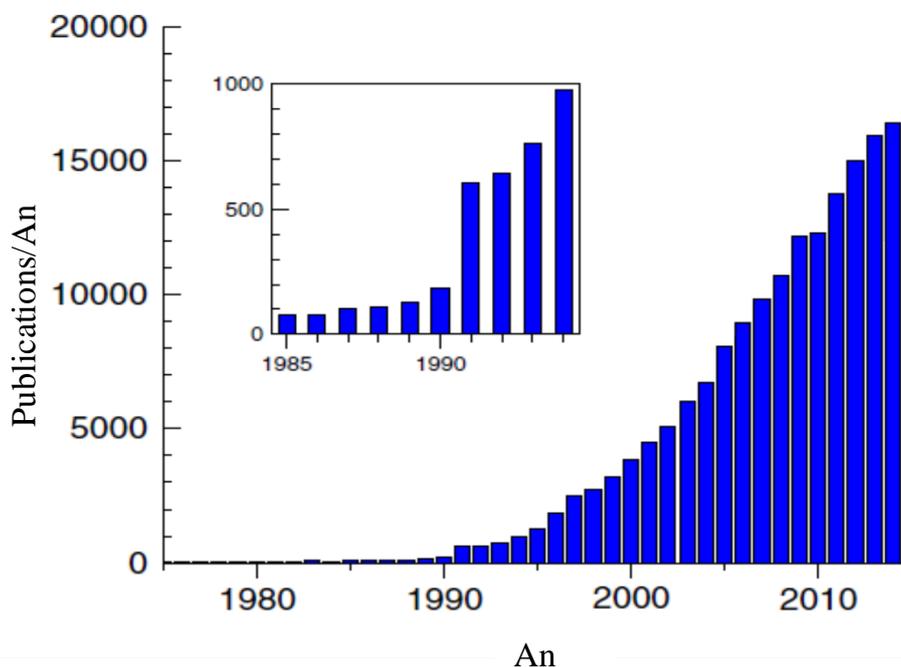


Fig. III.1: Nombre de publications par an concernant la DFT [96].

III.2.2. l'équation de Schrödinger et l'approximation de Born-Oppenheimer

En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes les informations caractérisant un système de particules quantiques, la résolution de cette équation nous a permis de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné [97]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{III.1})$$

Où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre ψ .

Généralement, l'opérateur Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III.2})$$

Où \hat{T}_e et \hat{T}_N sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, \hat{V}_{ee} et \hat{V}_{NN} sont les opérateurs respectifs de l'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux, \hat{V}_{Ne} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons.

L'équation (III.2) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de *Born-Oppenheimer* [98], qui néglige le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, et néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux \hat{V}_{NN} , l'hamiltonien devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III.3})$$

III.2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme initial de la DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[93] en 1964:

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

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

Les deux théorèmes ne donnent aucune indication concernant la forme de $E[\rho]$ dont dépend la DFT. De ce fait, il est nécessaire d'introduire des approximations fiables et suffisamment exactes permettant de traiter $E[\rho]$.

III.2.4. Les équations de Kohn et Sham

Les équations de *Kohn-Sham* publiées en 1965 [94] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn (environ un an après), ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

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

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham, est de la forme:

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{KS}}\varphi_i(\vec{\mathbf{r}}) = [\hat{\mathbf{T}}_e(\vec{\mathbf{r}}) + \hat{\mathbf{V}}_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{r}})]\varphi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{\mathbf{r}}) \quad (\text{III.4})$$

Où $\hat{\mathbf{T}}_e(\vec{\mathbf{r}})$ est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interactions et ε_i l'énergie de l'état $\varphi_i(\vec{\mathbf{r}})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$, somme de trois potentiels :

$$\hat{\mathbf{V}}_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{V}}_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}}) + \hat{\mathbf{V}}_H(\vec{\mathbf{r}}) + \hat{\mathbf{V}}_{xc}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (\text{III.5})$$

Où $\mathbf{V}_H(\vec{\mathbf{r}})$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique, et $\mathbf{V}_{xc}(\vec{\mathbf{r}})$ est le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [100,101]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\mathbf{V}}_H = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \\ \hat{\mathbf{V}}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \end{array} \right. \quad (\text{III.6})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham reste impossible, tant que la forme analytique du potentiel V_{xc} étant inconnue et ne présente pas une forme explicite.

III.2.5. Le potentiel et l'énergie d'échange et corrélation $V_{xc}(r)$, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$

Le potentiel $V_{xc}(r)$ qui joue un rôle clé dans la DFT, permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique, due au passage d'une fonction d'onde réelle multi particules vers des fonctions d'onde fictives mono particules, sans interactions par la méthode de Kohn et Sham.

Le plus problématique dans la mise en œuvre de la DFT est l'évaluation du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$, en d'autres termes l'évaluation de la fonctionnelle énergie d'échange corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ce problème est résolu par l'introduction de diverses méthodes d'approximations justifiées par le fait que E_{xc} est en général petit devant les autres termes intervenant dans l'expression de l'énergie [101,102]. Cette approche limite toute fois l'efficacité de la DFT, dans le cas des systèmes pour lesquels les effets d'échanges-corrélations sont très importantes et non locales.

Nous allons présenter deux célèbres approximations permettant d'estimer ce fameux potentiel: l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA.

III.2.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Pour L'approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation), Kohn et Sham ont proposé que la densité varie assez lentement à l'intérieur du système étudié, elle est supposée être localement uniforme. Cette approximation remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. En supposant que l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz réel en tous point r de l'espace $\epsilon_{xc}([\rho], r)$ soit égale à l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\epsilon_{xc}^{hom}([\rho], r)$, alors l'énergie totale d'échange et de corrélation du gaz réel peut s'écrire [99,100]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{III.7}$$

La partie corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons. Par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature [103-106].

Cette approximation a eu beaucoup de succès, même pour des systèmes qui sont très différents du gaz d'électrons homogène. Cependant, elle a certains désavantages. Elle est acceptable si le gradient de la densité est suffisamment faible. Par exemple, dans le cas des cristaux, la LDA donne des valeurs non satisfaisantes pour la largeur de la bande interdite, sous-estime légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésions [95,107-109]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont mises en jeu.

III.2.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA, est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. Cette approximation est connue sous le nom GGA (GGA : Generalized Gradient Approximation). Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Dans cette approximation, le terme E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sous la forme [110]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{III.8})$$

Où $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Il existe deux grandes familles de fonctionnelles GGA : celles construites empiriquement par interpolation numérique de résultats expérimentaux (Perdew-Wang [111], modified Perdew-Wang [112]) et celles dérivées des principes de la mécanique quantique (Becke88 [113], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [114]). La fonctionnelle GGA la plus employée par les physiciens est celle de PBE.

III.6. Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est pas possible analytiquement, elle se fait d'une manière itérative, utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent [99,100] illustré par l'organigramme de la figure III.2, on commence par une densité d'essai pour la première itération. Typiquement, on utilise une superposition des densités atomiques, puis on utilise les équations de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} .

Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{III. 9})$$

Où :

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être répétée, jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (lorsque le coefficient α est suffisamment petit, les itérations convergent).

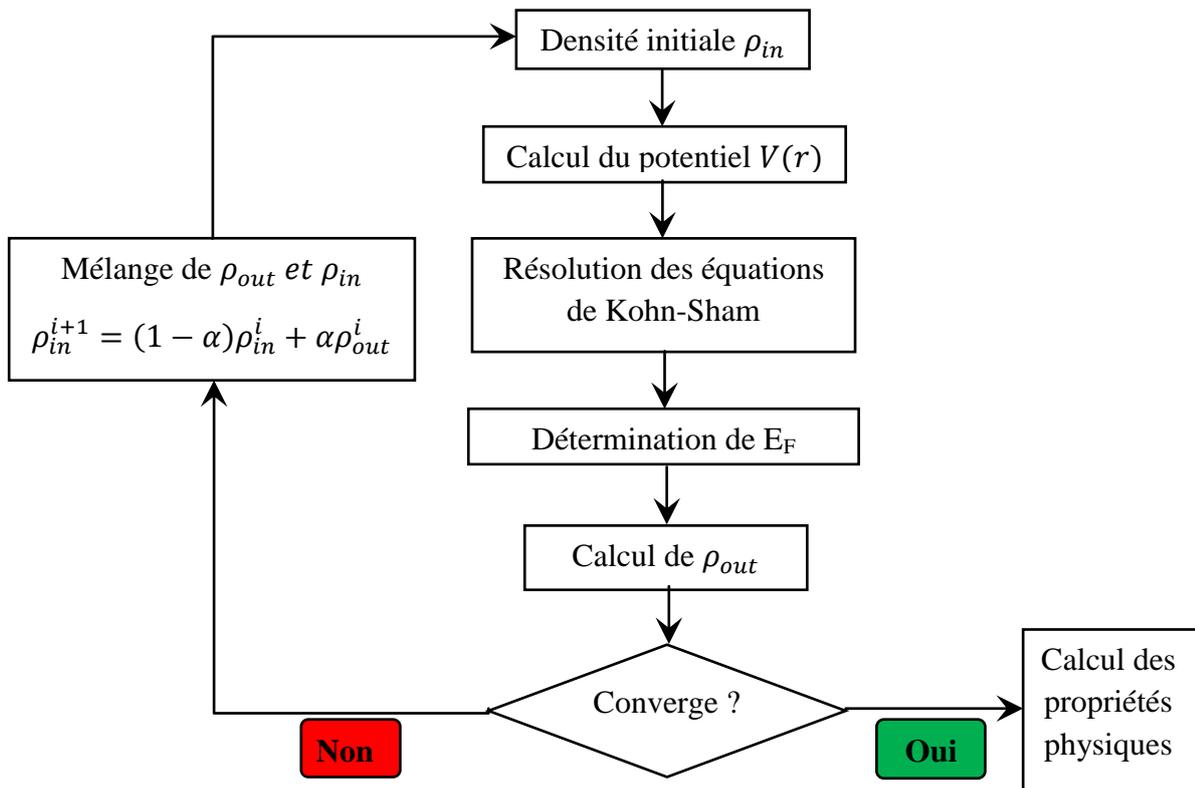


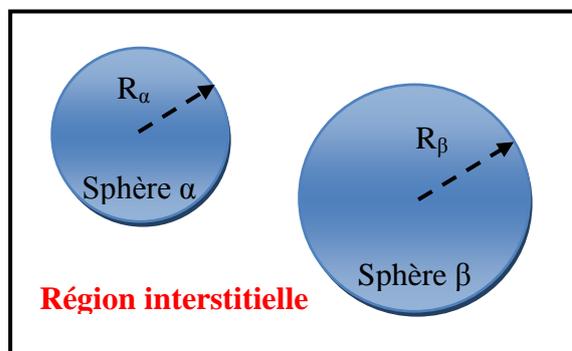
Fig. III.2: Organigramme d'un calcul auto-cohérent (scf) dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

III.2.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides. Leur point commun est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Les points de différence sont dans la façon de représenter le potentiel et les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. Parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave), et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO : Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals), qui permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul. Dans cette partie nous présentons brièvement la méthode FP-LAPW, qui est la méthode utilisés dans nos calculs ab-initio.

La méthode APW est proposée pour la première fois par Slater en 1937 [115], elle considère que l'espace est devisé en deux types de régions. Région du cœur et région interstitielle (figure III.3); cette approximation notée Muffin tin (MT). La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique (les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées). Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant.

Fig. III.3: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.



L'approximation *muffin-tin* (MT) est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [116]. Une amélioration de la méthode APW a été proposé en 1975 par Andersen [117], nommée "méthode linéaire des ondes planes augmentées" (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée.

La méthode FP-LAPW (full-potential LAPW) combine le choix d'un ensemble de base LAPW avec le potentiel complet et la densité de charge, sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères MT.

Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Potentiel total* ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}} & r < S \\ \sum_L V_L(r) Y_L(\hat{r}) & r > S \end{cases} \quad (\text{III. 10})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) \\ \sum_K \rho_{\vec{K}}(r) e^{i\vec{K}\vec{r}} \end{cases} \quad (\text{III. 11})$$

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

III.3. Détails et techniques de calculs

L'ensemble des calculs présentés dans ce manuscrit ont été réalisés à l'aide du code de calcul WIEN2k. Il s'agit d'un code de calcul ab-initio qui fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques, il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche), ce code a été distribué pour la première fois en 1990 [118]. Le package WIEN2k est écrit en langage FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques, donc les cristaux, WIEN2k [21] qui est l'implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (full-potential linearized augmented plane wave ou FP-LAPW [92] en prenant en considération les calculs relativistes, utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, des super cellules, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des potentiels complet pour calculer l'énergie totale d'un système donné, le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA :

Generalized Gradient Approximation) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof [114]. Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans les régions interstitielles, le paramètre $R_{mt}k_{max}$ qui contrôle la taille des bases est pris égal à 9, où R_{mt} est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. L'énergie de séparation (de coupure) des états de cœur et des états de valence (cut-off) a été prise égale à -6.0 Ry. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à une énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de 10^{-4} Ry, et une charge de convergence inférieure ou égale à la valeur de $10^{-3}e$.

Le choix des rayons de Muffin-tin (R_{mt}) est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de tous des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin) (Full-Potential).
2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Le nombre de points K dans la première zone de Brillouin et les rayons muffin-tin (R_{mt}) qui ont donnés en unités atomiques, sont choisis comme suit:

*** Les alliages full Heusler Ni_2MnGa , Rh_2FeAl et Ni_2CoGe :**

Elément	Ni	Mn	Ga	Rh	Fe	Al	Ge	Co
R_{mt} (u. a)	2,20	2,20	2,25	2,25	2,20	2,10	2,25	2,2

K (14×14×14) correspondant à 104 k points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin pour la structure cubique.

K (14×14×14) correspondant à 240 points k spéciaux pour la structure tétragonale.

*** Les alliages demi Heusler $NiMnGa$ et $FeVGe$:**

Elément	Ni	Mn	Ga	Fe	V	Ge
R_{mt} (u. a)	2,20	2,20	2,25	2,2	2,1	2,25

K (14×14×14) correspondant à 104 k points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin pour la structure cubique.

K (14×14×14) correspondant à 240 points k spéciaux pour la structure tétragonale.

K (16×16×11) correspondant à 244 points k spéciaux pour la structure hexagonale.

* les alliages Heusler quaternaire $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0, 0,25; 0,50; 0,75$ et 1) :

Elément	Ni	Co	Mn	Si	Al
R_{mt} (u. a)	2,20	2,20	2,20	1,90	1,80

K ($14 \times 14 \times 14$) correspondant à 104 k points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin pour la structure cubique.

K ($14 \times 14 \times 14$) correspondant à 240 points k spéciaux pour la structure tétragonale.

III.4. Résultats et interprétations

III.4.1. Propriétés structurales

Pour un calcul ab-initio, le premier pas est de déterminer l'état fondamental, le calcul des propriétés structurales nous donnent plus d'informations du point de vue microscopique tel que la structure cristalline, l'empilement atomique, et d'autres paramètres, ce qui donne l'accès aux autres propriétés physiques (les propriétés électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques, etc).

Afin de déterminer les propriétés structurales (les paramètres du réseau a et c , le module de compressibilité B et sa dérivée B') de l'état fondamental à l'équilibre statique (i.e. à $P=0$ et $T=0$) des matériaux Heusler, nous devons tracer l'énergie totale du système en fonction du volume puis faire un fitting (interpolation) en utilisant l'équation (III.12) de Birch-Murnaghan [119]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'+1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III. 12})$$

E_0 et V_0 étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Les constantes du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$.

Avec :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (\text{III. 13})$$

Où :

B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre qui caractérise la résistance du système à une compression hydrostatique donnée, et sa première dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 14})$$

III.4.1.1. Les alliages Full-Heusler

a) L'alliage Heusler Ni₂MnGa

Pour déterminer l'énergie de l'état fondamental du composé Heusler Ni₂MnGa, nous avons considéré les deux types de structure cubique, l'une directe désignée par la structure L₂₁, (type AlCu₂Mn, SG n° 225) et l'inverse désignée par la structure X (type CuHg₂Ti, SG n° 216), puis nous avons calculé et tracé les énergies totales en fonction du volume pour les deux structures dans le cas magnétique et non-magnétique, représentées dans la figure III.4.

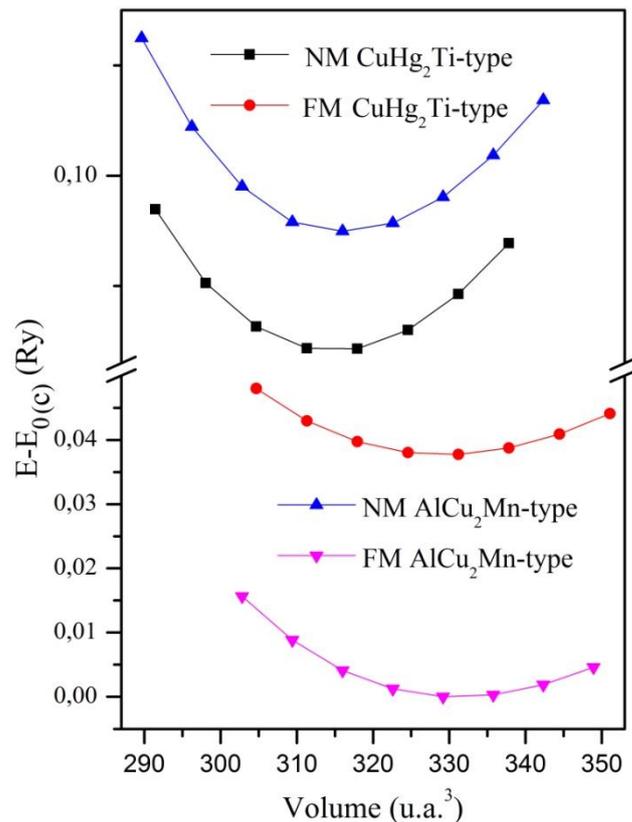


Fig. III.4: Différence de l'énergie totale ($E-E_0(c)$) calculée pour l'alliage Ni₂MnGa en fonction du volume pour les deux états (NM) et (FM), et pour les deux types de structures, AlCu₂Mn et CuHg₂Ti (L₂₁ et X) où $E_0(c)$ représente l'énergie de l'état fondamental dans la structure L₂₁ à l'état FM.

D'après la figure III.4, l'état magnétique dans la structure L₂₁ (la structure régulière) correspond à l'état le plus favorable, et ce résultat est déjà envisagé car le numéro atomique de l'élément Mn ($Z=25$) est inférieur à celui de l'élément Ni ($Z=28$), ce qui confirme la règle de structure des alliages Heusler. (Chapitre I, figure I.11)

Par la suite, on teste l'existence de l'effet Jahn-Teller dans ce composé via la distorsion de la structure mère ($L2_1$). Une distorsion uni-axiale le long de l'axe z de la structure cubique $L2_1$ déforme la structure ($a = b \neq c$), qui se transforme en une structure tétragonale (notée $D0_{22}$ avec le groupe d'espace N°139).

Nous avons calculé et comparé la variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Ni_2MnGa pour les deux structures cubique et tétragonale dans l'état ferromagnétique illustrée dans la figure III.5.

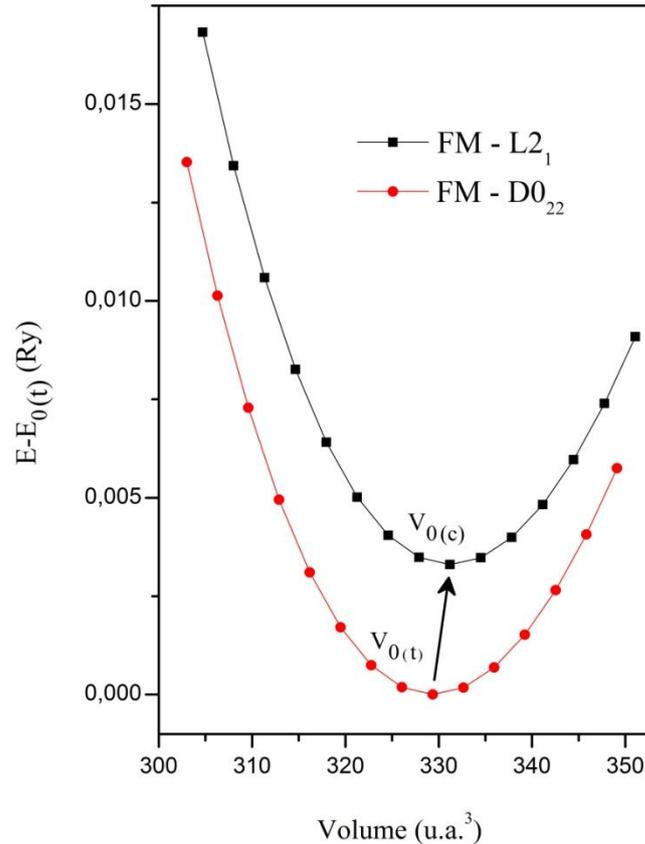


Fig. III.5: Différence de l'énergie totale ($E-E_0(t)$) calculée pour l'alliage Ni_2MnGa en fonction du volume pour la structure cubique et sa distorsion tétragonale ($L2_1$ et $D0_{22}$) où $E_0(t)$ représente l'énergie de l'état fondamental dans la structure tétragonale $D0_{22}$ à l'état FM.

Il est clair que la distorsion tétragonale ($D0_{22}$) reçoit un gain d'énergie et devient plus stable dans l'alliage Ni_2MnGa , due à l'effet Jahn-Teller.

✚ Nous pouvons également remarquer que le volume de l'état fondamental dans la structure tétragonale $V_0(t)$ est légèrement inférieur à celui de la structure cubique $V_0(c)$, ce qui donne la possibilité d'une transition structurale par effet thermique de réchauffement, et fait du composé Ni_2MnGa un bon candidat pour les applications de mémoire de forme.

Dans une structure quadratique (tétragonale), il est nécessaire de bien déterminer le rapport c/a dans le but de trouver le volume optimal qui minimise l'énergie du système. La figure III.5 présente la variation de l'énergie totale calculée pour l'alliage Ni_2MnGa en fonction du rapport c/a pour l'état (FM).

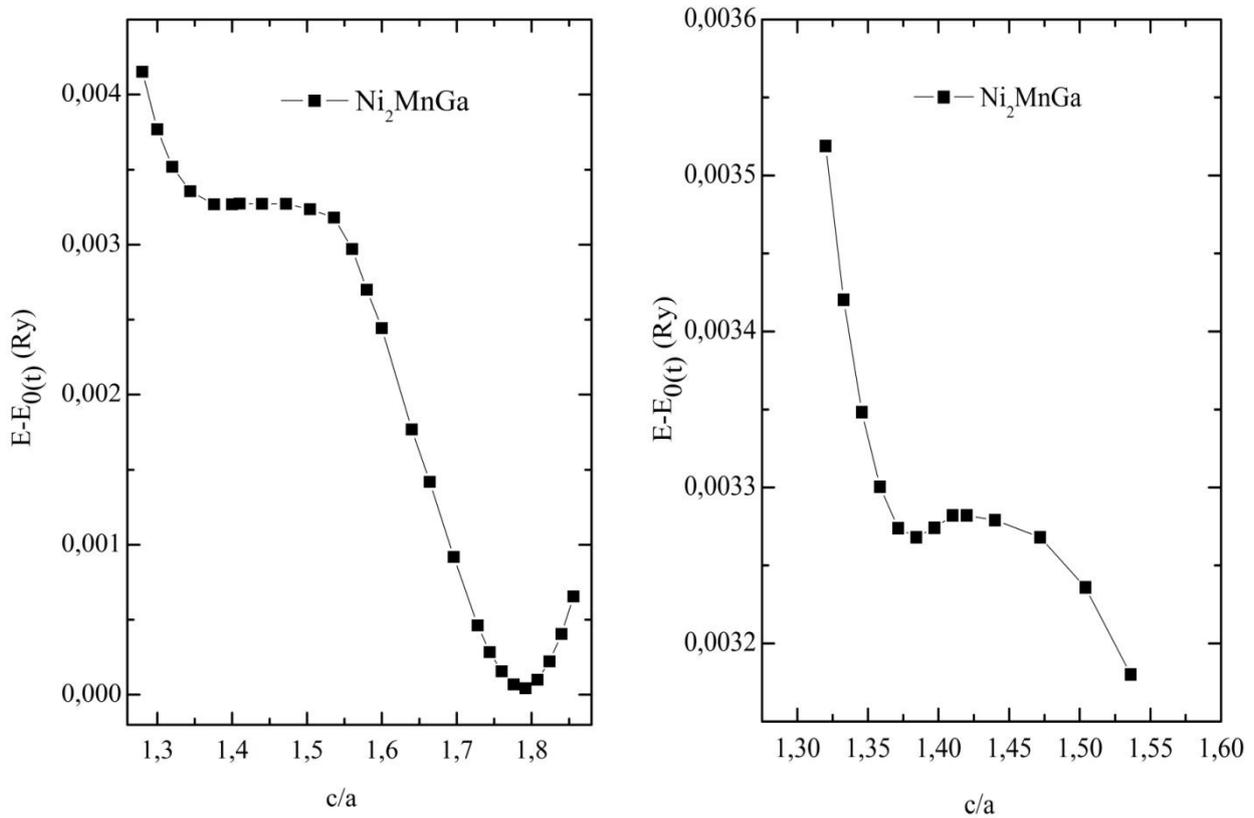


Fig. III.6: L'énergie totale calculée pour l'alliage Ni_2MnGa en fonction du rapport c/a à l'état (FM).

D'après la figure III.6, l'énergie totale en fonction du rapport c/a , possède deux minimums, dont celui qui convient à 1.79 correspond à l'état fondamental.

Ce type de variation de l'énergie en fonction du rapport c/a (deux minimums) est fréquemment observé pour les alliages Heusler dans la structure tétragonale, ces alliages possèdent une distorsion structurale généralement due à l'effet Jahn-Teller.

Après un fitting (une interpolation) non-linéaire à l'aide de l'équation d'état empirique de Murnaghan (E-O-S, Equation Of State) [119] pour deux courbes des énergies totales en fonction du volume, nous avons déterminé les paramètres structuraux.

Les résultats obtenus pour les deux structures (cubique et tétragonale) sont regroupés dans le tableau III.1, dans lequel nous avons cité quelques résultats disponibles des autres travaux expérimentaux et théoriques.

Ni ₂ MnGa	Structure cubique				Structure tétragonale régulière				
	a (Å)	B ₀ (GPa)	B'	E _f (eV)	a (Å)	c (Å)	B ₀ (GPa)	B'	E _f (eV)
Nos calculs (GGA-PBE)	5,812	159,463	4,756	-1,240	3,791	6,793	159,757	4,892	-1,290
Autre Calc. [120]	5,810	159,000			3,780	6,800	159,200		
Exp. [121]	5,820								
Exp. [122]					3,900	6,440			
Exp. [123]		146,000							

III.1 : Paramètre de maille a et c en (Å), module de compressibilité B(GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage Heusler Ni₂MnGa dans les deux structures cubique et tétragonale, comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques.

Il est clair que nos paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les autres valeurs théoriques et expérimentales.

Afin de confirmer la possibilité de réalisation du composé Ni₂MnGa, nous avons calculé l'énergie de formation E_f en utilisant [124] :

$$E_f = E_{Ni_2MnGa}^{totale} - (2E_{Ni}^{bulk} + E_{Mn}^{bulk} + E_{Ga}^{bulk}) \quad (III. 15)$$

Où $E_{Ni_2MnGa}^{totale}$ est l'énergie totale du composé Ni₂MnGa par unité de formule, E_{Ni}^{bulk} , E_{Mn}^{bulk} et E_{Ga}^{bulk} sont les énergies totales par atome de chaque élément pour Ni, Mn, et Ga respectivement. Les énergies de formation négatives ($E_f(c) = -1.240 < 0$ et $E_f(t) = -1.290 < 0$, tableau III.1) indiquent la possibilité de formation de ce composé.

Les calculs de l'énergie de formation (E_f) confirment également les résultats obtenus par l'optimisation, où les valeurs négatives dans la phase cubique et la phase tétragonale indiquent la métastabilité de la phase tétragonale.

✚ Interprétation :

À haute température, l'alliage Heusler Ni₂MnGa est un matériau cubique, la température de transformation martensitique d'environ 276 K [125], ce qui explique les résultats des paramètres du réseau cités dans le tableau III.1 pour le même composé avec deux structures différentes. La structure à basse température évoluée à partir de la structure mère par une transformation donnant une phase tétragonale (D0₂₂) due à l'effet Jahn-Teller.

b) L'alliage Ni₂CoGe

Pour trouver l'énergie minimale qui présente l'état fondamental du composé Heusler Ni₂MnGa, nous avons fait une optimisation structurale en considérant les deux types de structure cubique (L2₁, type AlCu₂Mn et X, type CuHg₂Ti), et en traçant les énergies totales en fonction du volume pour ces deux structures dans les cas magnétiques et non-magnétiques. La figure III.7 montre les résultats obtenus.

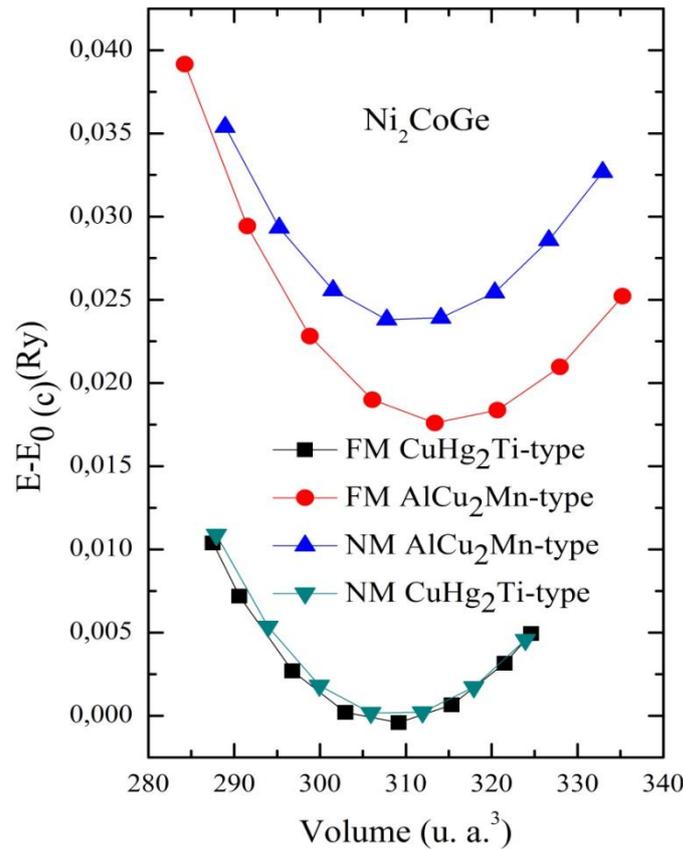


Fig. III. 7: Différence de l'énergie totale ($E-E_0(c)$) calculées pour l'alliage Ni₂CoGe en fonction du volume pour les deux états (NM) et (FM), et pour les deux types de structures, AlCu₂Mn et CuHg₂Ti (L2₁ et X) où $E_0(c)$ représente l'énergie de l'état fondamental dans la structure X à l'état FM.

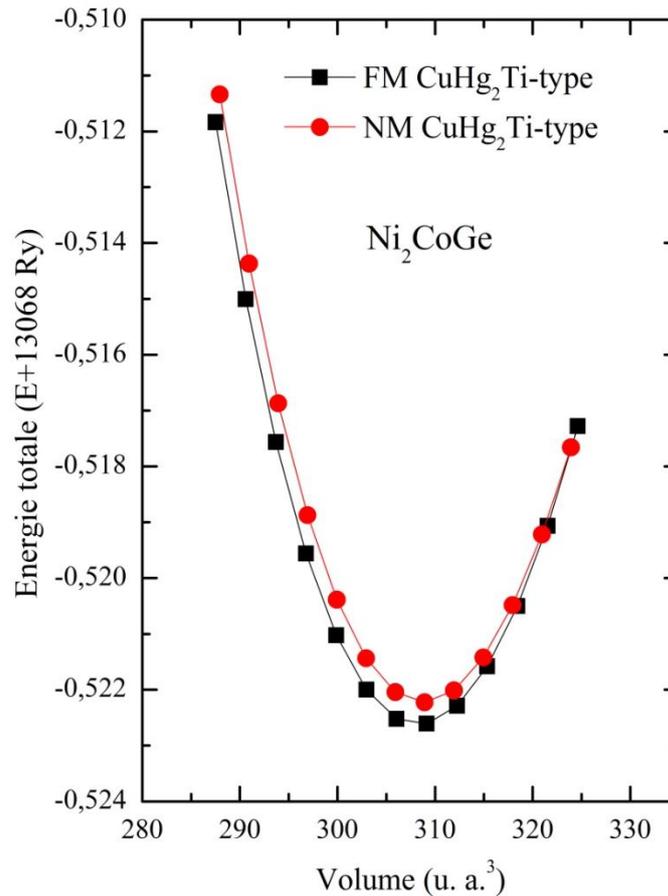


Fig. III.8: L'énergie totale calculée en fonction de volume pour la structure type CuHg₂Ti (X) à l'état FM et NM de l'alliage Ni₂CoGe.

La figure III.7 montre que l'alliage Ni₂CoGe est plus stable dans la structure inverse (X) à l'état magnétique (FM), nous voyons bien que l'état magnétique est un peu plus stable que l'état non magnétique, figure III.8. (ce résultat peut se confirmer par les propriétés magnétiques par la suite).

On sait que la distorsion de la structure cubique inverse (X) donne la structure tétragonale (groupe d'espace N°119). Dans les alliages Heusler, cette structure possède une énergie plus stable que celle de la structure cubique (la structure austénite) à cause de l'effet Jan Teller, pour vérifier l'existence de cet effet dans l'alliage Ni₂CoGe, nous avons calculé et comparé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure mère et sa distorsion tétragonale à l'état (FM), (figure III.10).

A cause du faible écart d'énergie entre les états NM et FM de l'alliage Ni₂CoGe dans la structure inverse (X), nous avons effectué un calcul pour comparer ces deux états de la distorsion tétragonale montré dans la figure suivante:

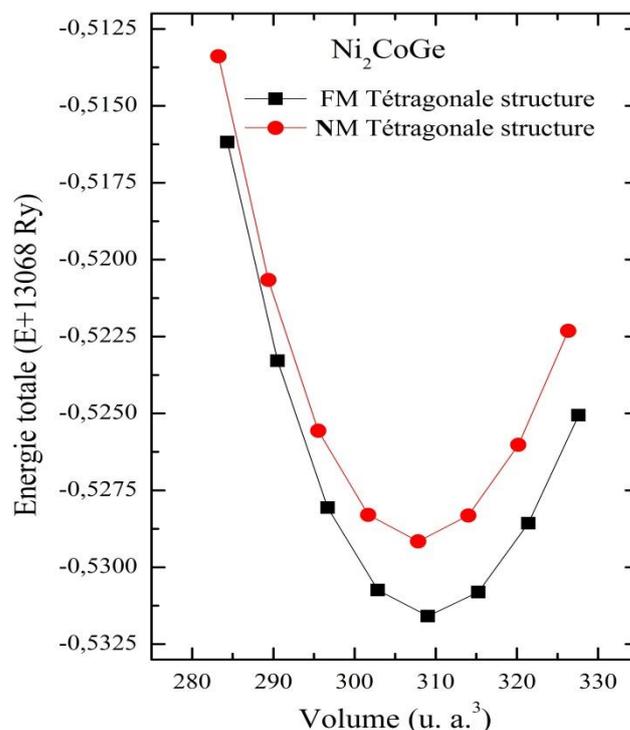


Fig. III.9: L'énergie totale calculée en fonction du volume pour la distorsion tétragonale de l'alliage Ni₂CoGe (groupe d'espace N°119) à l'état FM et NM.

Dans cette figure, nous avons trouvé que l'état magnétique de la distorsion tétragonale de l'alliage Ni₂CoGe représente l'état fondamental.

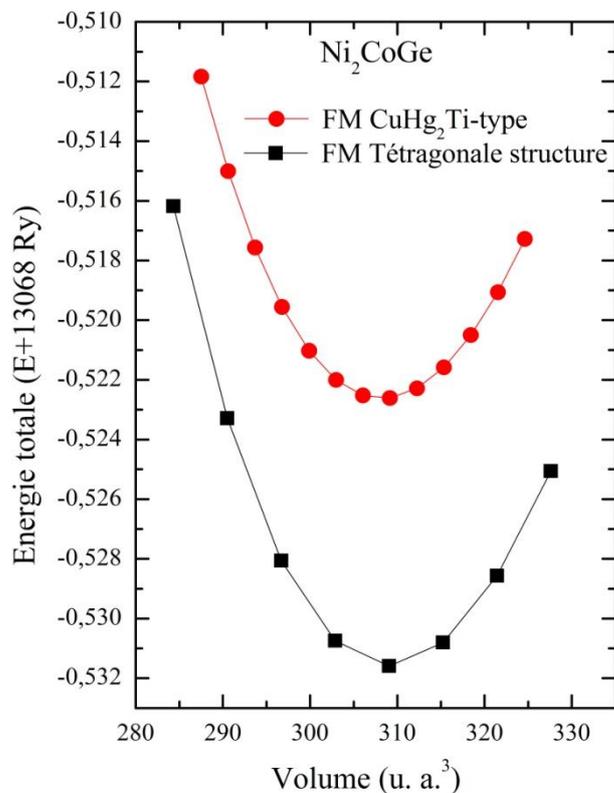


Fig. III.10: L'énergie totale calculée pour Ni₂CoGe en fonction du volume, pour la structure cubique et sa distorsion tétragonale à l'état FM.

Nous avons étudié la structure tétragonale (groupe d'espace N° 119) dérivée de la structure cubique X de l'alliage Ni_2CoGe à l'état FM (figure III.10), on remarque que la distorsion tétragonale minimise l'énergie totale et représente l'état fondamental, qui peut être due à l'effet Jahn-Teller.

Le composé Ni_2CoGe possède une distorsion tétragonale, donc il est nécessaire de bien déterminer le rapport c/a optimal dans le but de trouver le volume qui minimise l'énergie du système, la figure III.11 représente la variation de l'énergie totale calculée pour l'alliage Ni_2CoGe en fonction du rapport c/a à l'état (FM).

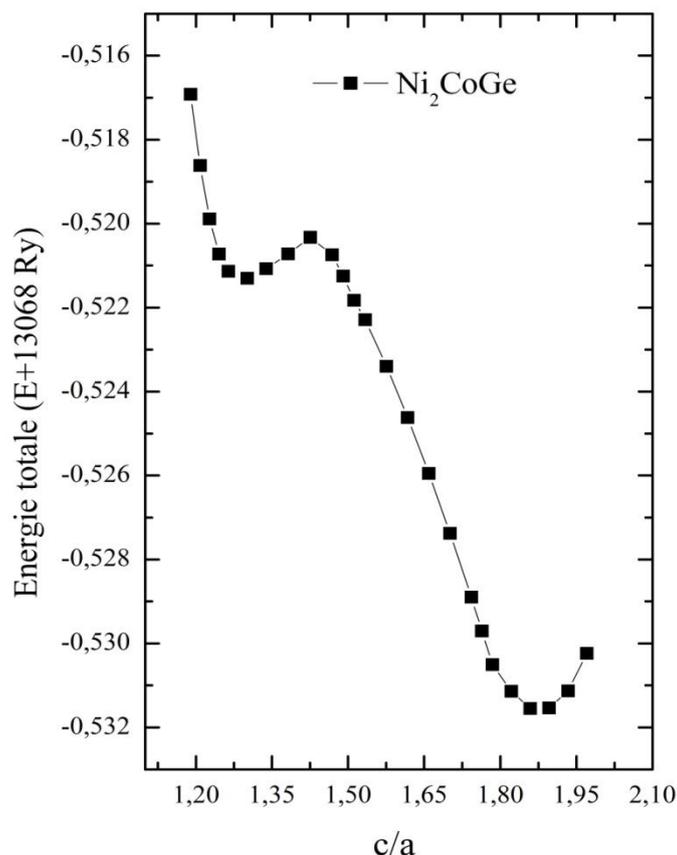


Fig. III.11: L'énergie totale calculée pour l'alliage Ni_2CoGe en fonction du rapport c/a à l'état (FM).

La figure III.11, représente la variation de l'énergie totale calculée pour l'alliage Ni_2CoGe en fonction du rapport c/a pour l'état (FM), où l'énergie totale possède deux minimums, et celui qui donne l'état le plus stable.

Après un fitting non-linéaire à l'aide de l'équation d'état empirique de Murnaghan (E-O-S, Equation Of State) [119] pour les deux courbes des énergies totales en fonction du volume, nous avons déterminé les paramètres structurales de l'alliage Ni_2CoGe .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2, dans lequel nous avons cité quelques résultats disponibles.

Ni ₂ CoGe	Structure cubique				Structure tétragonale				
	a (Å)	B ₀ (GPa)	B'	E _f (eV)	a (Å)	c (Å)	B ₀ (GPa)	B'	E _f (eV)
Nos Calculs (GGA-PBE)	5,678	198,739	4,469	-1,056	3,666	6,815	193,147	4,974	-1,183
Autre Calc. [126]	5,707								

Tab. III.2. Paramètres de maille a et c en (Å), module de compressibilité B (GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage Heusler Ni₂CoGe dans les deux structures cubique et tétragonale, comparés à d'autres travaux.

D'après le tableau III.2, il est clair que nos paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les autres valeurs de la littérature.

Afin de confirmer la possibilité de réalisation de notre composé Heusler Ni₂CoGe, nous avons calculé l'énergie de formation E_f en utilisant l'expression suivante :

$$E_f(\text{Ni}_2\text{CoGe}) = E_{\text{Ni}_2\text{CoGe}}^{\text{totale}} - (2E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Co}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Ge}}^{\text{bulk}}) \quad \text{III. 16}$$

Où $E_{\text{Ni}_2\text{CoGe}}^{\text{totale}}$ est l'énergie totale de composés Heusler Ni₂CoGe par unité de formule, $E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Co}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Ge}}^{\text{bulk}}$ sont les énergies totales par atome de chaque élément pour Ni, Co et Ge respectivement.

L'énergie de formation négative indique la possibilité de formation et la stabilité structurale de ce composé.

c) L'alliage Rh₂FeAl

Dans cette partie nous avons étudié d'autre classe d'alliages Heusler (à base de Rh), soit l'alliage Rh₂FeAl. Pour trouver l'énergie minimale qui présente l'état fondamental du composé Heusler Rh₂FeAl, nous avons fait une optimisation structurale en considérant les deux types de structure cubique (L₂₁, type AlCu₂Mn et X, type CuHg₂Ti), et en traçant les énergies totales en fonction du volume pour ces deux structures dans les cas magnétiques et non-magnétiques (figure III.12).

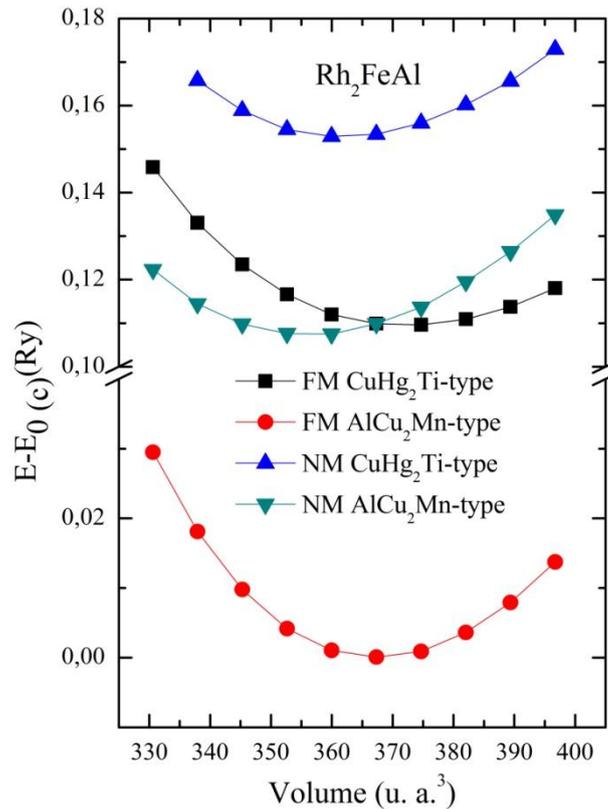


Fig. III.12: Différence de l'énergie totale ($E-E_0(c)$) calculée pour l'alliage Rh_2FeAl en fonction du volume pour les deux états (NM) et (FM), et pour les deux types de structures, $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$ ($L2_1$ et X) où $E_0(c)$ représente l'énergie de l'état fondamental dans la structure $L2_1$ à l'état FM.

La figure III.12 montre que le composé Rh_2FeAl est plus stable dans la structure régulière ($L2_1$) à l'état magnétique.

Par la suite, on teste l'existence de l'effet Jahn-Teller dans ce composé via la distorsion de la structure mère ($L2_1$). Une distorsion uni-axiale le long de l'axe z de la structure cubique ($L2_1$) déforme la structure ($a = b \neq c$), qui se transforme en une structure tétragonale ($D0_{22}$).

Nous avons calculé et comparé la variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Rh_2FeAl pour les deux structures cubique et tétragonale dans l'état ferromagnétique dans la figure III.13.

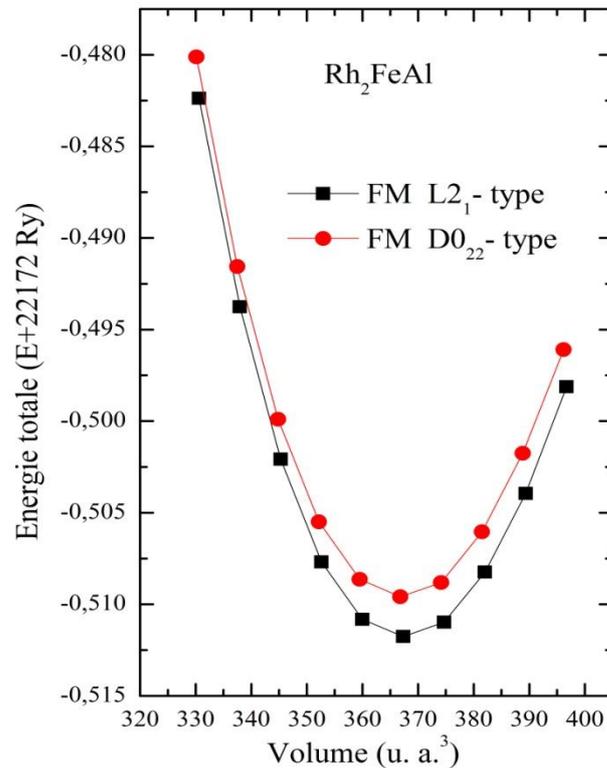


Fig. III.13: L'énergie totale calculée pour l'alliage Rh_2FeAl en fonction du volume, pour la structure cubique (L2_1) et sa distorsion tétragonale (D0_{22}).

Nous avons étudié la structure tétragonale (D0_{22}) dérivée de la structure cubique (L2_1) de l'alliage Rh_2FeAl à l'état FM, on remarque que ce composé ne favorise pas la distorsion tétragonale et reste plus stable dans sa structure d'origine (figure III.13).

Après un fitting non-linéaire à l'aide de l'équation d'état empirique de Murnaghan (E-O-S, Equation Of State) [119] pour la courbe de l'énergie totale en fonction du volume, nous avons déterminé les paramètres structuraux de l'alliage Rh_2FeAl .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.3, dans lequel nous avons cité quelques résultats disponibles.

Rh ₂ FeAl	Structure cubique			
	a (Å)	B ₀ (GPa)	B'	E _f (eV)
Nos Calculs (GGA-PBE)	6.016	195.637	4.228	-2.443
Autre Calc. [127]	6.012	198.164		

Tab. III.3. Paramètre de maille a en (Å), module de compressibilité B(GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage Heusler Rh_2FeAl dans l'état fondamental, comparés à d'autres travaux.

D'après le tableau III.3, il est clair que nos paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les autres valeurs de la littérature.

Afin de confirmer la possibilité de réalisation de notre composé Heusler Rh_2FeAl , nous avons calculé l'énergie de formation E_f en utilisant l'expression suivante :

$$E_f(Rh_2FeAl) = E_{Rh_2FeAl}^{totale} - (2E_{Rh}^{bulk} + E_{Fe}^{bulk} + E_{Al}^{bulk}) \quad \text{III. 17}$$

Où $E_{Rh_2FeAl}^{totale}$ est l'énergie totale du composé Heusler Rh_2FeAl par unité de formule, E_{Rh}^{bulk} , E_{Fe}^{bulk} et E_{Al}^{bulk} sont les énergies totales par atome de chaque élément pour Rh, Fe et Al respectivement.

L'énergie de formation négative (tableau III.3) indique la possibilité de formation et la stabilité structurale de ce composé.

III.4.1.2. Les alliages demi Heusler

Dans le but de vérifier l'effet Jahn-Teller dans les alliages demi Heusler, nous avons étudié les alliages NiMnGa et FeVGe, ces alliages se cristallisent généralement dans la structure $C1_b$ avec le groupe d'espace F-43m (N° 216), où les atomes X, Y et Z sont placés aux positions Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4) respectivement, tandis que le site 4d (3/4, 3/4, 3/4) est vide. Les composés demi Heusler peuvent également cristalliser dans d'autres structures cristallines telle que la structure hexagonale avec le groupe d'espace (P6₃/mmc, N° 194) (type ZrBeSi), où les atomes X, Y et Z sont placés aux positions Wyckoff X en 2a(0,0,0), Y en 2c(1/3,2/3,1/4) et Z en 2d(1/3,2/3,3/4).

a) L'alliage FeVGe

Nous avons calculé et comparé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage FeVGe dans les deux structures, cubique ($C1_b$) et hexagonale (type ZrBeSi) à l'état magnétique et non-magnétique dans la figure III.14.

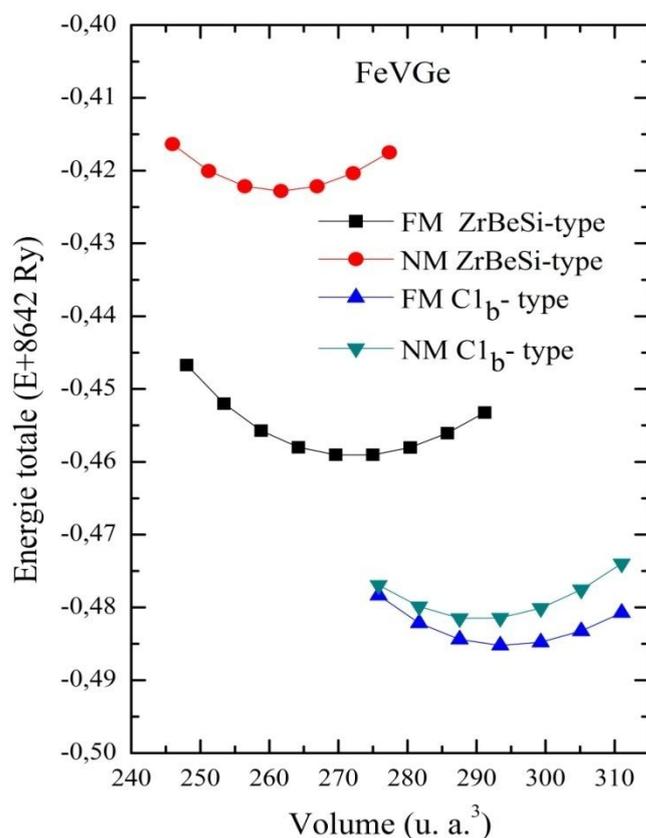


Fig. III.14: L'énergie totale calculée pour l'alliage FeVGe en fonction du volume dans les deux structures, cubique (C1_b) et hexagonale (type ZrBeSi) pour les deux états, FM et NM.

La figure III.14 montre que le composé FeVGe est plus stable dans la structure cubique (C1_b) à l'état FM.

Pour vérifier l'existence de l'effet Jahn-Teller dans l'alliage FeVGe, nous avons calculé et tracé la variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de la structure tétragonale à l'état FM (figure III.15).

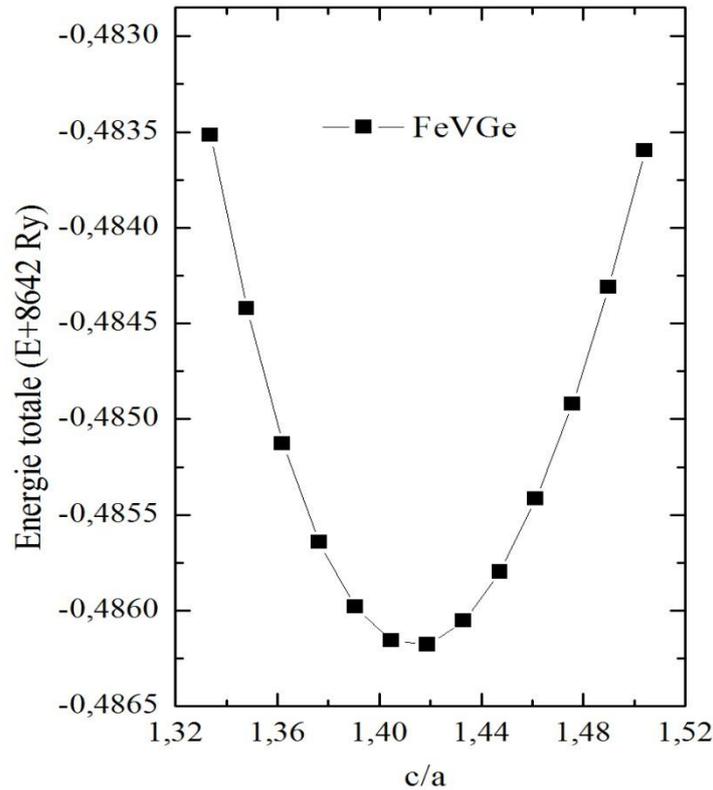


Fig. III.15: L'énergie totale calculée pour l'alliage demi Heusler FeVGe en fonction du rapport c/a à l'état FM.

La figure III.15, représente la variation de l'énergie totale calculée pour l'alliage demi Heusler FeVGe en fonction du rapport c/a pour l'état (FM), nous voyons que l'énergie totale possède un minimum autour de la valeur du rapport c/a égale à 1,41, cette valeur du rapport c/a possède une énergie égale à l'énergie totale de la structure cubique $C1_b$, confirme la stabilité du composé FeVGe dans la structure cubique, et l'absence de l'effet Jahn-Teller.

Le tableau III.4 regroupe les différentes grandeurs structurales pour le composé Heusler FeVGe, déterminées après interpolation graphique à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan. En outre de nos résultats, nous avons cité quelques résultats disponibles.

FeVGe	Structure cubique			
	a (Å)	B ₀ (GPa)	B'	E _f (eV)
Nos calculs (GGA-PBE)	5,587	294,231	5,114	-1,289
Autre Calc. [128]	5,580			

Tab.III.4. Paramètres de maille a et c en (Å), module de compressibilité B (GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage Heusler FeVGe dans l'état fondamental, comparés à d'autres travaux théoriques.

D'après le tableau III.4, il est clair que nos paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques.

Afin de confirmer la possibilité de réalisation du composé Heusler FeVGe, nous avons calculé l'énergie de formation E_f en utilisant l'expression suivante :

$$E_f(\text{FeVGe}) = E_{\text{FeVGe}}^{\text{totale}} - (E_{\text{Fe}}^{\text{bulk}} + E_{\text{V}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Ge}}^{\text{bulk}}) \quad \text{III. 18}$$

Où $E_{\text{FeVGe}}^{\text{totale}}$ est l'énergie totale du composé Heusler FeVGe par unité de formule, $E_{\text{Fe}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{V}}^{\text{bulk}}$ et $E_{\text{Ge}}^{\text{bulk}}$ sont les énergies totales par atome de chaque élément pour Fe, V et Ge respectivement.

L'énergie de formation négative dans le tableau III.4 indique la possibilité de formation et la stabilité structurale de ce composé.

b) L'alliage NiMnGa

Nous avons calculé et comparé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage NiMnGa dans les deux structures, cubique ($C1_b$) et hexagonale (type ZrBeSi) à l'état magnétique et non-magnétique illustrée dans la figure III.16.

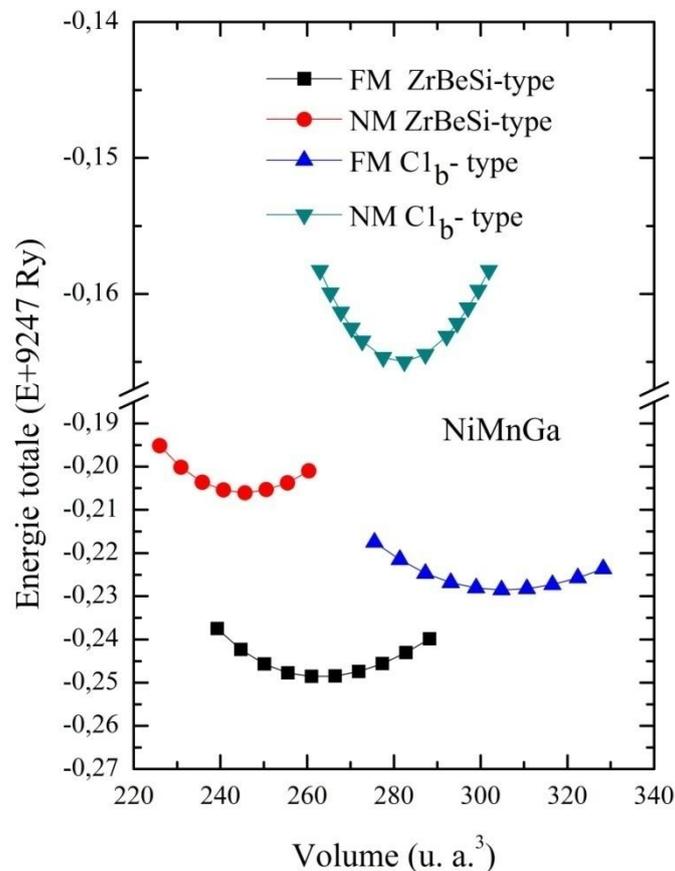


Fig. III.16: L'énergie totale calculée pour l'alliage NiMnGa en fonction du volume dans les deux structures, cubique ($C1_b$) et hexagonale (type ZrBeSi) pour les deux états, FM et NM.

La figure III.16 montre que le composé NiMnGa est plus stable dans la structure hexagonale (type ZrBeSi) à l'état FM, dans ce cas il n'y a aucune possibilité d'avoir l'effet Jahn-Teller.

Le tableau III.4 regroupe les différentes grandeurs structurales pour le composé Heusler NiMnGa, déterminées après interpolation graphique à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan. En outre de nos résultats, nous avons cité quelques résultats disponibles.

NiMnGa	Structure hexagonale				
	a (Å)	c (Å)	B ₀ (GPa)	B'	E _f (eV)
Nos calculs (GGA-PBE)	4,208	5,082	127,075	4,944	-0,353
<i>Exp.</i> [129]	4,150	5,120			

Tab.III.5. Paramètres de maille a et c en (Å), module de compressibilité B(GPa), et sa première dérivée B' de l'alliage Heusler NiMnGa dans l'état fondamental, comparés aux valeurs expérimentales.

D'après le tableau III.5, il est clair que nos paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques.

Afin de confirmer la possibilité de réalisation du composé Heusler NiMnGa, nous avons calculé l'énergie de formation E_f en utilisant l'expression suivante :

$$E_f(\text{NiMnGa}) = E_{\text{NiMnGa}}^{\text{totale}} - (E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Mn}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Ga}}^{\text{bulk}}) \quad \text{III. 19}$$

Où $E_{\text{NiMnGa}}^{\text{totale}}$ est l'énergie totale du composé Heusler NiMnGa par unité de formule, $E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Mn}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Ga}}^{\text{bulk}}$ sont les énergies totales par atome de chaque élément pour Ni, Mn et Ga respectivement.

L'énergie de formation négative dans le tableau III.5 indique la possibilité de formation et la stabilité structurale du composé.

III.4.1.3. Les alliages Heusler quaternaires

Les alliages Heusler quaternaires de formule XX'YZ sont des composés intermétalliques avec la stœchiométrie 1 : 1 : 1 : 1 où il y a quatre atomes de nature chimique différentes, ces composés se cristallisent généralement dans une structure cubique de type LiMgPdSn notée Y, avec un groupe d'espace F-43m (N° 216). Dans le but de vérifier l'effet Jahn-Teller dans cette famille, nous avons étudié les composés parents NiCoMnSi et NiCoMnAl et leur alliages NiCoMnSi_{1-x}Al_x (x=0,25; 0,50 et 0,75).

Pour déterminer l'énergie de l'état fondamental des alliages $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ et 1), nous avons considéré les trois structures cubiques ordinaires (type Y) [130,131] selon les arrangements possibles (tableau III.6).

NiCoMnZ	4a(0,0,0)	4c(1/4,1/4,1/4)	4b(1/2,1/2,1/2)	4d(3/4,3/4,3/4)
Type I	Si/Al	Ni	Mn	Co
Type II	Si/Al	Mn	Ni	Co
Type III	Ni	Si/Al	Mn	Co

Tab. III.6: Les différents types de la structures Y pour les composés NiCoMnSi et NiCoMnAl .

Pour déterminer l'arrangement atomique optimal, nous avons pris en considération les trois empilements possibles pour les deux composés Heusler NiCoMnSi et NiCoMnAl . La figure III.17 illustre la variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé NiCoMnSi correspondants aux trois types possibles, en prenant compte l'ordre magnétique.

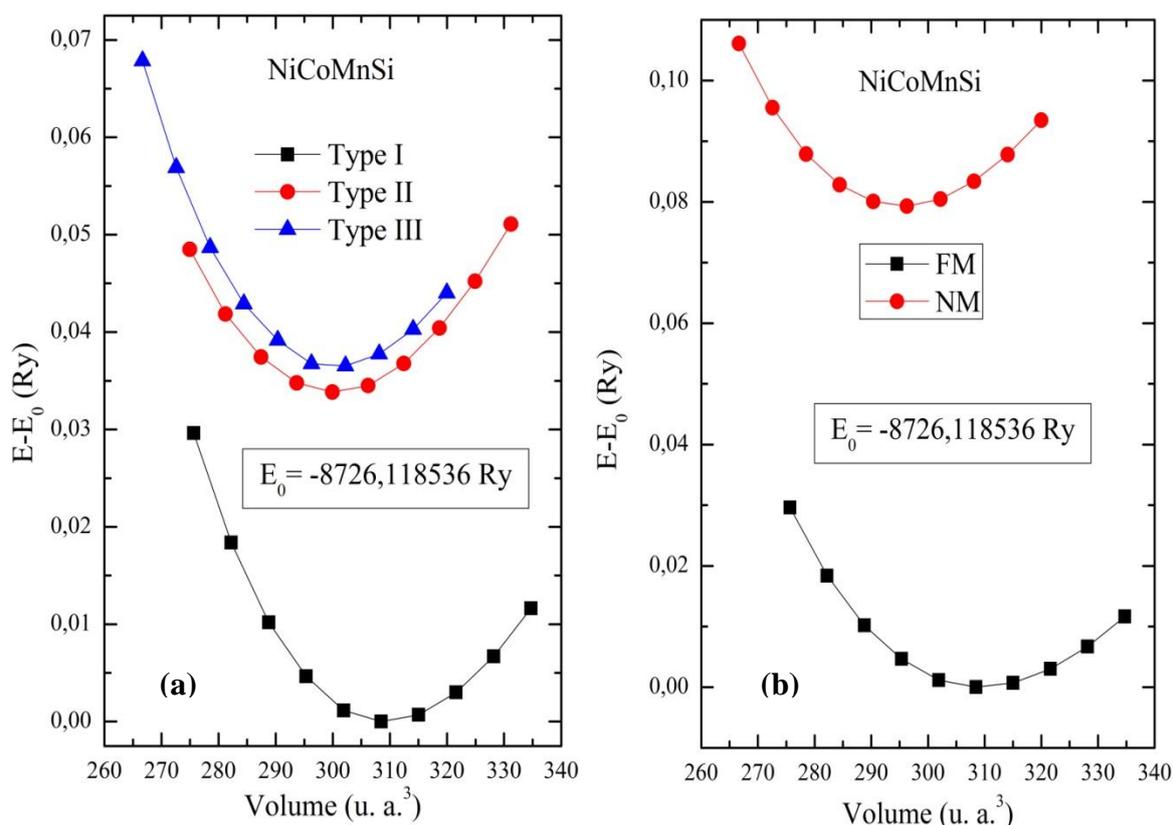


Fig. III.17: Différence des énergies totales ($E-E_0$) en fonction du volume pour l'alliage NiCoMnSi , (a) les trois types d'arrangement atomique, (b) pour l'ordre magnétique, où E_0 représente l'énergie de l'état fondamental dans le type I.

La figure III.17.a, représente l'optimisation de l'énergie en fonction du volume pour l'alliage NiCoMnSi, où le type-I correspond à l'état fondamental, en tenant compte de l'ordre magnétique, la figure III.17.b montre que l'état ferromagnétique est plus stable que l'état non magnétique.

Des travaux théoriques et expérimentaux récents [132-134] confirment l'existence d'une phase tétragonale déformée plus stable dans ces alliages qui cristallisent dans la structure cubique à la température 0 K, généralement en raison de l'effet Jahn-Teller. En appliquant une distorsion uniaxiale le long de l'axe z, la structure cubique se transforme en une structure tétragonale ($I\bar{4}m2$ n° 119) où, les atomes de Ni, Co, Mn et Z sont placés sur les positions de Wyckoff 2c (0,1/2,1/4), 2d (1/2,0,1/4), 2b (0,0,1/2) et 2a (0,0,0), respectivement, et pour vérifier l'existence de cet effet nous avons calculé et comparé la différence des énergies totales en fonction du volume pour les matériaux parents NiCoMnSi et NiCoMnAl (entre les structures mères et leur distorsions tétragonales) à l'état FM (figure III.18).

Nous avons présenté aussi la variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de ces composés illustrée dans la figure III.19.

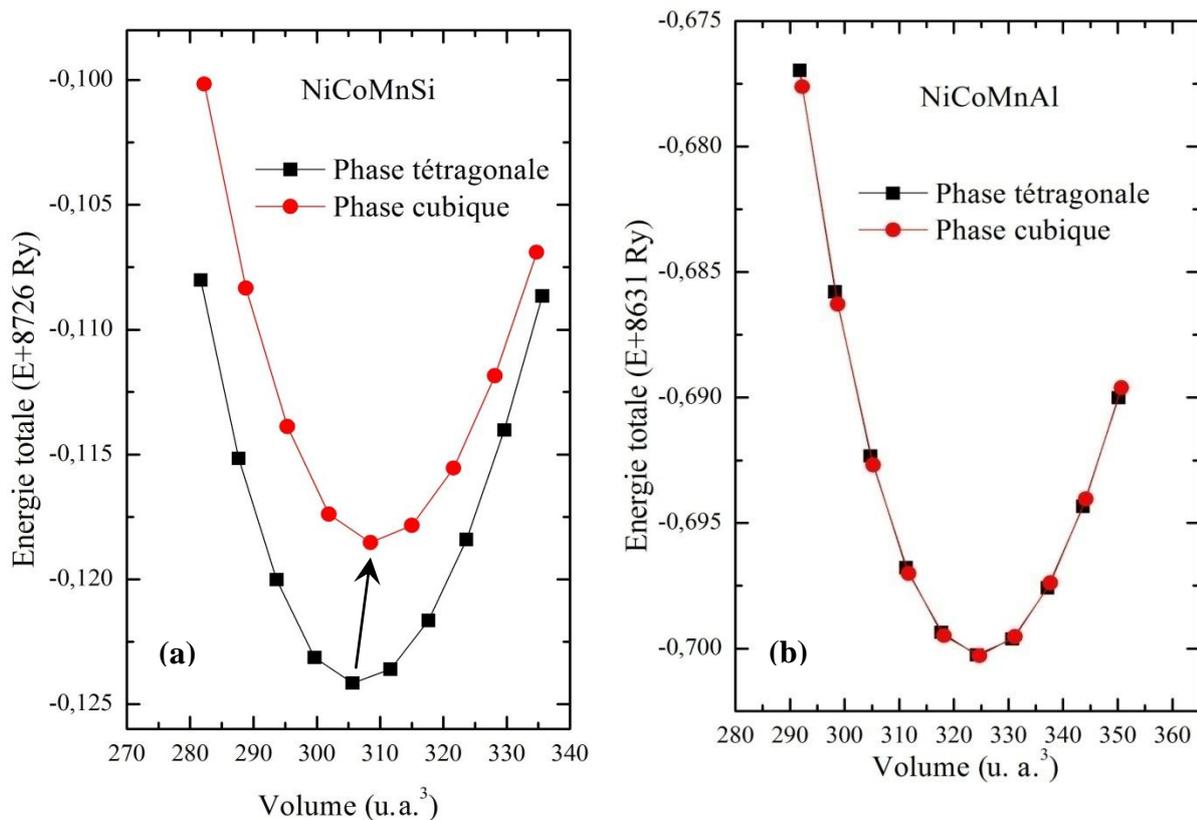


Fig. III.18: L'énergie totale en fonction du volume pour les matériaux parents (a) NiCoMnSi et (b) NiCoMnAl dans la phase cubique et la phase tétragonale à l'état (FM).

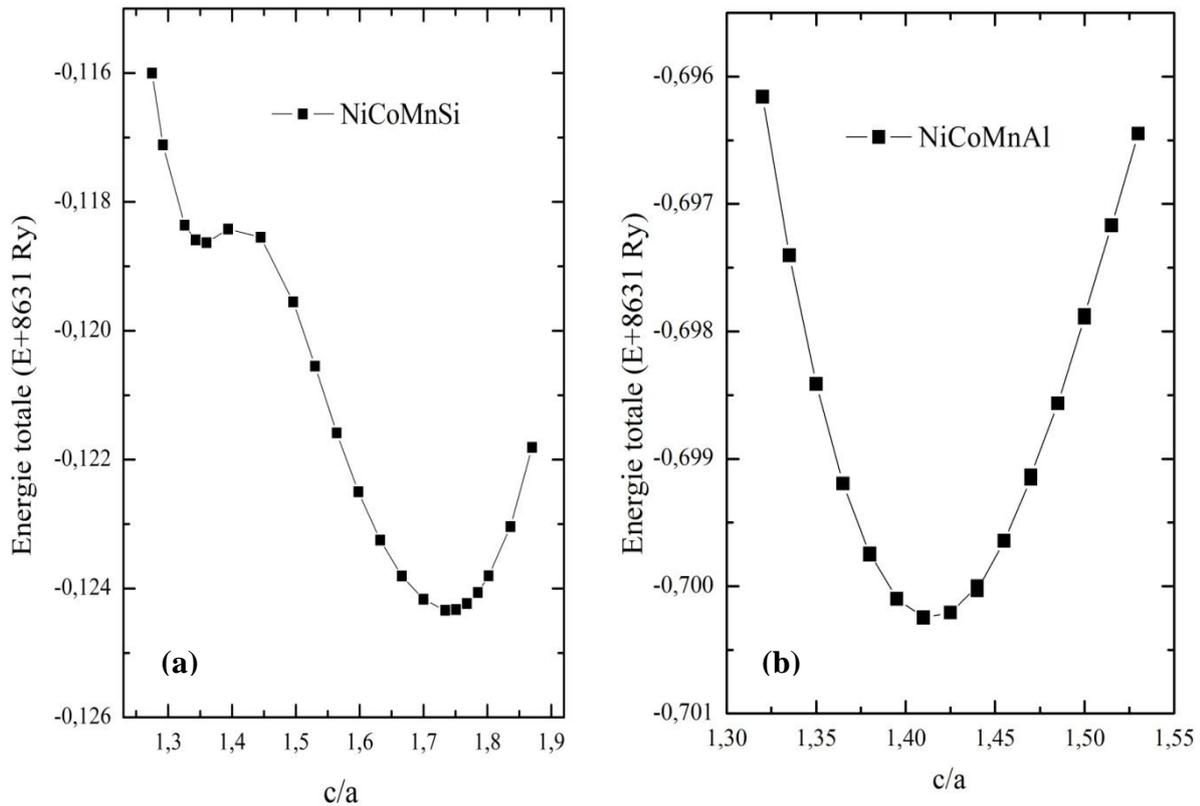


Fig. III.19: L'énergie totale en fonction du rapport c/a pour les matériaux parents (a) NiCoMnSi et (b) NiCoMnAl de la phase tétragonale à l'état (FM).

D'après la figure III.18, il est clair que la structure tétragonale minimise l'énergie totale et représente l'état fondamental pour le matériau NiCoMnSi, contrairement au matériau NiCoMnAl qui ne favorise pas la structure tétragonale, et reste plus stable dans sa structure mère (type Y), nous voyons aussi que les courbes de structure cubique et sa distorsion tétragonale coïncident.

Ce résultat est confirmé aussi par la figure III.19, qui représente la variation de l'énergie totale de la structure tétragonale en fonction du rapport c/a , nous voyons que l'énergie totale possède deux minimums pour le matériau NiCoMnSi, contrairement au composé NiCoMnAl qui ne possède qu'un seul minimum.

✚ Nous pouvons également remarquer que le volume de l'état fondamental dans la structure tétragonale est légèrement inférieur à celui de la structure cubique dans le composé NiCoMnSi (figure III.18), ce qui donne la possibilité d'une transition structurale par réchauffage, et fait du composé NiCoMnSi un bon candidat pour les applications à mémoire de forme.

Dans ce qui suit, nous avons représenté l'énergie totale calculée pour les alliages $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$, en fonction du volume avec les concentrations x ($x = 0,25; 0,50$ et $0,75$), dans la structure cubique (type Y) et la structure tétragonale (figure III.20).

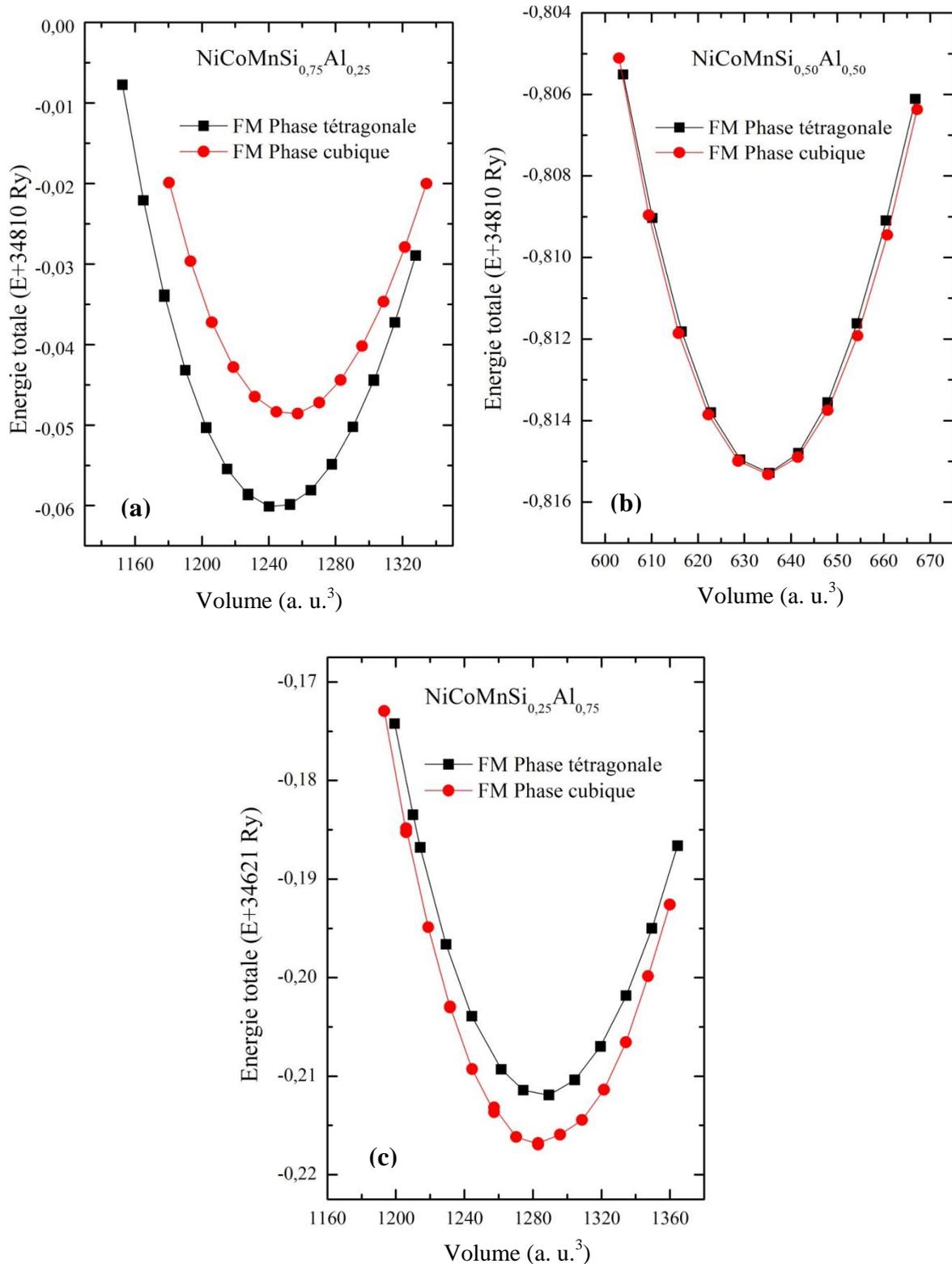


Fig. III.20: L'énergie totale en fonction du volume pour les alliages $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0,25; 0,50$ et $0,75$) (a), (b) et (c), dans les phases cubique et tétragonale à l'état (FM).

Pour la suite, on présente l'énergie totale calculée pour les alliages $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$, en fonction de la distorsion le long de l'axe z avec les concentrations x ($x = 0,25; 0,50$ et $0,75$) de la structure tétragonale (figure III.21).

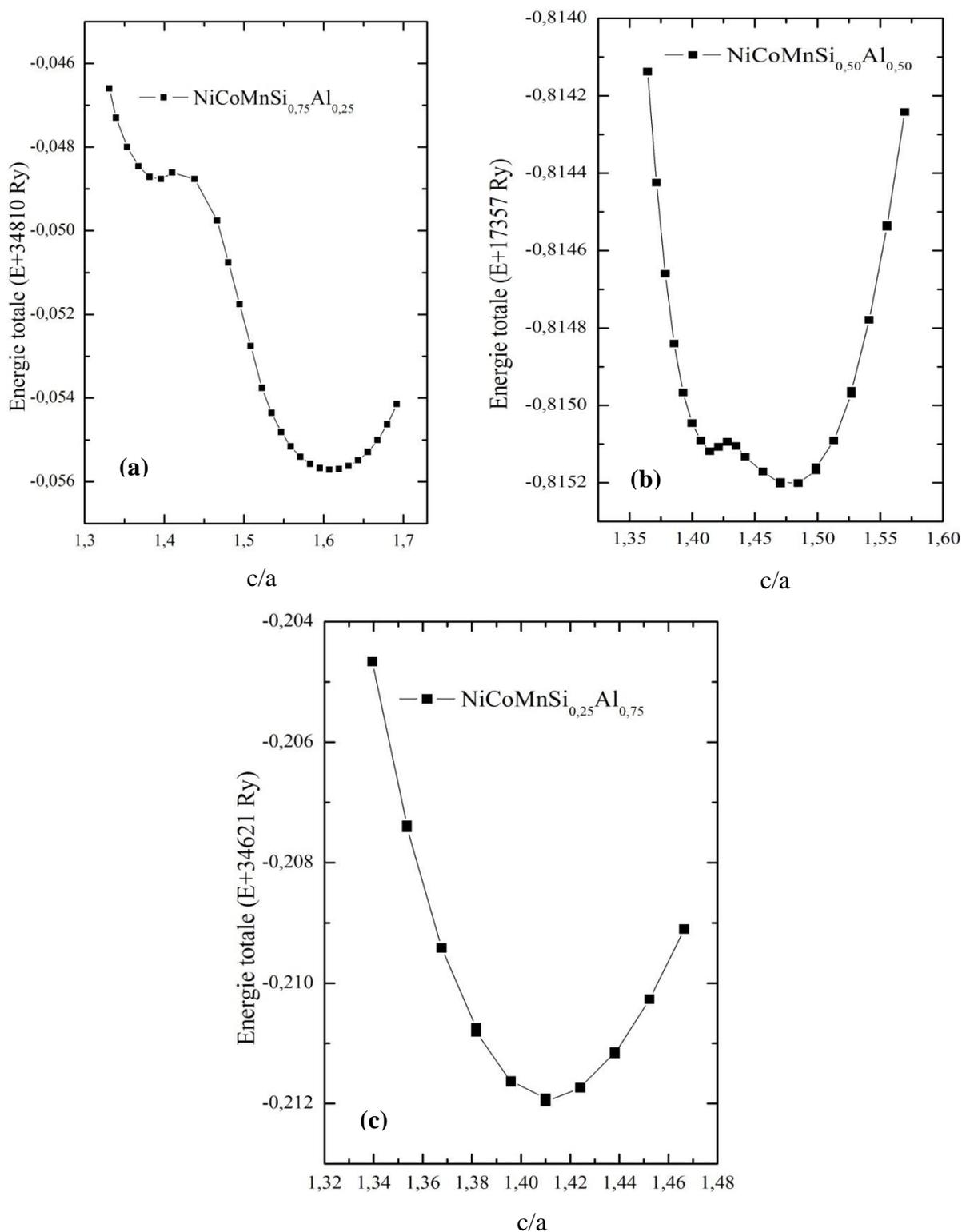


Fig. III.21. L'énergie totale en fonction du rapport c/a pour les alliages $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0,25; 0,50$ et $0,75$) (a), (b) et (c), dans la phase tétragonale à l'état (FM).

En fin, nous avons regroupé les variations d'énergies totales en fonction du taux de distorsion pour les alliages quaternaires étudiés dans cette partie, telles que les matériaux parents NiCoMnSi et NiCoMnAl et leur alliages NiCoMnSi_{1-x}Al_x ($x = 0,25; 0,50$ et $0,75$) de la phase tétragonale à l'état (FM), dans la figure III.22.

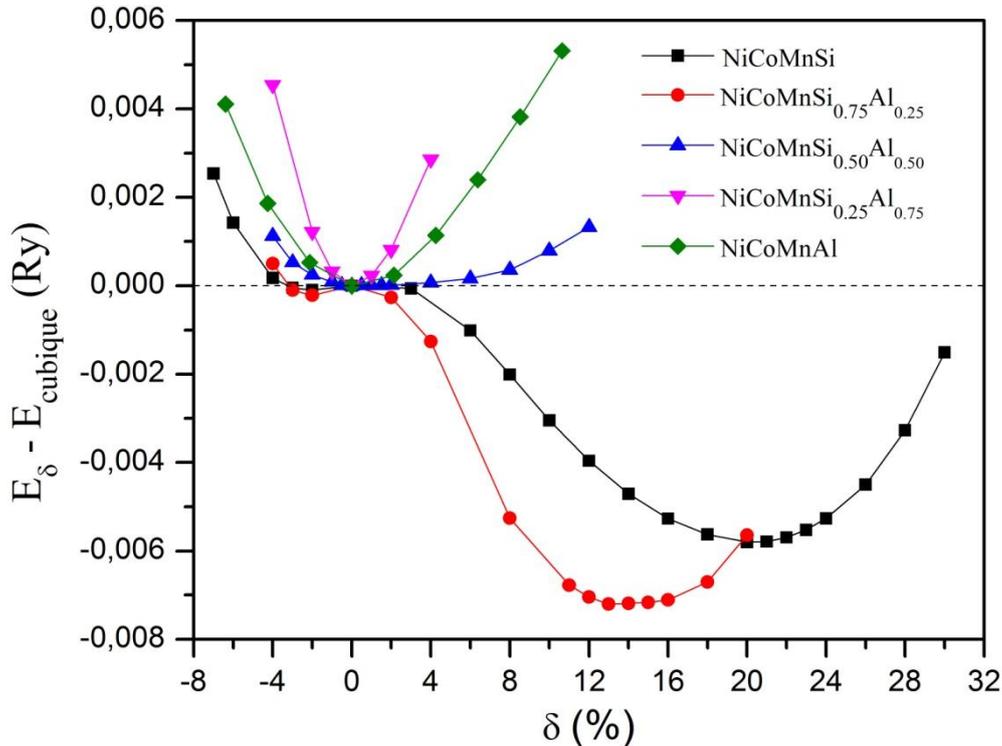


Fig. III.22 : L'énergie totale en fonction du taux de distorsion tétragonale le long de l'axe z (c/a) pour NiCoMnSi_{1-x}Al_x ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1).

D'après la figure III.20 nous voyons que la distorsion tétragonale représente l'état fondamental pour la concentration $x = 0,25$ (figure III.20.a), ce résultat est confirmé par l'existence de deux minimums de la courbe $E = f(c/a)$ (figure III.21.a), alors qu'à partir de la concentration $0,50$ (ie $x = 0,50$ et $0,75$) la distorsion n'est plus stable. Pour la concentration $x=0,50$, nous voyons bien que la courbe des énergies en fonction du volume de la structure cubique et tétragonale coïncident, ce résultat est confirmé aussi par la courbe de l'énergie totale en fonction du rapport c/a où nous avons presque un seul minimum (une différence négligeable, figure III.21.b), enfin pour la concentration $x=0,75$, il est clair que la phase cubique est la plus stable, avec un seul minimum dans la courbe du variation de l'énergie en fonction du rapport c/a de la structure tétragonale (figure III.21.c). Ainsi, elle confirme le résultat obtenu et l'absence de l'effet Jahn-Teller pour cette concentration.

Afin de confirmer la possibilité de réalisation des composés parents NiCoMnSi et NiCoMnAl et leurs alliages NiCoMnSi_{1-x}Al_x (x= 0,25, 0,50 et 0,75), nous avons calculé l'énergie de formation E_f en utilisant :

$$E_f(\text{NiCoMnSi}) = E_{\text{NiCoMnSi}}^{\text{totale}} - (E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Co}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Mn}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Si}}^{\text{bulk}}) \quad \text{III. 20}$$

$$E_f(\text{NiCoMnAl}) = E_{\text{NiCoMnAl}}^{\text{totale}} - (E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Co}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Mn}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Al}}^{\text{bulk}}) \quad \text{III. 21}$$

Où $E_{\text{NiCoMnSi}}^{\text{totale}}$ et $E_{\text{NiCoMnAl}}^{\text{totale}}$ sont les énergies totales des deux composés Heusler NiCoMnSi et NiCoMnAl par unité de formule, $E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Co}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Mn}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ et $E_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$ sont les énergies totales par atome de chaque élément pour Ni, Co, Mn, Ga, Si et Al respectivement. Pour les concentrations, on a pris une supercell de 16 atomes), d'où:

$$E_f(\text{NiCoMnSi}_{0,75}\text{Al}_{0,25}) = E_{\text{NiCoMnSi}_{0,75}\text{Al}_{0,25}}^{\text{totale}} - (4E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} + 4E_{\text{Co}}^{\text{bulk}} + 4E_{\text{Mn}}^{\text{bulk}} + 3E_{\text{Si}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Al}}^{\text{bulk}}) \quad \text{III. 22}$$

$$E_f(\text{NiCoMnSi}_{0,50}\text{Al}_{0,50}) = E_{\text{NiCoMnSi}_{0,50}\text{Al}_{0,50}}^{\text{totale}} - (4E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} + 4E_{\text{Co}}^{\text{bulk}} + 4E_{\text{Mn}}^{\text{bulk}} + 2E_{\text{Si}}^{\text{bulk}} + 2E_{\text{Al}}^{\text{bulk}}) \quad \text{III. 23}$$

$$E_f(\text{NiCoMnSi}_{0,25}\text{Al}_{0,75}) = E_{\text{NiCoMnSi}_{0,25}\text{Al}_{0,75}}^{\text{totale}} - (4E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} + 4E_{\text{Co}}^{\text{bulk}} + 4E_{\text{Mn}}^{\text{bulk}} + 1E_{\text{Si}}^{\text{bulk}} + 3E_{\text{Al}}^{\text{bulk}}) \quad \text{III. 24}$$

En se basant sur l'ajustement non linéaire et en utilisant l'équation d'état empirique de Murnaghan [5], nous avons pu déterminer les propriétés des états fondamentaux pour nos composés étudiés, à savoir les matériaux parents NiCoMnSi et NiCoMnAl et leurs alliages NiCoMnSi_{1-x}Al_x (x= 0,25, 0,50 et 0,75).

Les résultats obtenus sont listés dans le tableau III.7, dans lequel nous avons cité certains résultats disponibles des autres travaux.

NiCoMnSi _{1-x} Al _x	a (Å)	c/a	B ₀ (GPa)	B'	E _f (eV)
NiCoMnSi	3,740	1,736	197,784	4,778	-2,255
<i>Autre Calc. [135]</i>	3,738	1,737	198,592	4,920	/
NiCoMnSi _{0,75} Al _{0,25}	3,851	1,615	189,618	4,784	-2,951
NiCoMnSi _{0,50} Al _{0,50}	5,730	/	173,253	4,568	-3,674
NiCoMnSi _{0,25} Al _{0,75}	5,750	/	167,921	4,702	-4,352
NiCoMnAl	5,773	/	170,936	4,322	-1,694
<i>Autre Calc. [136]</i>	5,754	/	/	/	/
<i>Autre Calc. [137]</i>	5,778	/	/	/	/

Tab. III.7 : Paramètres structuraux, paramètre de réseau a en (Å), rapport c/a, module de compressibilité B₀ en (GPa) et sa première dérivée B', et l'énergie de formation en (eV) pour NiCoMnSi_{1-x}Al_x (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1).

D'après le tableau III.7, il est clair que le paramètre de maille calculé $a = 5,773 \text{ \AA}$ pour NiCoMnAl est proche de la valeur expérimentale indiquée par Halder et *al.* [137] $a = 5,778 \text{ \AA}$. Pour NiCoMnSi, nous n'avons pas trouvé une valeur expérimentale dans la littérature mais il est clair que nos paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec autre valeur théorique [135].

Les énergies de formation négatives (tableau III.7) indiquent la possibilité de formation et la stabilité structurale des matériaux parents NiCoMnSi et NiCoMnAl et même leurs alliages NiCoMnSi_{1-x}Al_x ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$).

III.4.2. Propriétés élastique est critère de stabilité

Le calcul des propriétés élastiques est une étape essentielle pour un matériau solide, c'est un outil qui aide à la vérification de la stabilité structurale. Les constantes élastiques donnent plus d'informations sur les caractéristiques de liaison entre les plans atomiques adjacents ainsi que sur la stabilité structurale. L'élasticité définit les caractéristiques d'un matériau solide soumis à une contrainte, se déforme et reprend sa forme initiale après la suppression de la contrainte [138].

Dans notre étude, nous nous sommes basés sur l'expansion de Taylor de l'énergie totale, $E(V, \delta)$, par rapport à une petite déformation δ du volume de la cellule primitive du réseau V . La variation de l'énergie totale en fonction de la déformation appliquée peut définir les constantes élastiques C_{ij} .

L'énergie totale du système avec une contrainte peut être définie comme suit [139] :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\sum_i \tau_i \xi_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \delta_i \xi_i \delta_j \right) \quad \text{III. 25}$$

$E(V_0, 0)$ indique l'énergie de l'état fondamental avec le volume d'équilibre V_0 à l'équilibre, τ_i est un élément du tenseur général des contraintes, et ξ_i est le facteur caractérisant l'indice de Voigt.

La symétrie de la structure cubique réduit les éléments du tenseur élastique à seulement trois constantes indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Le calcul des propriétés élastiques pour un système tétragonal est divisé en deux méthodes différentes selon le groupe d'espace (tétragonal I et tétragonal II) [140]. Pour la structure tétragonal-I, le nombre de constantes élastiques est réduit par symétrie à six constantes indépendantes, C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Tandis que la structure tétragonal-II présente (par symétrie) sept constantes indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} et $C_{16} = -C_{26}$ [141].

Le nombre de constantes de rigidité élastique indépendantes pour une structure hexagonale est de cinq (i.e. C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{44}).

Comme indiqué dans les propriétés structurales, parmi nos composés étudiés qui cristallisent dans la structure tétragonale (à basse température), il y a une grande possibilité de transition structurale vers la structure cubique, et c'est pourquoi nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij} dans chaque phase selon le modèle de Mehl [142-144].

Nous rappelons que les constantes élastiques du système cubique doivent satisfaire les critères de stabilité suivants [145].

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0.$$

Dans ce travail, les alliages Heusler tétragonaux qui se cristallisent dans la structure $D0_{22}$ avec le groupe d'espace $I4/mmm$ (N° 139) et la structure tétragonale inverse (N° 119), sont classés avec le type I, dont les critères de stabilité sont définis par [146,147] :

$$C_{11} > 0,$$

$$C_{33} > 0,$$

$$C_{44} > 0,$$

$$C_{66} > 0,$$

$$C_{11} - C_{12} > 0,$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0,$$

$$[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0.$$

Tandis que pour un système hexagonal, les cinq constantes élastiques indépendantes C_{ij} (C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{13} , C_{44}) doivent satisfaire les critères de stabilité bien connus de Born-Huang [148].

$$C_{44} > 0,$$

$$C_{11} - |C_{12}| > 0,$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2.$$

Dans nos calculs effectués, nous n'avons considéré que de petites distorsions de réseau (δ) afin de rester dans le domaine élastique du cristal.

III.4.2.1. Les alliages Full-Heusler

a) L'alliage Heusler Ni₂MnGa

le composé Ni₂MnGa se cristallise dans la structure tétragonale (D0₂₂) à basse température, avec une grande possibilité de transition vers une structure cubique (L2₁), et c'est pourquoi nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij} pour chaque cas. Le tableau III.8 regroupe les résultats obtenus.

Ni ₂ MnGa		C ₁₁	C ₁₂	C ₃₃	C ₁₃	C ₄₄	C ₆₆
L2₁ structure	Nos calculs	178,167	172,047			117,110	
	Autre Calc. [120]	164	156			115	
	Exp. [123]	152	143			103	
D0₂₂ structure	Nos calculs	227,791	106,403	210,534	142,000	106,396	93,473
	Autre Calc. [120]	227	108	199	140	148	95
	Autre Calc. [149]	252	74	194	144	100	55

Tab. III.8: Les constantes élastiques calculée C_{ij} (en GPa) pour Ni₂MnGa dans les deux structures, (cubique et tétragonale).

Il est clair que toutes les valeurs des modules élastiques citées au tableau III.8, vérifient les critères selon chaque structure.

Contrairement à la plupart des cas pour les alliages de Heusler qui subissent une distorsion tétragonale à 0 K, où les critères de stabilité mécanique ne sont pas satisfaits pour la phase cubique, notre composé Ni₂MnGa s'est avéré être également stable dans la phase parentale, avec un module de cisaillement C₁₁-C₁₂ relativement faible.

La figure III.23, illustre la variation de la différence d'énergie $E-E_0(c)$ en fonction de la déformation δ pour le module de cisaillement orthorhombique C₁₁-C₁₂ dans la structure cubique et tétragonale. Il est clair qu'à basse température, la structure tétragonale résiste mieux aux contraintes mécaniques par rapport à la structure cubique, qui semble juste à la limite.

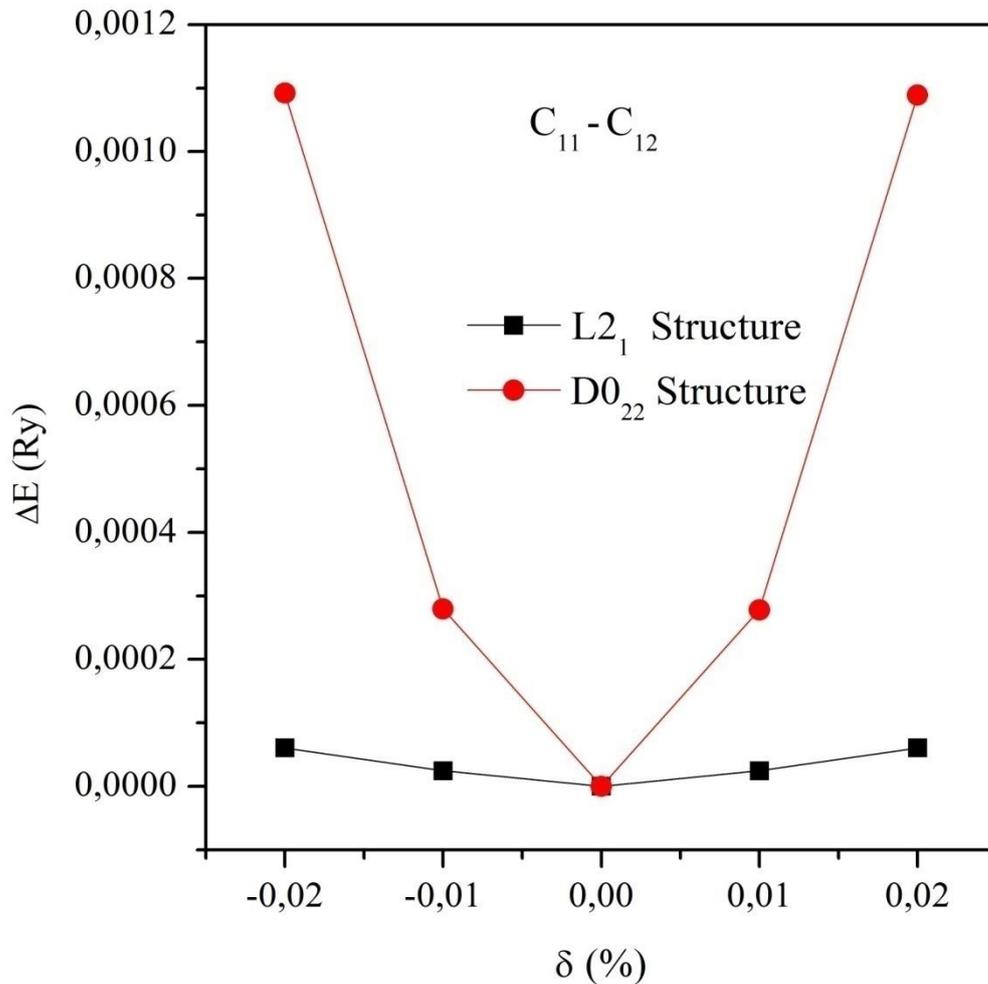


Fig. III.23: La différence d'énergie $E-E_0(c)$ en fonction de la déformation δ du module de cisaillement $C_{11}-C_{12}$ pour la structure cubique et la structure tétragonale de l'alliage Heusler Ni_2MnGa .

b) L'alliage Ni_2CoGe

L'alliage Ni_2CoGe est trouvé plus stable dans la structure tétragonale, nous avons présenté les valeurs des constantes élastiques à 0 GPa, correspondant à cette structure (à l'état fondamental) dans le tableau III.9.

Ni_2CoGe	C_{11}	C_{12}	C_{33}	C_{13}	C_{44}	C_{66}
Nos calculs	283,743	137,087	240,389	168,471	110,013	88,082

Tab. III.9: Les constantes élastiques calculées C_{ij} (en GPa) pour l'alliage Ni_2CoGe à l'état fondamental.

Selon les critères de stabilité, le composé étudié est mécaniquement stable dans sa structure optimale.

c) L'alliage Rh₂FeAl

L'alliage Rh₂FeAl est trouvé plus stable dans la structure cubique, nous avons présenté les valeurs des constantes élastiques à 0 GPa, correspondant à cette structure (à l'état fondamental) dans le tableau III.10.

Rh₂FeAl	C₁₁	C₁₂	C₄₄
Nos calculs	222,474	192,896	114,996
<i>Autre Calc.</i> [127]	258,022	168,235	127,262

Tab. III.10: Les constantes élastiques calculées C_{ij} (en GPa) pour les alliages Rh₂FeAl et Ni₂CoGe dans les deux structures cubique et tétragonale respectivement.

Selon les critères de stabilité, le composé étudié est mécaniquement stable dans sa structure optimale.

III.4.2.2. Les alliages demi Heusler**a) L'alliage FeVGe**

Les résultats de calcul des constantes élastiques du composé demi Heusler FeVGe dans l'état fondamental sont cités dans le tableau III.11. Notons que les résultats correspondants à une pression nulle.

FeVGe	C₁₁	C₁₂	C₄₄
Nos calculs	239,837	130,019	113,593

Tab. III.11: Les constantes élastiques calculées C_{ij} (en GPa) pour l'alliage demi Heusler FeVGe à l'état fondamental.

Du tableau III.11, il est clair que nos valeurs issues du modèle de Mehl satisfont les critères de stabilité d'un matériau cubique.

III.4.2.3. Les alliages Heusler quaternaires

Comme il est indiqué dans les propriétés structurales, nos composés $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1) se cristallisent dans des structures cubiques et tétraogonales, c'est pourquoi nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij} dans chaque phase. Les constantes élastiques C_{ij} calculées (pour l'état fondamental) sont énumérées dans le tableau III.12.

$\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$	C_{11}	C_{12}	C_{33}	C_{13}	C_{44}	C_{66}
NiCoMnSi	280,549	86,626	260,632	183,202	123,148	101,656
<i>Autre Calc. [135]</i>	292,348	100,082	247,799	185,694	125,076	93,853
$\text{NiCoMnSi}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$	309,012	54,944	243,290	189,319	142,797	99,398
$\text{NiCoMnSi}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$	202,593	182,071			138,983	
$\text{NiCoMnSi}_{0,25}\text{Al}_{0,75}$	273,275	152,551			166,487	
NiCoMnAl	231,156	121,864			140,776	

Tab. III.12: Les constantes élastiques C_{ij} calculées (en GPa) pour $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1).

D'après le tableau III.12, tous les modules élastiques vérifient les critères pour chaque structure. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la figure III.22, NiCoMnAl , $\text{NiCoMnSi}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$ et $\text{NiCoMnSi}_{0,25}\text{Al}_{0,75}$ se cristallisent dans la structure cubique, tandis que NiCoMnSi et $\text{NiCoMnSi}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ se cristallisent dans la structure tétraogonale.

III.4.3. Propriétés électroniques

Le calcul des propriétés électroniques est une étape très importante, sur lesquelles on peut s'appuyer pour avoir des informations indispensables à la connaissance de l'origine et l'interprétation de l'effet Jahn-Teller dans les alliages Heusler étudiés. Il est important de mentionner l'intérêt que nous portons aux calculs générale, c'est de permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons et par conséquent le transfert de charge entre orbitales et atomes, qui se forment entre les différents éléments du composé, soit, l'énergie de gap et la distribution de charges.

Tous les matériaux étudiés sont des matériaux magnétiques, les calculs sont effectués en considérant le spin polarisé, c'est-à-dire tenir compte des électrons à spin-up et spin-down séparément, et par la suite, l'analyse des propriétés données par la structure de bandes et la densité d'états.

Dans le but d'explorer la structure électronique et connaître l'origine de l'effet Jahn-Teller des alliages Heusler, nous avons calculé, à pression nulle leurs densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), ainsi que la structure de bandes (BS).

Avant d'entamer les propriétés électroniques, il est nécessaire d'expliquer la corrélation entre la valeur de $DOS(E_F)$ en phase cubique et la probabilité d'une distorsion tétragonale :

On pense généralement que l'une des raisons principales de la distorsion tétragonale des composés Heusler est due aux pics de DOS près du niveau de Fermi (E_F) [133,150,151] dans la phase cubique.

Les densités d'états des phases cubiques pour les composés Heusler présentent, en général, un caractère composé de pic et de vallée, c'est la conséquence des bandes d très localisées [152], et les singularités de van Hove aux bords de ces bandes d . A partir d'une analyse d'étude d'une série de 286 composés Heusler [153] nous sommes arrivés à la conclusion que la raison principale pour laquelle de nombreux composés Heusler ont une distorsion tétragonale est le caractère de pic et vallée de la DOS dans les phases cubiques, en conjonction avec un " léger décalage - smooth shift " du DOS majoritaire ou/et minoritaire par rapport à E_F lorsque des électrons de valence sont ajoutés au système. C'est un déplacement de la structure DOS qui préserve l'ordre des pics et des vallées, au moins à proximité de E_F . Lorsque E_F se trouve au milieu d'un pic de DOS, le $DOS(E_F)$ pourrait être réduit par une distorsion tétragonale [154] pour plusieurs raisons possibles. Premièrement, un système cubique possède de nombreux points, lignes et surfaces dans la zone de Brillouin qui sont équivalents par symétrie. Les

énergies des bandes aux points k équivalents sont les mêmes. Après la distorsion tétragonale, certains de ces points k deviennent non équivalents, ce qui se traduit par des valeurs d'énergie inégales en ces points et, par conséquent, une DOS moins pointue. Deuxièmement, lorsqu'il y a une dégénérescence des états occupés en un point de haute symétrie k (tel que le point Γ) avec une énergie proche de E_F , cette dégénérescence peut être levée en abaissant la symétrie du système, de sorte que certains états se déplacent vers des énergies plus basses, tandis que d'autres états deviennent inoccupés (un effet Jahn-Teller) [22,133]. Troisièmement, les bandes, qui sont dérivées des orbitales se chevauchent dans la direction de la contraction du cristal, ainsi, elles deviennent plus larges après la distorsion [154].

Ces trois effets entraînent une réduction (et/ou un éloignement de E_F) des pics de DOS et, en général, une DOS distribuée de manière plus régulière dans la phase tétragonale que dans la phase cubique. En outre, la phase tétragonale possède deux paramètres de réseau indépendants au lieu d'un seul, contrairement à la phase cubique. Ce degré de liberté supplémentaire aide également le système à éviter les pics de DOS à E_F .

Puisque l'une des contributions à l'énergie totale est l'énergie de bandes :

$$E_{band} = \int_{E_{min}}^{E_F} dE DOS(E)E \quad \text{III. 26}$$

Une réduction de la DOS au voisinage de E_F dans la phase tétragonale, en liaison avec la conservation de l'intégrale du nombre d'électrons de valence :

$$N_V = \int_{E_{min}}^{E_F} dE DOS(E) \quad \text{III. 27}$$

Cette réduction, conduit souvent à une énergie de bandes plus faible, et donc à une énergie totale plus faible pour la phase tétragonale que pour la phase cubique. E_{min} représente ici l'énergie minimale des bandes de valence.

Nous notons cependant que, si le mécanisme de la distorsion tétragonale due aux pics de DOS à E_F décrit la distorsion dans une majorité de composés de Heusler, dans certains cas, la stabilité énergétique de la phase cubique ne peut pas être simplement dérivée de la présence ou de l'absence des pics de DOS près de E_F . Ceci peut être expliqué par le fait que l'énergie totale est une entité complexe, qui a d'autres contributions au-delà d'une simple contribution de l'énergie de bandes, et pourrait être indispensable pour déterminer la phase la plus basse en énergie.

III.4.3.1. La densité d'états (D.O.S) et la structure de bandes (BS)

III.4.3.1.1. Les alliages Heusler

a) L'alliage Heusler Ni₂MnGa

Pour étudier l'origine de l'effet Jahn-Teller dans l'alliage Heusler Ni₂MnGa, nous avons calculé et tracé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS), et les structures de bandes dans la phase cubique (L2₁) et la phase tétragonale (D0₂₂) respectivement dans les figures II.24 à III.27, en tenant compte du calcul spin-polarisé.

* La densité d'états (D.O.S) :

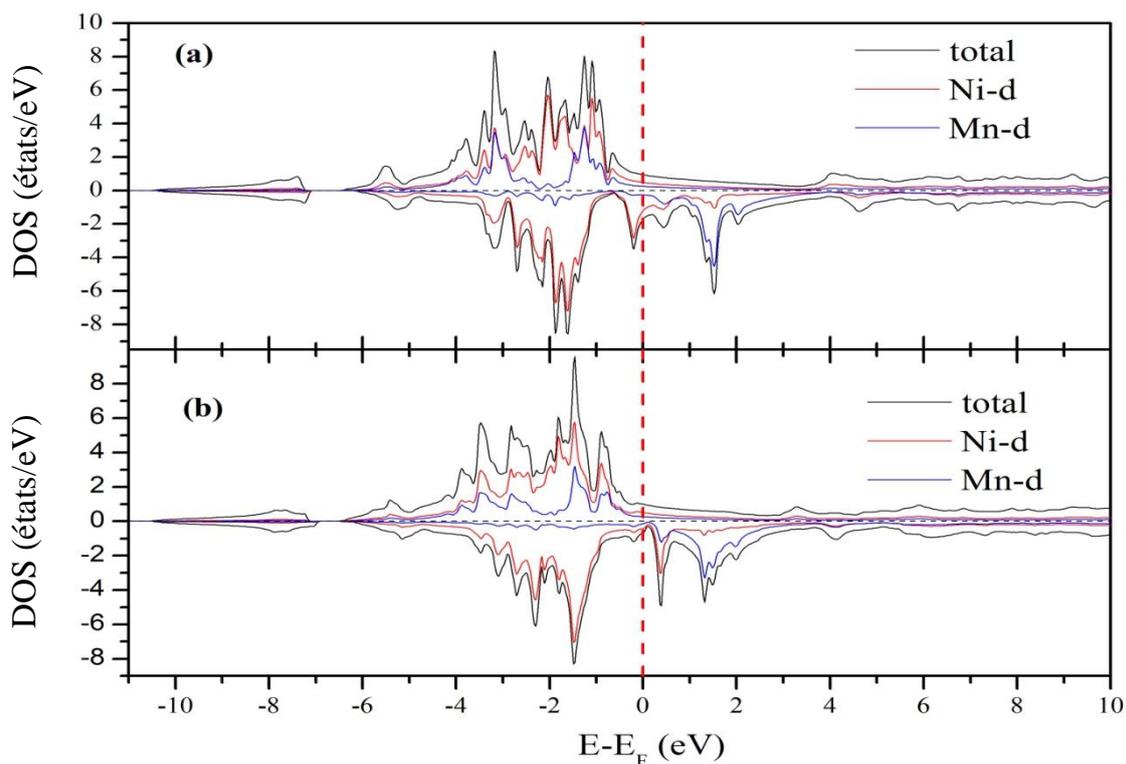


Fig. III.24: Les densités d'états totales et partielles de l'alliage Heusler Ni₂MnGa pour (a) la structure cubique, et (b) la structure tétragonale.

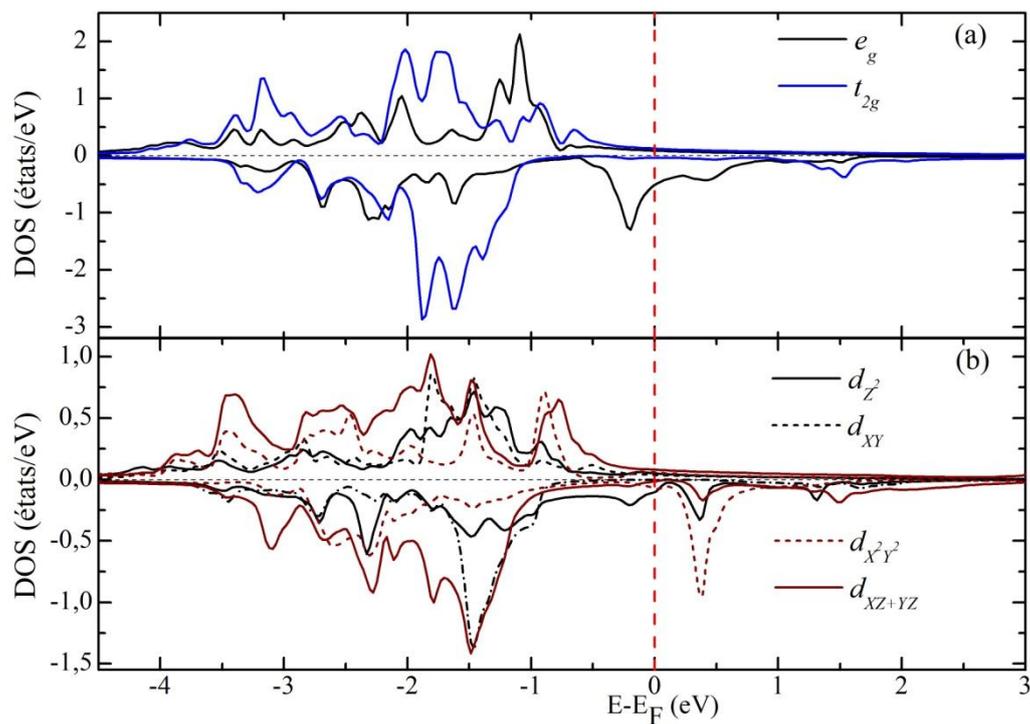


Fig. III.25: PDOS de l'orbitale 3d-Ni pour (a) la structure cubique, et (b) la structure tétragonale de l'alliage Heusler Ni_2MnGa .

* la structure de bandes (BS) :

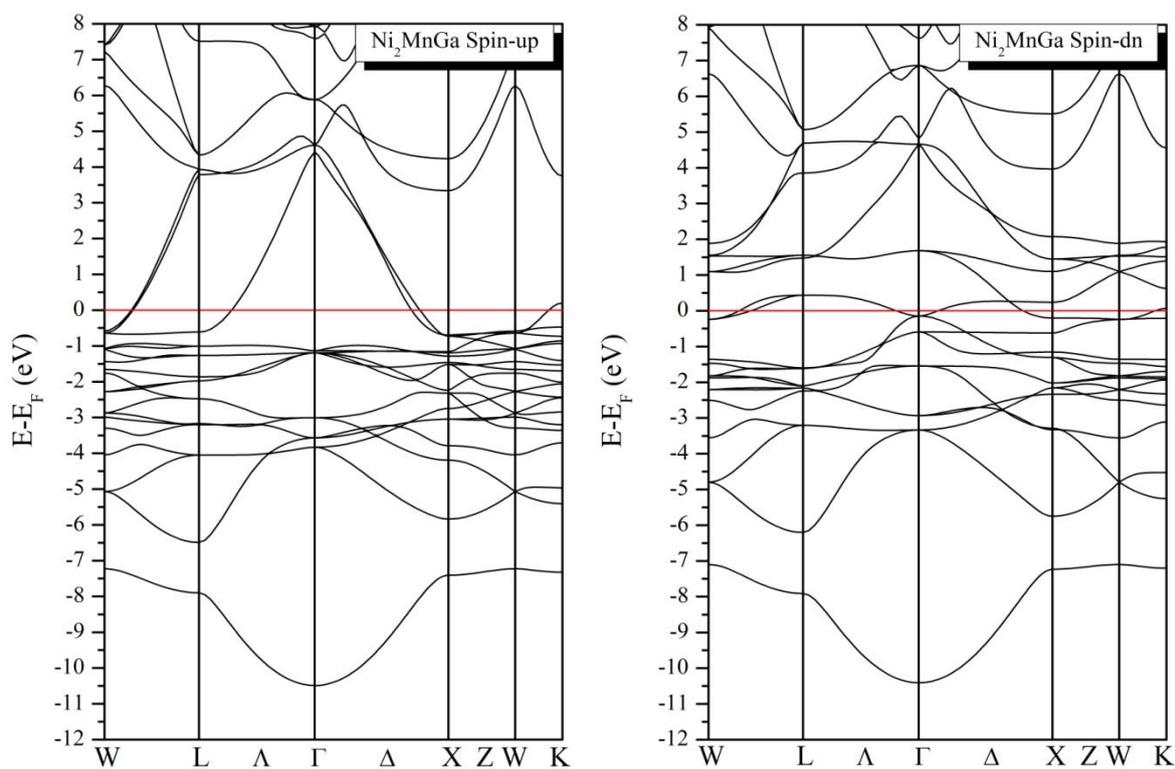


Fig. III.26: Structures de bandes calculées de l'alliage Heusler Ni_2MnGa pour la structure $L2_1$, avec des électrons de spin-up et de spin-down.

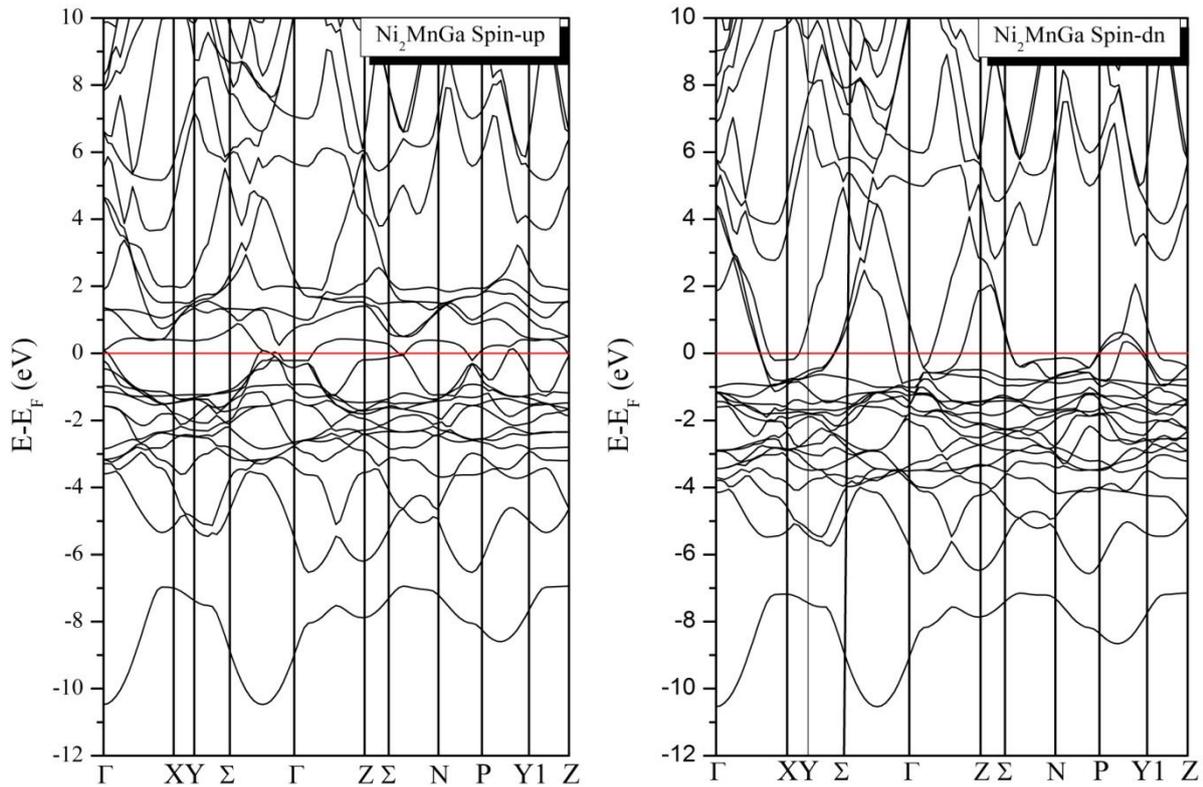


Fig. III.27: Structures de bandes calculées pour l'alliage Heusler Ni_2MnGa pour la structure D0_{22} avec des électrons de spin-up et spin-down.

D'après les figures III.24 à III.27, on remarque que l'alliage Heusler Ni_2MnGa a un comportement métallique pour les électrons majoritaires (spin-up) et les électrons minoritaires (spin-dn), avec une polarisation de spin inférieure à 100% pour les deux structures, cubique et tétragonale.

Selon la figure III.24, III.26 et III.27 et plus particulièrement la figure III.25, nous observons que la transition structurale entre la phase cubique et la phase tétragonale est également accompagnée d'un changement des propriétés électroniques. À partir des calculs de D.O.S et de structure de bandes, nous remarquons clairement un caractère métallique au niveau de Fermi dans le cas de spin-up et de spin-down liés aux structures cubiques et tétragonales.

Dans le tracé de la densité d'états de la phase cubique, nous remarquons un pic important juste en dessous du niveau de Fermi (environ - 0,2 eV) pour le cas de spin down dans la densité d'états (Fig. III.24.a), dont la contribution principale est due aux atomes de Ni et Mn.

La figure. III.24.b (la densité d'états de la phase tétragonale), montre un déplacement du pic observé (dans la structure cubique) vers la région de 0,4 eV située juste au-dessus du niveau de Fermi, où la contribution principale est due aux métaux de transition (Ni et Mn). Ce

déplacement est formé par la division des états originaux t_{2g} et e_g , comme illustré sur la figure III.24 (a) et (b), en raison de l'augmentation du champ du ligand sous les distorsions.

La distorsion tétragonale provoque également une diminution de la polarisation de spin, de 28,60 % (phase cubique) à 19,21 % (phase tétragonale), elle est complètement liée au calcul de la densité d'états [155], où la contribution principale est due à l'orbitale $3d$ des métaux de transition. D'après les densités d'états, la polarisation du spin est calculée par la formule :

$$P(\%) = \frac{\rho_{\uparrow}(E_F) - \rho_{\downarrow}(E_F)}{\rho_{\uparrow}(E_F) + \rho_{\downarrow}(E_F)} \times 100\%$$

Le nickel étant l'un des éléments les plus dominants dans le pic situé autour du niveau de Fermi, nous présentons dans la figure III.25 sa PDOS (densité d'états partielle) dans les deux structures, cubique et tétragonale. La DOS au niveau de Fermi est principalement dû à l'état e_g de l'atome du nickel (figure III.25.b), où Ni subit le champ tétraédrique de Mn, car l'état e_g est plus énergétique que l'état t_{2g} .

La figure III.25.b illustre la levée de la dégénérescence des états orbitaux électroniques e_g et t_{2g} due à l'effet Jahn-Teller. Il est clair que la DOS du niveau de Fermi est constitué par l'état d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, alors que le pic observé autour de 0,4 eV est formé par tous les états sauf d_{xy} .

Ainsi, la distorsion tétragonale abaisse la DOS(E_F) et abaisse l'énergie totale du système.

b) L'alliage Ni_2CoGe

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) et les structures de bandes (BS) sont calculées et tracées dans les figures III.28 à III.31 pour l'alliage Heusler Ni_2CoGe , en tenant compte du calcul spin-polarisé.

Remarque :

Pour connaître l'origine de l'effet Jahn-Teller dans l'alliage Heusler Ni_2CoGe , nous avons calculé et tracé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS), et les structures de bandes dans la structure tétragonale et la structure cubique à titre de comparaison.

* La densité d'états (D.O.S)

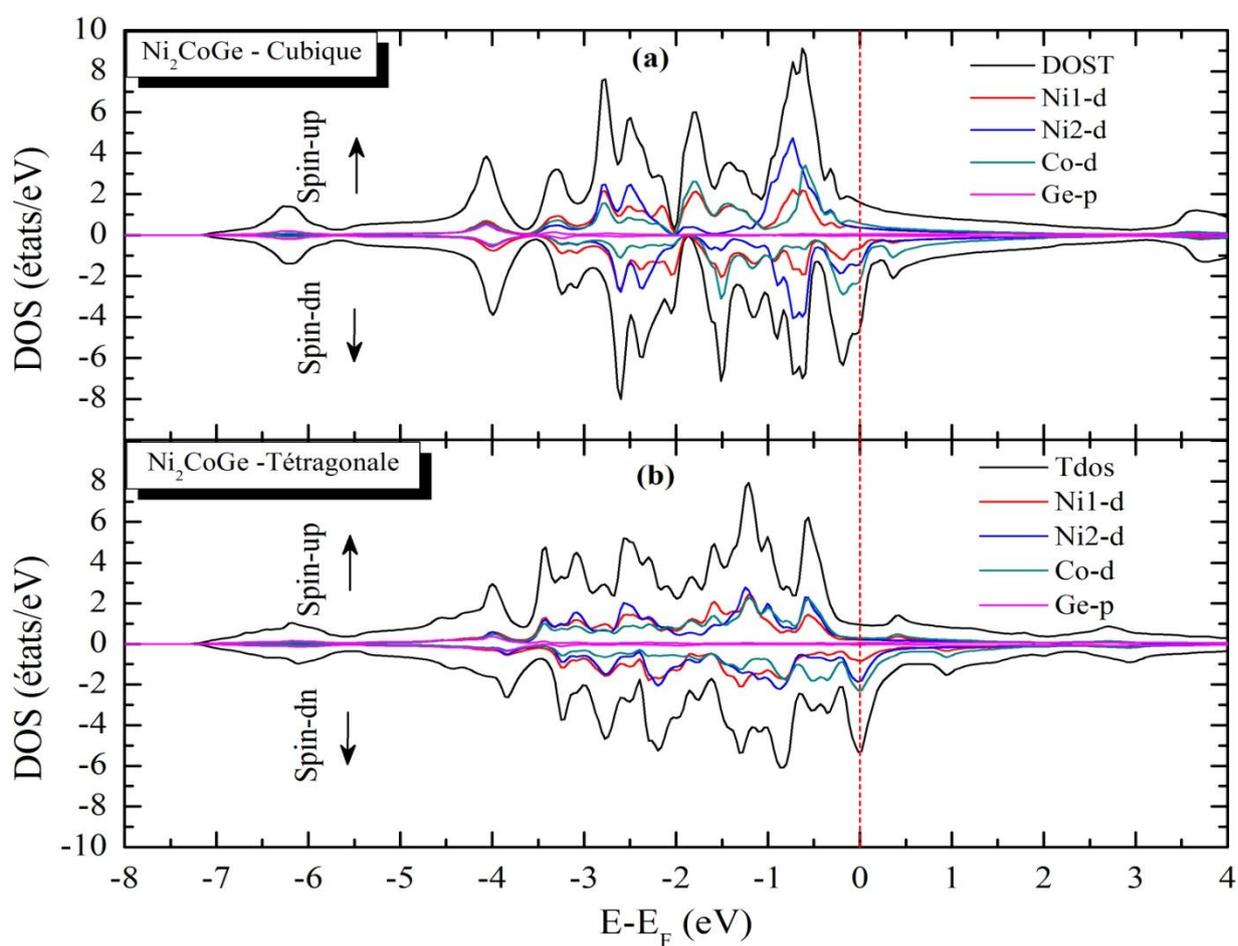


Fig. III.28: La densité d'états totale et partielle de l'alliage Heusler Ni_2CoGe , (a) la structure cubique et (b) la structure tétragonale.

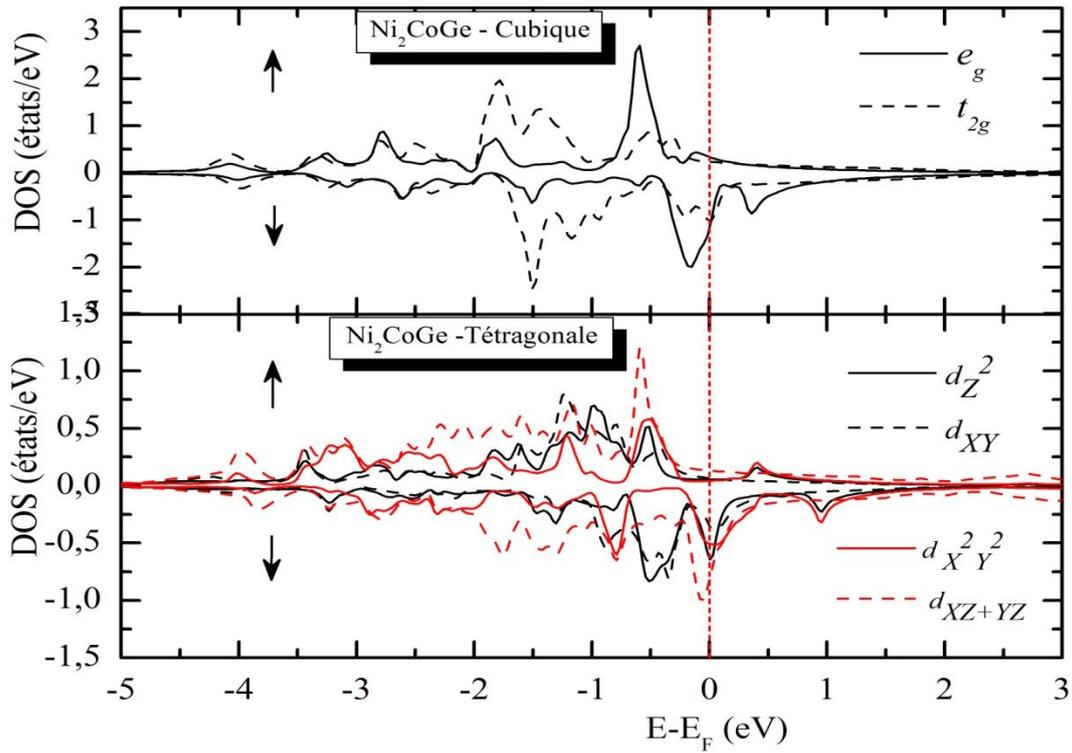


Fig. III.29: PDOS de l'orbitale 3d-Co pour (a) la structure cubique, et (b) la structure tétragonale du matériau Ni_2CoGe .

* La structure de bandes (BS)

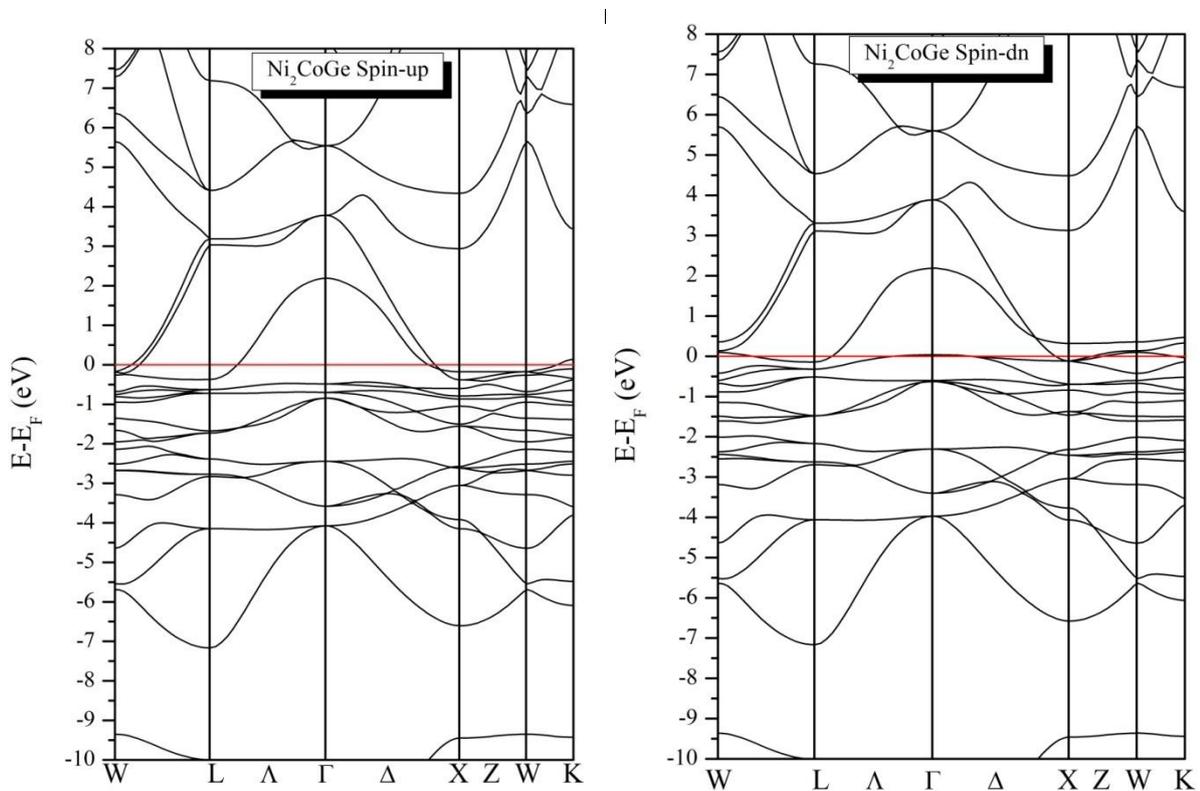


Fig. III.30: La structure de bandes de l'alliage Heusler Ni_2CoGe dans la phase cubique.

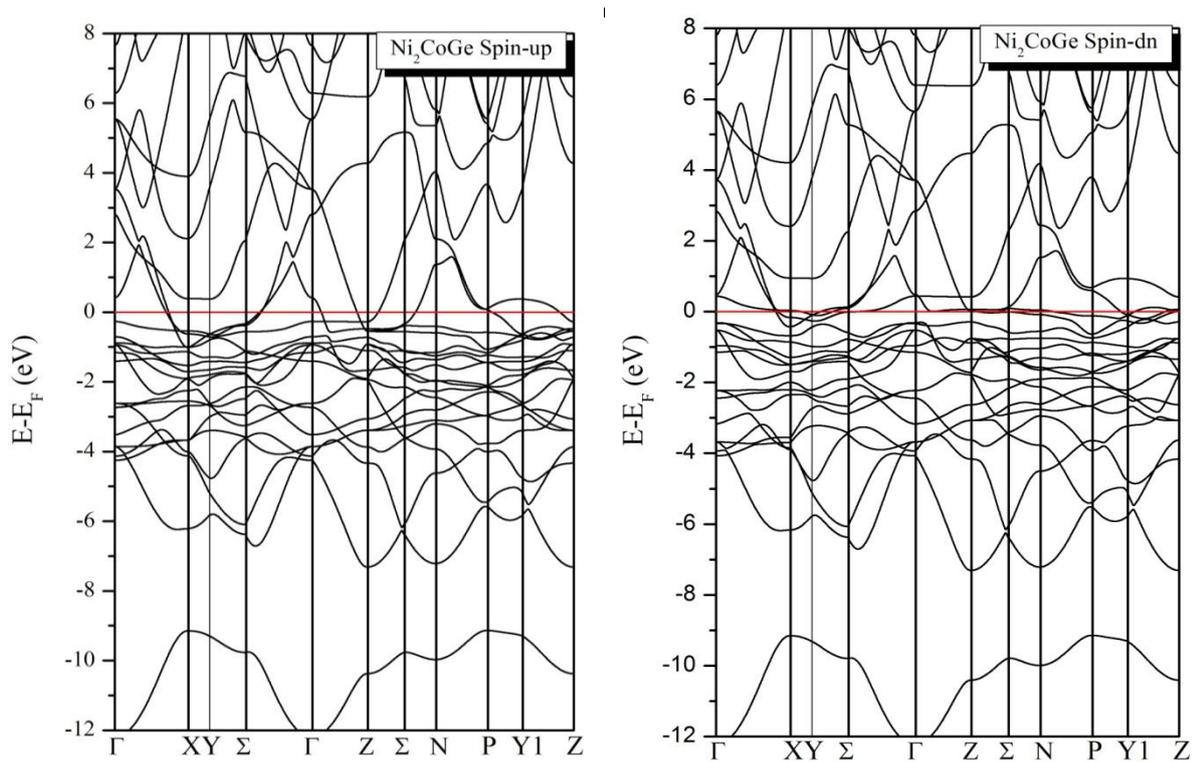


Fig. III.31: La structure de bandes de l'alliage Heusler Ni_2CoGe dans la phase tétragonale.

Dans les figures III.28 à III.31 nous avons calculé et tracé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS), et les structures de bandes de l'alliage Heusler Ni_2CoGe dans la phase cubique inverse (X) et la structure tétragonale inverse (SG n° 119), respectivement. Il est évident que l'alliage Heusler Ni_2CoGe a un comportement métallique pour les électrons majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-dn), avec une polarisation de spin inférieure à 100% au niveau de Fermi pour les deux structures, cubique et tétragonale.

D'après les figures III.28, III.30 et III.31 et plus particulièrement la figure III.29, nous observons que la transition structurale entre la phase cubique et la phase tétragonale, est également accompagnée d'un changement des propriétés électroniques. À partir des calculs de D.O.S (densité d'états) et de structure de bandes, nous remarquons clairement un caractère métallique au niveau de Fermi dans le cas de spin-up et spin-down, liés aux structures cubiques et tétragonales pour le composé Ni_2CoGe .

Dans le tracé de la densité d'états de la phase cubique, nous remarquons un pic important juste en dessous du niveau de Fermi (environ $-0,18$ eV) pour les spins down dans la densité d'états (Fig. III.28.a), dont la contribution principale est due aux atomes de Ni et de Co. La figure III.28.b montre un déplacement du pic observé (dans la structure cubique) vers la position exacte de niveau de Fermi, où la contribution principale est due aux métaux de transition (Ni

et Co). Ce déplacement est formé par la division des états originaux t_{2g} et e_g , comme illustré sur la figure III.29, en raison de l'augmentation du champ du ligand sous les distorsions.

Le cobalt étant l'un des éléments les plus dominants dans le pic situé au niveau de Fermi, nous présentons dans la figure la figure III.29 sa PDOS (densité d'états partielle) dans les deux structures, cubique et tétragonale pour l'alliage Heusler Ni_2CoGe . La DOS du niveau de Fermi est principalement due à l'état e_g de l'atome du cobalt, qui subit le champ tétraédrique de Ni, du fait que l'état e_g est plus énergétique que l'état t_{2g} .

La figure III.29 illustre la levée de la dégénérescence des états orbitaux électroniques e_g et t_{2g} due à l'effet Jahn-Teller. Il est clair que le pic observé au niveau de Fermi est constitué par tous les états d_{XY+YZ} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{XY} .

Ainsi, la distorsion tétragonale abaisse la $DOS(E_F)$ et abaisse l'énergie totale du système.

c) L'alliages Rh_2FeAl

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) et les structures de bandes (BS) de l'alliage Heusler Rh_2FeAl sont calculées et tracées dans les figures III.32 et III.33 pour la phase cubique, en tenant compte du calcul spin-polarisé.

* La densité d'états (D.O.S)

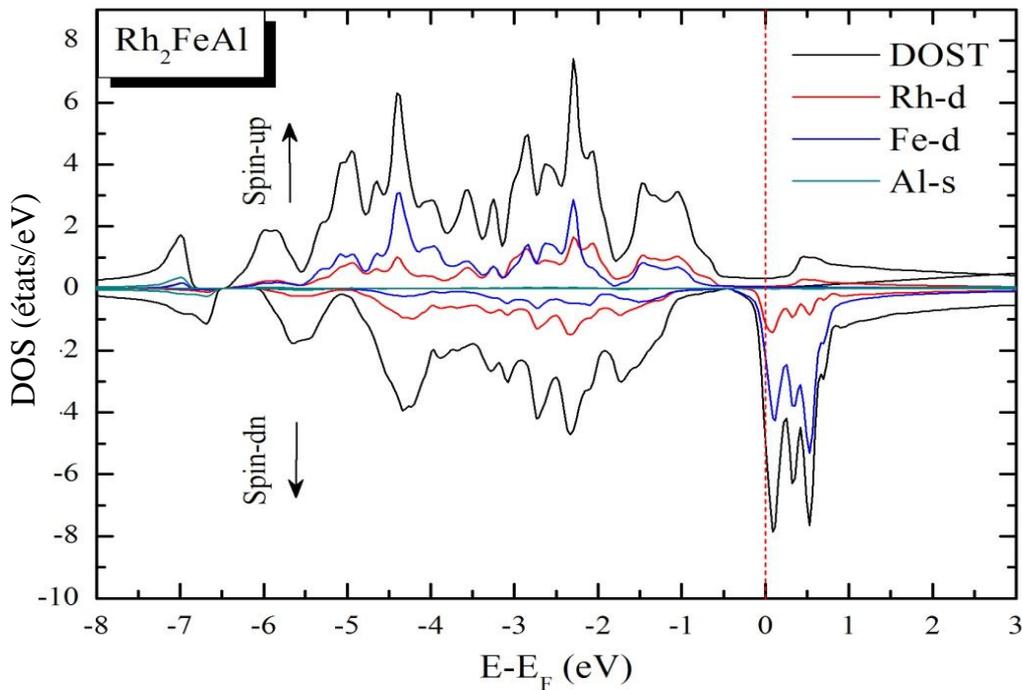


Fig. III.32: La densité d'états totale et partielle de l'alliage Heusler Rh_2FeAl dans la structure cubique.

* La structure de bandes (BS)

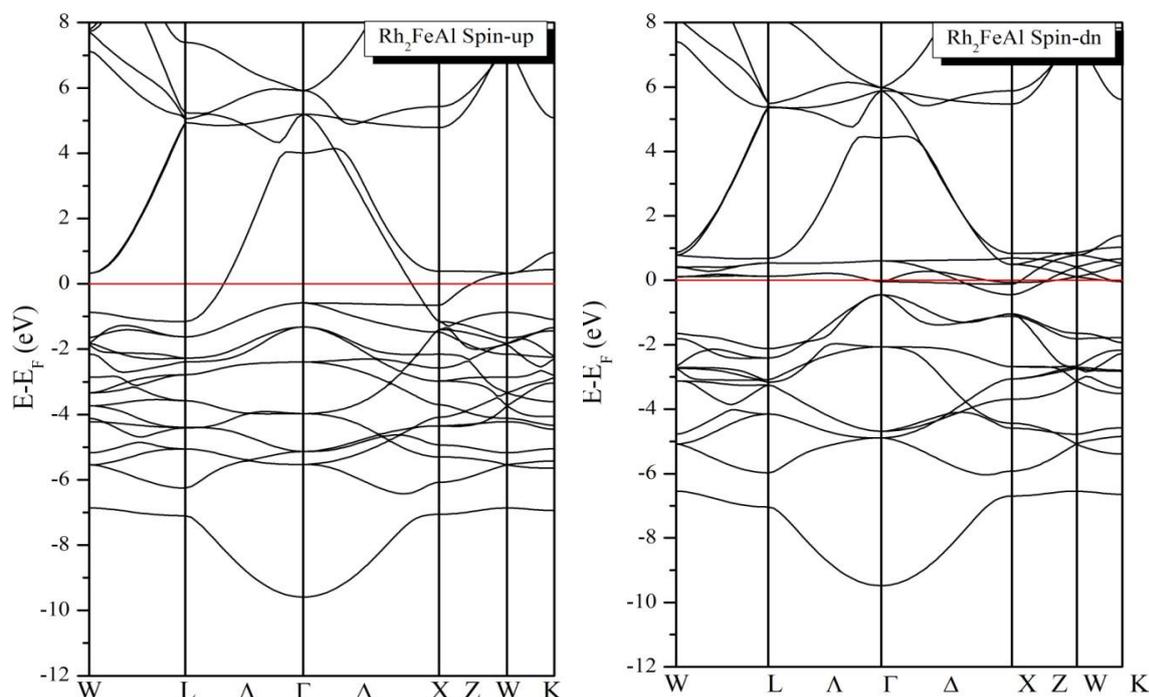


Fig. III.33: La structure de bandes de l'alliage Heusler Rh_2FeAl dans la structure cubique.

Dans les figures III.32 et III.33, nous avons calculé et tracé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS), et les structures de bandes de l'alliage Heusler Rh_2FeAl dans la structure cubique ($L2_1$). On remarque que l'alliage Heusler Rh_2FeAl a un comportement métallique pour les électrons majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-dn), avec une polarisation de spin inférieure à 100% au niveau de Fermi, $P(\%) = 85.17\%$.

Au-dessous du niveau de Fermi, les atomes Rh et Fe ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totale (DOS) des spins majoritaires et minoritaires, due aux électrons $4d$ -Rh et $4d$ -Fe. Au-dessus du niveau de Fermi et plus exactement au voisinage de E_F , dans le cas des spins minoritaires, la contribution majoritaire est due aux électrons $4d$ -Fe, avec une modeste contribution pour les électrons $4d$ -Rh. Dans toute gamme, la contribution des atomes Al est très faible, on peut dire qu'elle est négligeable.

III.4.3.1.2. Les alliages demi Heusler

a) L'alliage FeVGe

Les propriétés structurales du composé FeVGe montrent l'absence de la distorsion tétragonale, et par conséquent l'inexistence de l'effet Jahn-Teller. Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) et les structures de bandes (BS) de l'alliage demi Heusler FeVGe sont calculées et tracées dans les figures III.34 et III.35 pour la structure cubique ($C1_b$), en tenant compte du calcul spin-polarisé.

* La densité d'états (D.O.S)

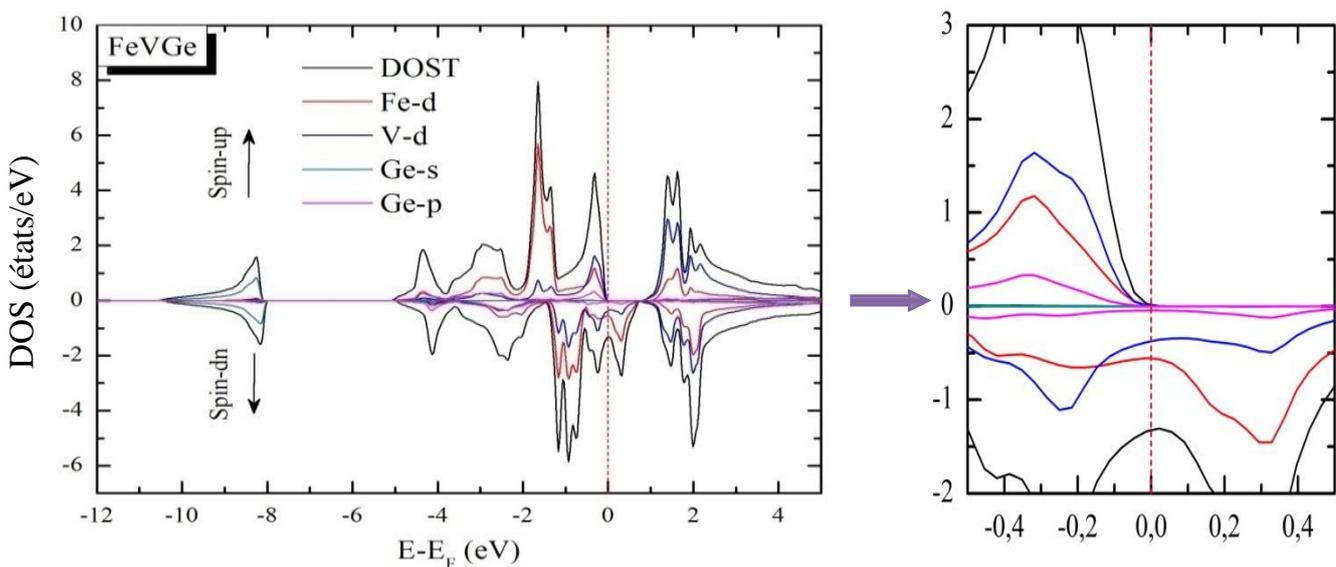


Fig. III.34: La densité d'états totale et partielle de l'alliage FeVGe, (a) toute la gamme d'énergie, (b) entre -0.5 eV et 0.5 eV.

* La structure de bandes (BS)

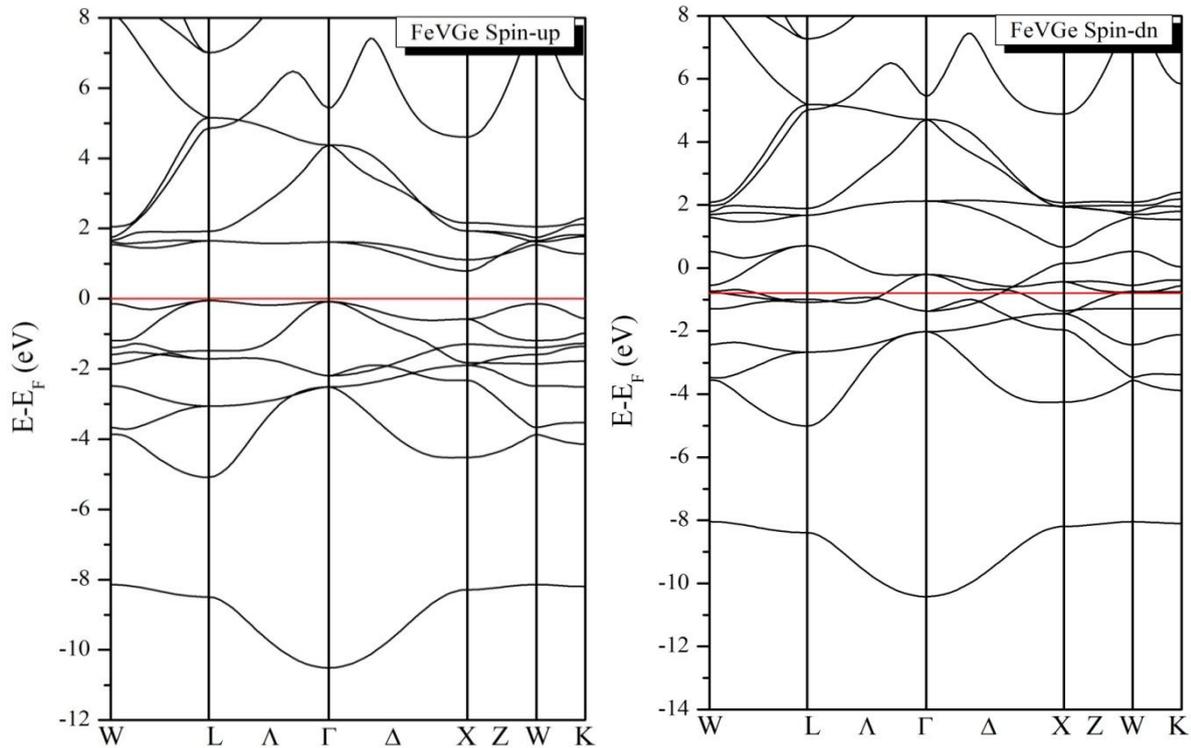


Fig. III.35: La structure de bandes de l'alliage demi Heusler FeVGe dans la structure cubique.

Dans les figures III.34 et III.35, nous avons calculé et tracé la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS), et la structure de bandes (BS) de l'alliage demi Heusler FeVGe dans la structure cubique ($C1_b$).

On remarque que les électrons majoritaires (spin-up) ont un caractère semi-conducteur avec un gap de 0,85 eV dans la direction $L \rightarrow X$, tandis que les électrons minoritaires (spin-down) ont un caractère métallique, ce qui indique une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi, et un caractère demi-métallique à l'état d'équilibre. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Sattar et *al.* [128].

Au-dessous du niveau de Fermi et même au-dessus de E_F (très près), les atomes Fe ont une contribution majoritaire et les atomes V ont une contribution moyenne dans la densité d'états totale (DOS) des spins majoritaires et minoritaires, ce qui est due principalement aux électrons $3d$ -Fe, tandis qu'au-dessus du niveau de Fermi, on a la situation inverse.

b) L'alliage NiMnGa

Les propriétés structurales du composé NiMnGa montrent l'absence de la distorsion tétragonale, et par conséquent l'inexistence de l'effet Jahn-Teller. Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) et les structures de bandes (BS) de l'alliage demi Heusler NiMnGa sont calculées et tracées dans les figures III.36 et III.37 pour la structure hexagonale, en tenant compte du calcul spin-polarisé.

* La densité d'états (D.O.S)

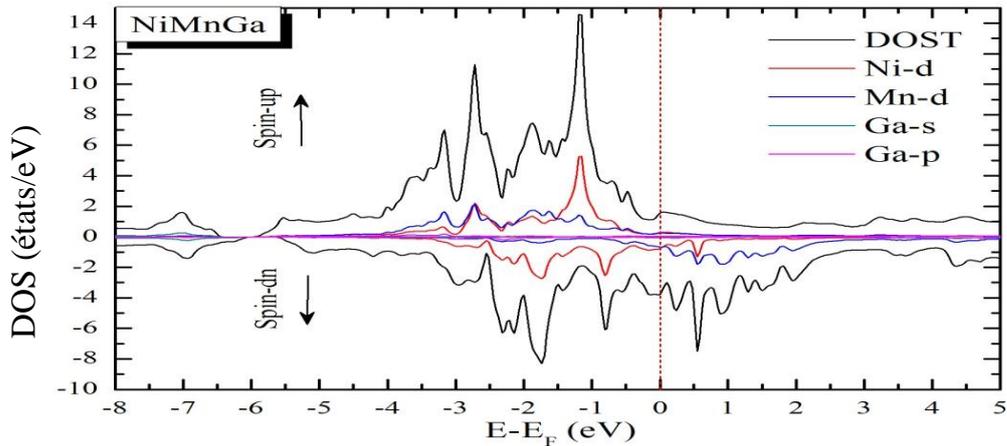


Fig. III.36: La densité d'états totale et partielle de l'alliage NiMnGa.

* La structure de bandes (BS)

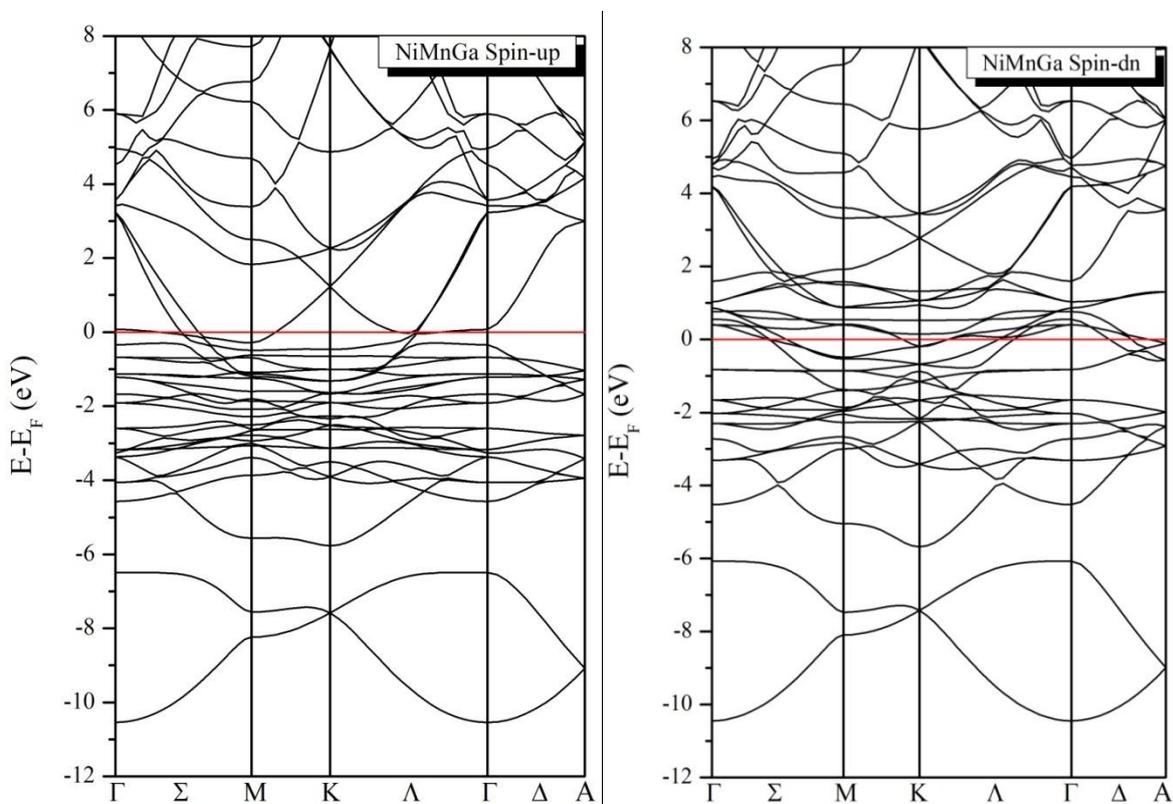


Fig. III.37: La structure de bandes de l'alliage demi Heusler NiMnGa dans la structure hexagonale.

Dans les figures III.36 et III.37, nous avons calculé et tracé la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS), et la structure de bandes (BS) de l'alliage demi Heusler NiMnGa dans la structure hexagonale.

On remarque que l'alliage NiMnGa a un comportement métallique pour les électrons majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-dn), avec une polarisation de spin inférieure à 100% au niveau de Fermi, $P(\%) = 30,56\%$. Au-dessous du niveau de Fermi, les atomes Ni et Mn ont une contribution majoritaire dans la densité d'état totale (DOS) des spins majoritaires due aux électrons $3d$ -Ni et $3d$ -Mn, tandis que dans le cas des spins minoritaires, seulement les atomes Ni ont une contribution majoritaire, due aux électrons $3d$ -Ni. Au-dessus du niveau de Fermi, dans le cas des spins minoritaires, la contribution majoritaire est due aux électrons $3d$ -Mn avec une faible contribution des électrons $3d$ -Ni. Dans toute la gamme, la contribution des atomes Ga est très faible, est presque négligeable.

III.4.3.1.3. Les alliages Heusler quaternaires

Pour étudier l'origine de l'effet Jahn-Teller dans les alliages Heusler quaternaires, nous avons calculé et tracé la structure de bandes et la densité d'états des matériaux parents NiCoMnSi et NiCoMnAl, et leur alliages NiCoMnSi_{1-x}Al_x ($x=0,25$; $0,50$ et $0,75$ dans leurs structures optimales, dans les figures III.38 à III.51, en tenant compte du calcul spin-polarisé.

Les propriétés structurales montrent que les alliages NiCoMnSi et NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25} sont plus stables dans la distorsion tétragonale, et l'existence de l'effet Jahn-Teller, pour se faire cela nous avons calculé et tracé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS), et les structures de bandes dans la structure tétragonale de l'état fondamental, et même pour la structure cubique, comme élément de comparaison dans ces alliages.

* La densité d'états (D.O.S)

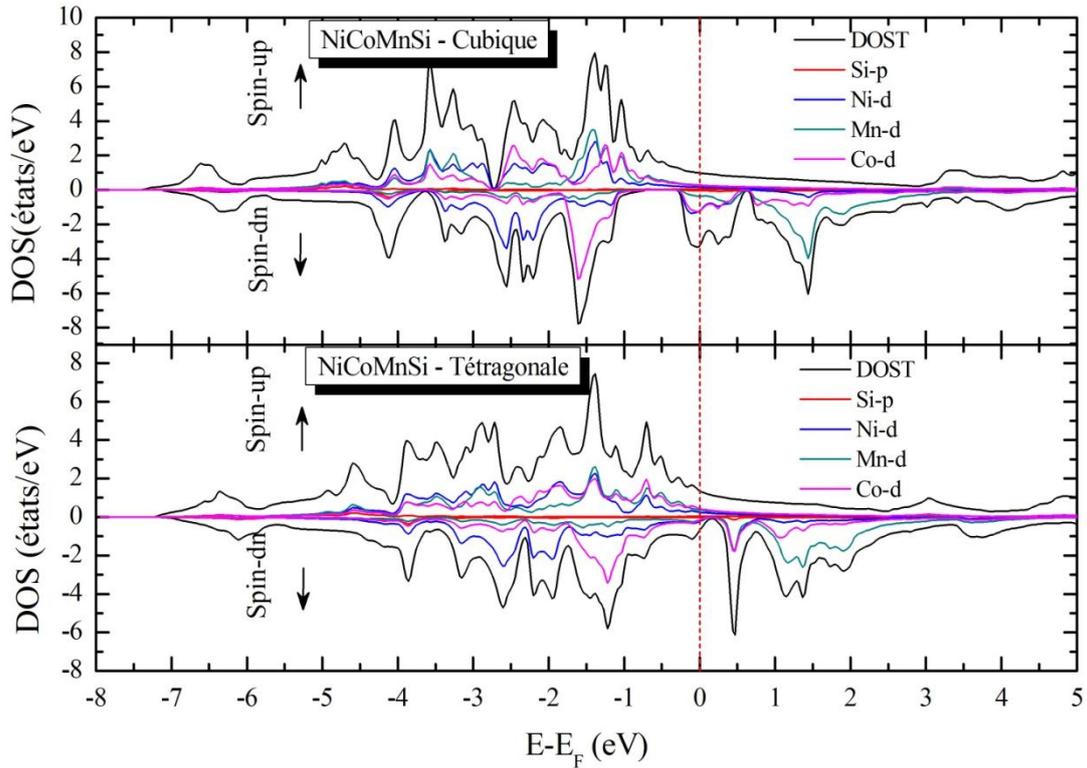


Fig. III.38: La densité d'états totale et partielle du matériau parent NiCoMnSi : (a) la structure cubique, (b) la structure tétragonale.

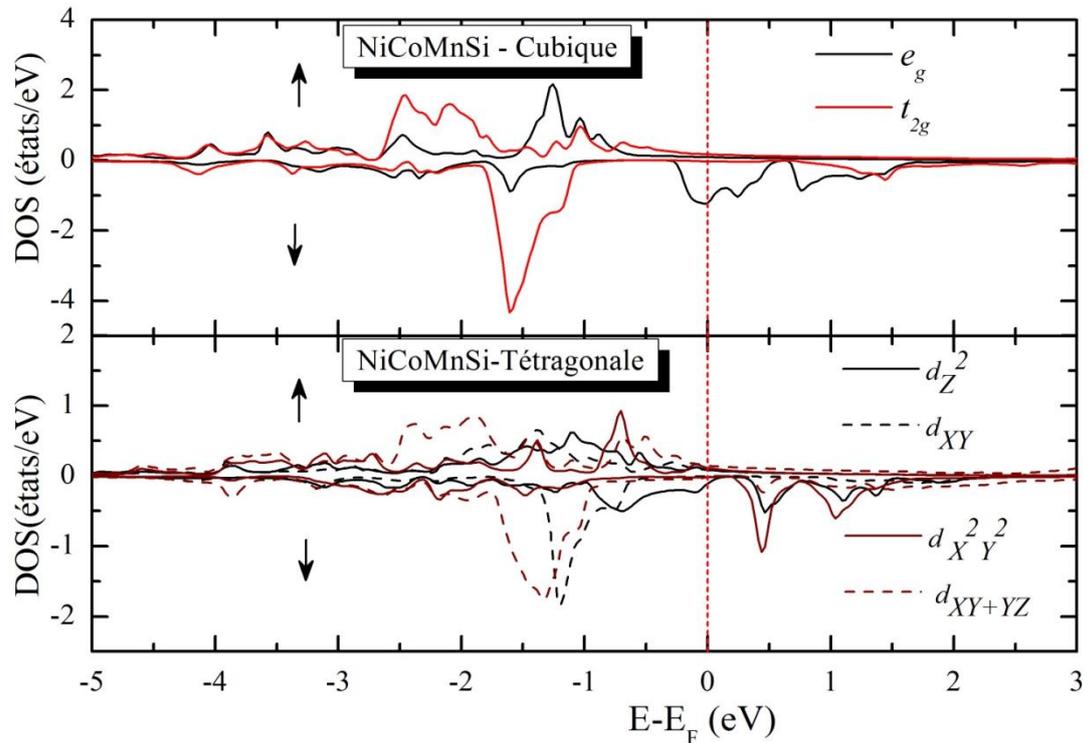


Fig. III.39: PDOS de l'orbitale 3d-Ni : (a) la structure cubique, et (b) la structure tétragonale du matériau parent NiCoMnSi.

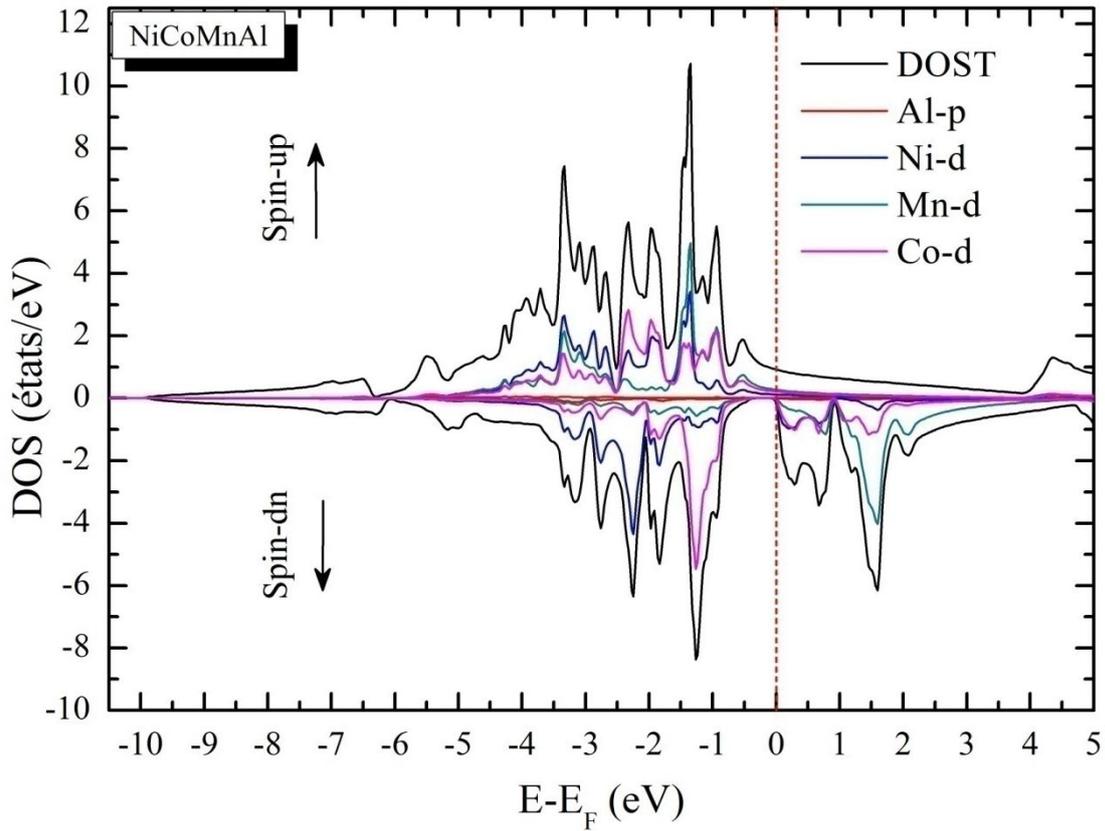


Fig. III.40: La densité d'états totale et partielle du matériau parent NiCoMnAl dans la structure cubique.

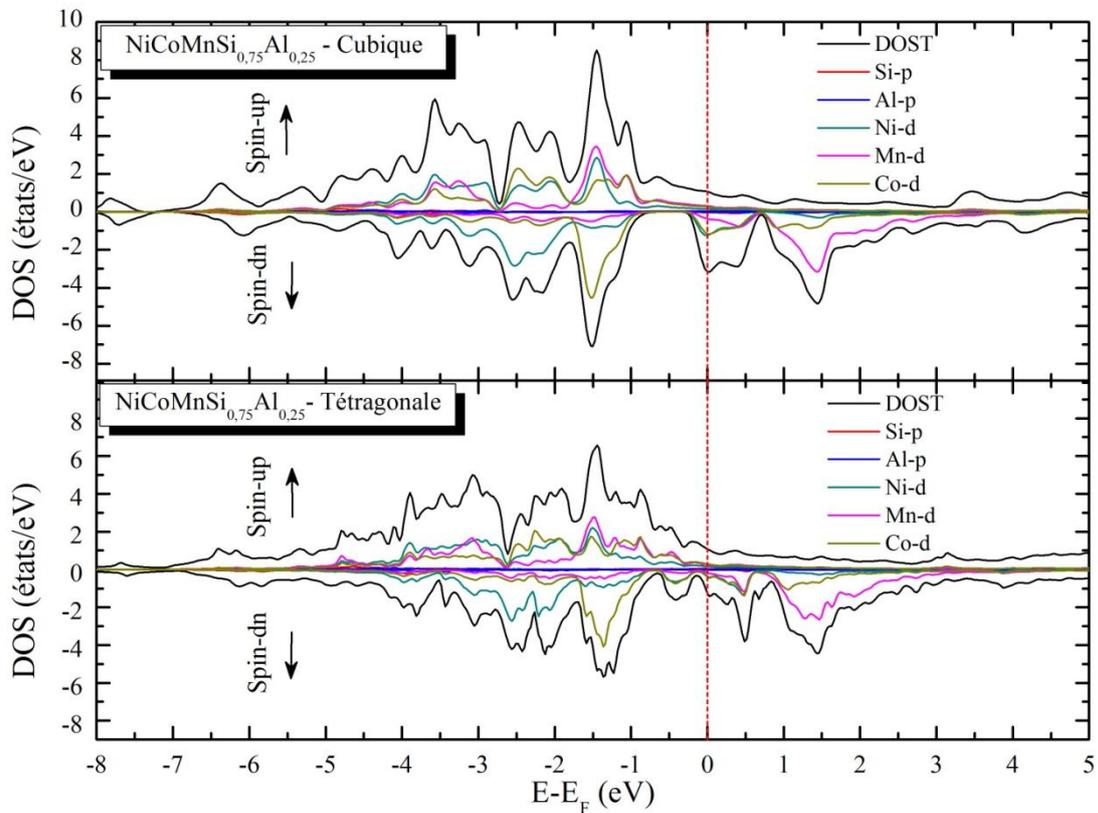


Fig. III.41: La densité d'états totale et partielle de l'alliage NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25} : (a) la structure cubique, (b) la structure tétragonale.

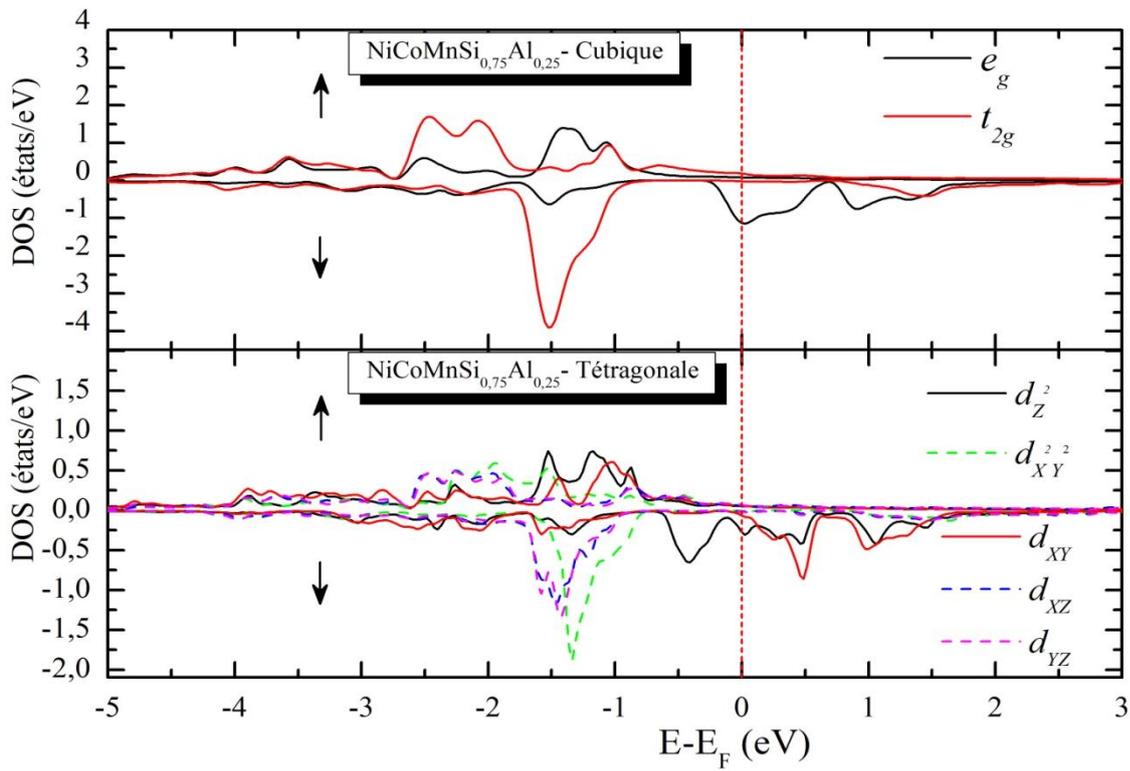


Fig. III.42: PDOS de l'orbitale 3d-Ni : (a) la structure cubique, et (b) la structure tétragonale du matériau parent $\text{NiCoMnSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$.

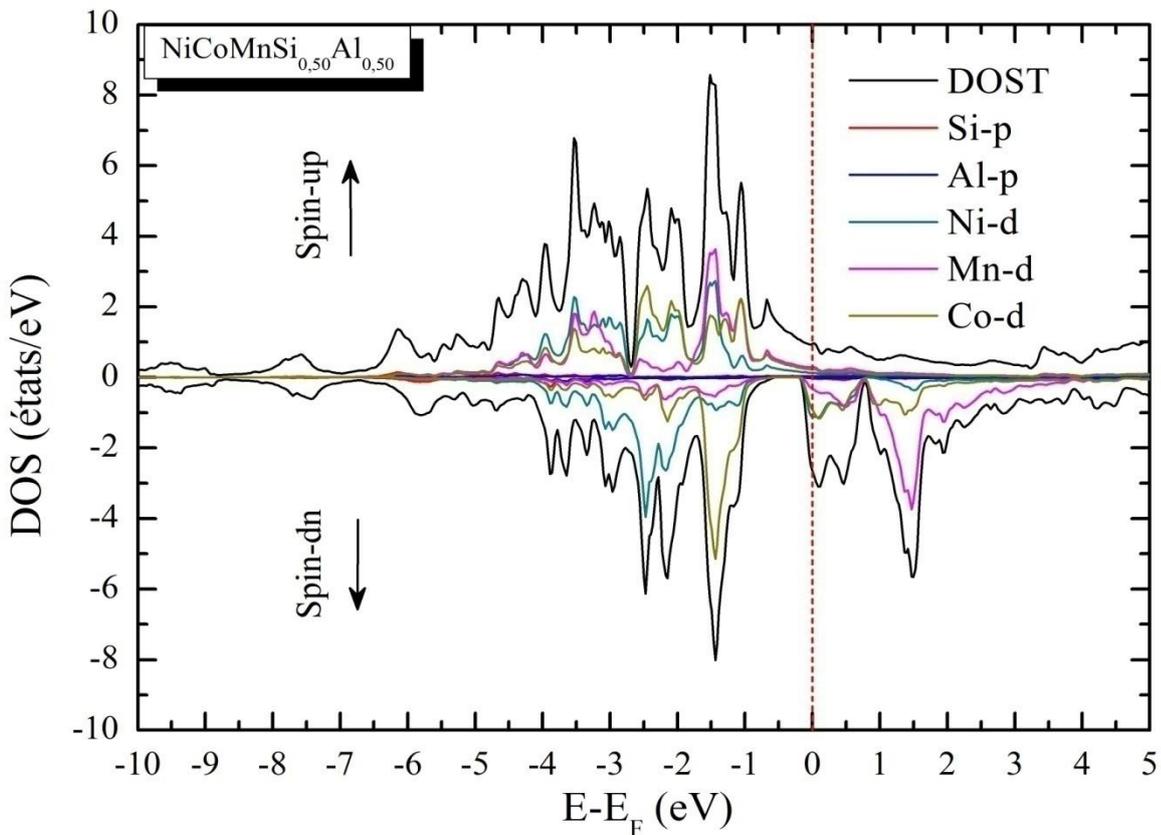


Fig. III.43: La densité d'états totale et partielle de l'alliage $\text{NiCoMnSi}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$ dans la structure cubique.

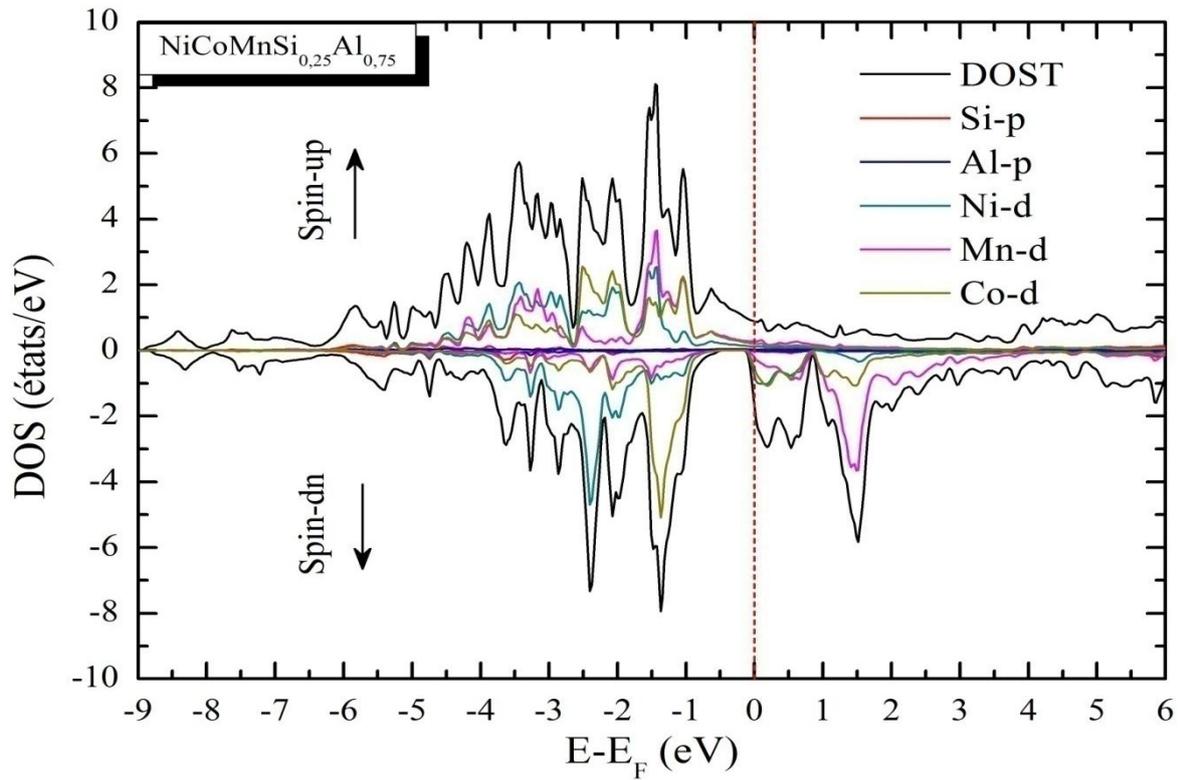


Fig. III.44: La densité d'états totale et partielle de l'alliage $\text{NiCoMnSi}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$ dans la structure cubique.

* La structure de bandes (BS)

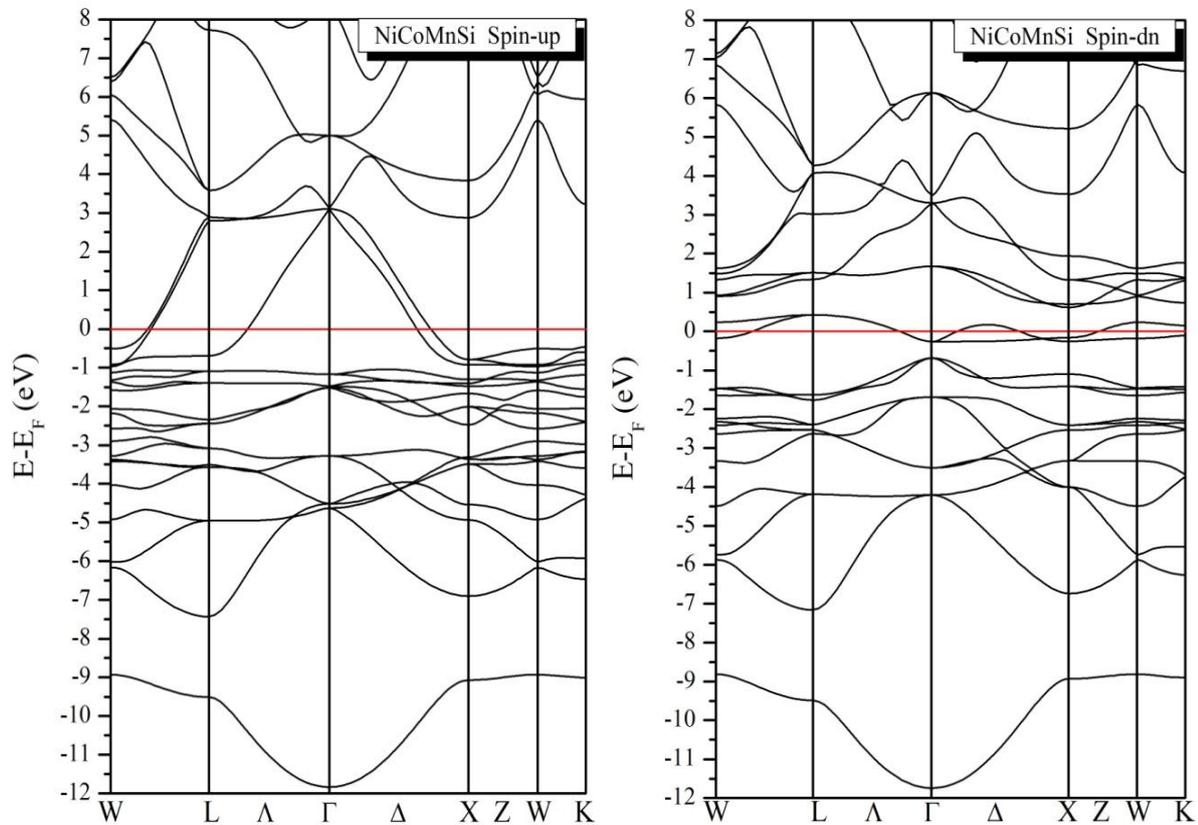


Fig. III.45: La structure de bandes du composé NiCoMnSi dans la phase cubique.

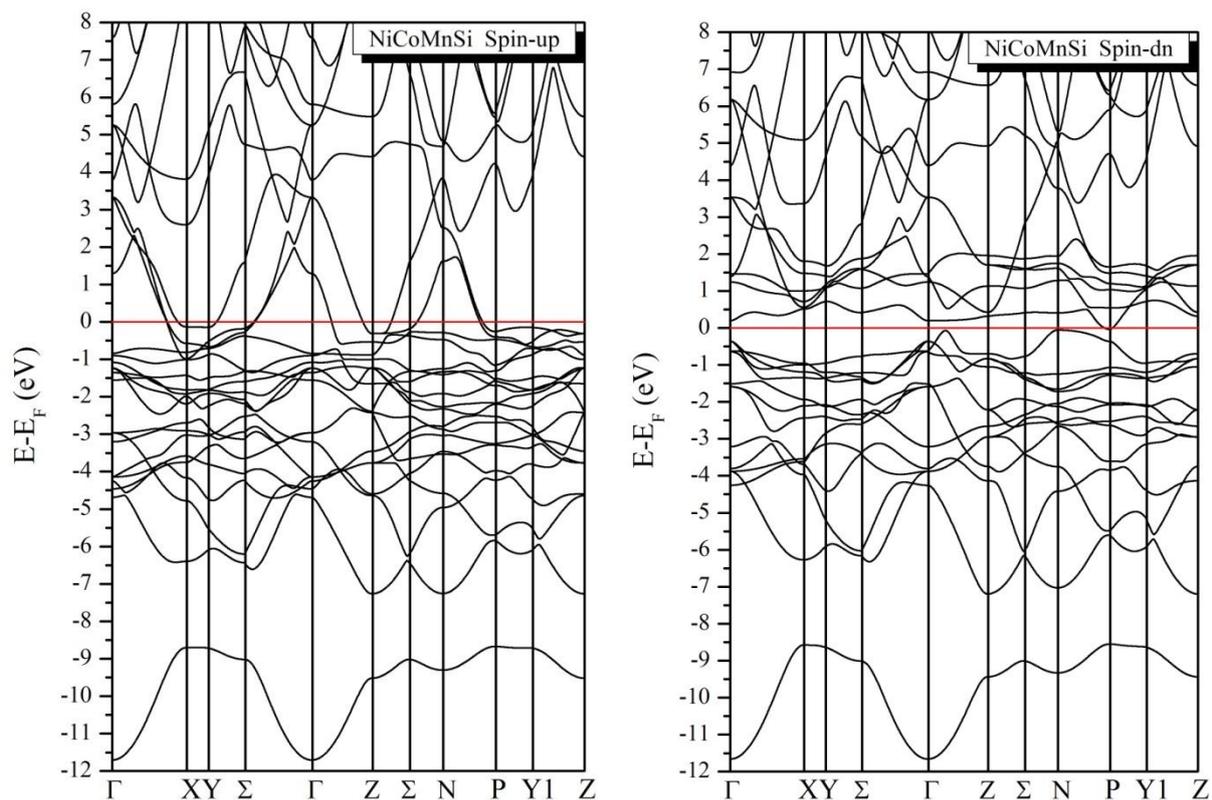


Fig. III.46: La structure de bandes du composé NiCoMnSi dans la phase tétragonale.

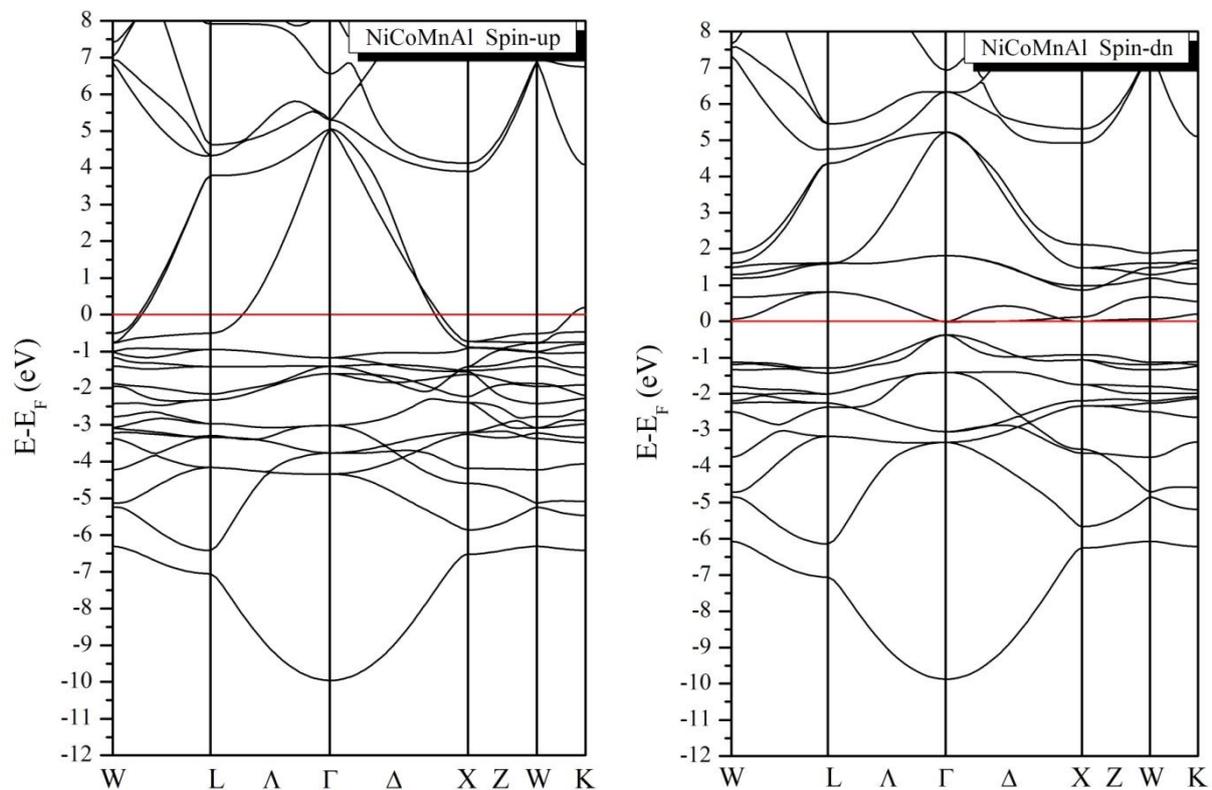


Fig. III.47: La structure de bandes du composé NiCoMnAl dans la phase cubique.

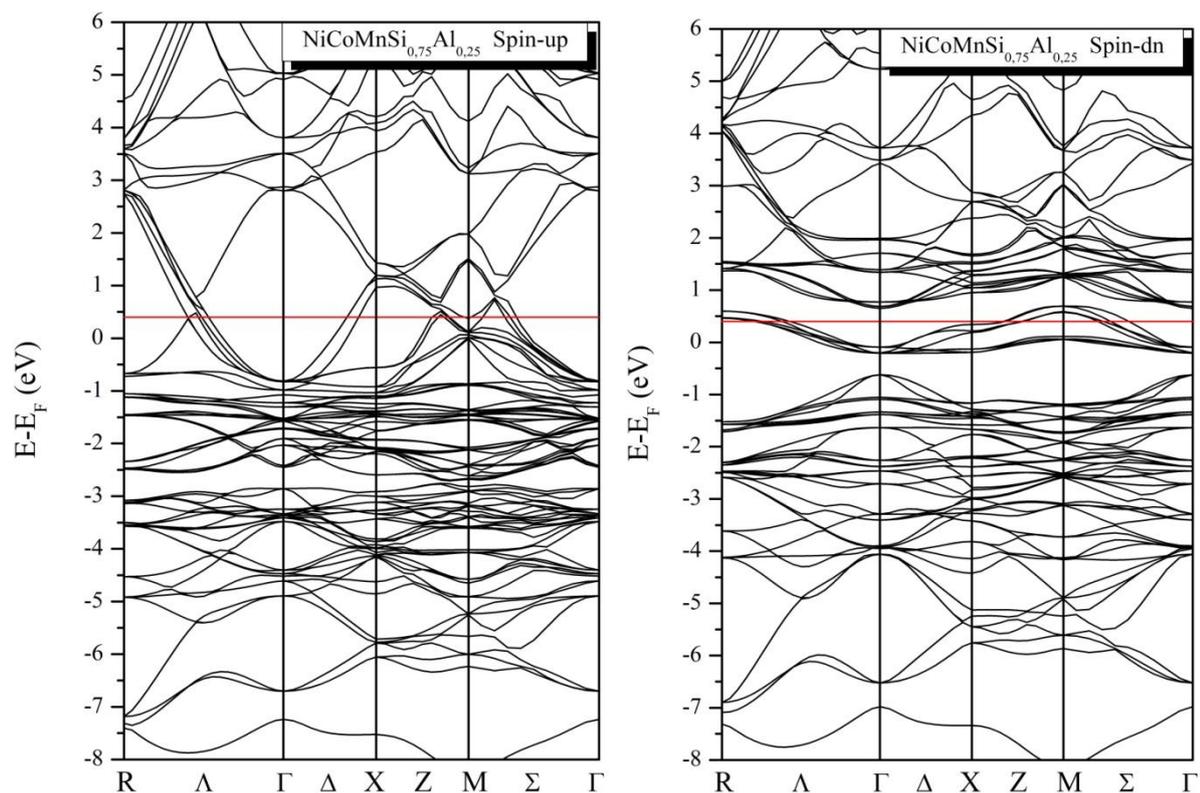


Fig. III.48: La structure de bandes de l'alliage $\text{NiCoMnSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ dans la phase cubique.

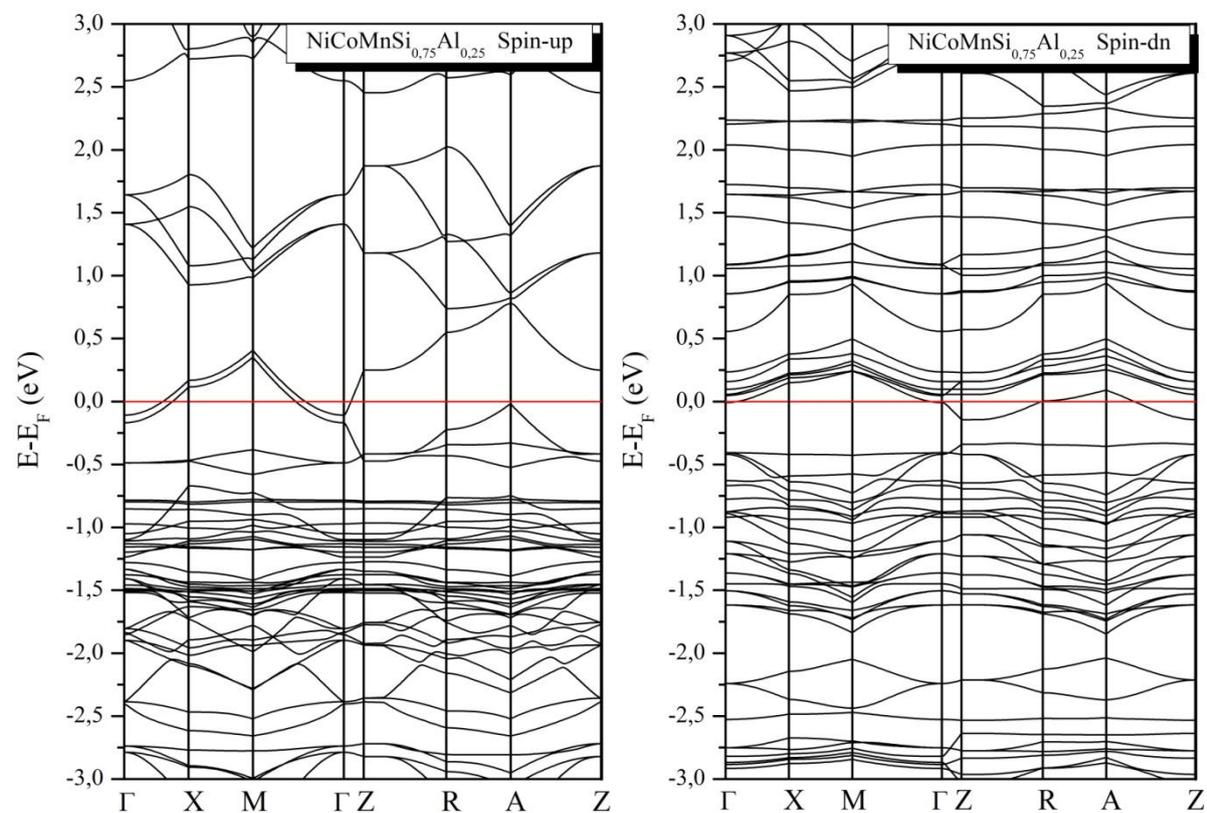


Fig. III.49: La structure de bandes de l'alliage $\text{NiCoMnSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ dans la phase tétragonale.

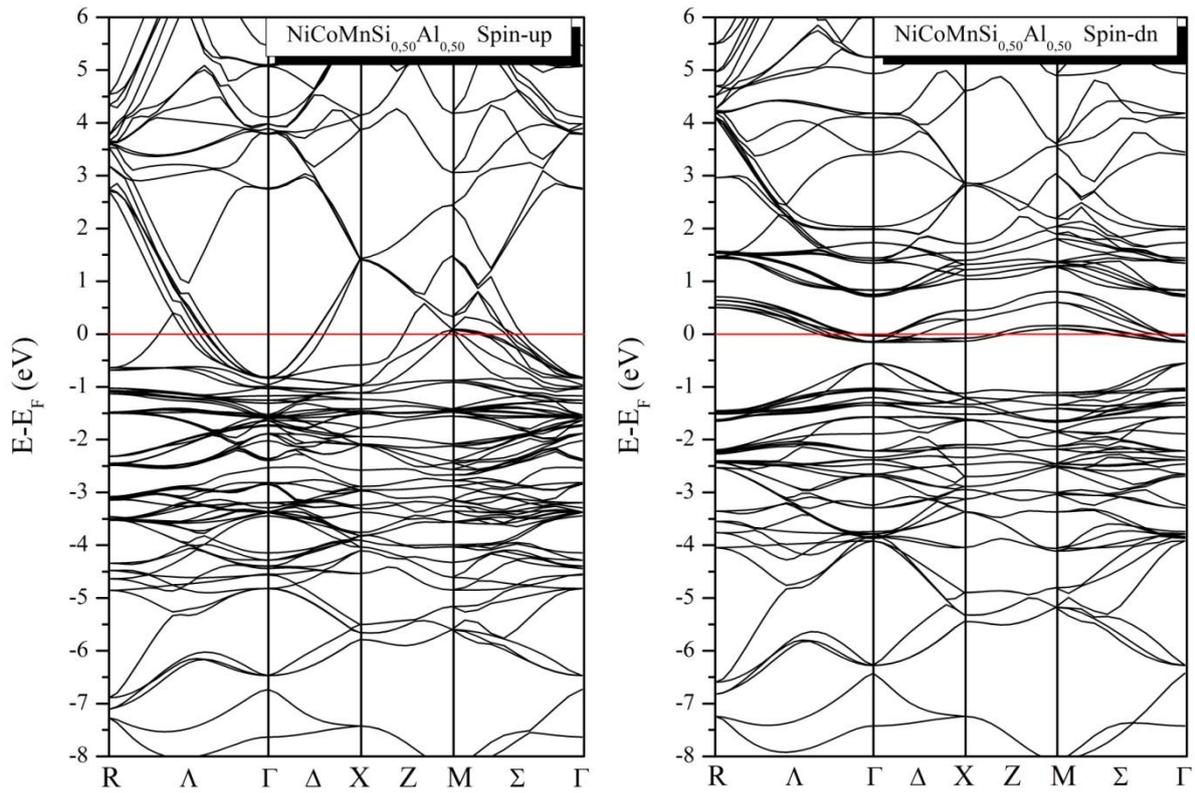


Fig. III.50: La structure de bandes de l'alliage $\text{NiCoMnSi}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$ dans la phase cubique.

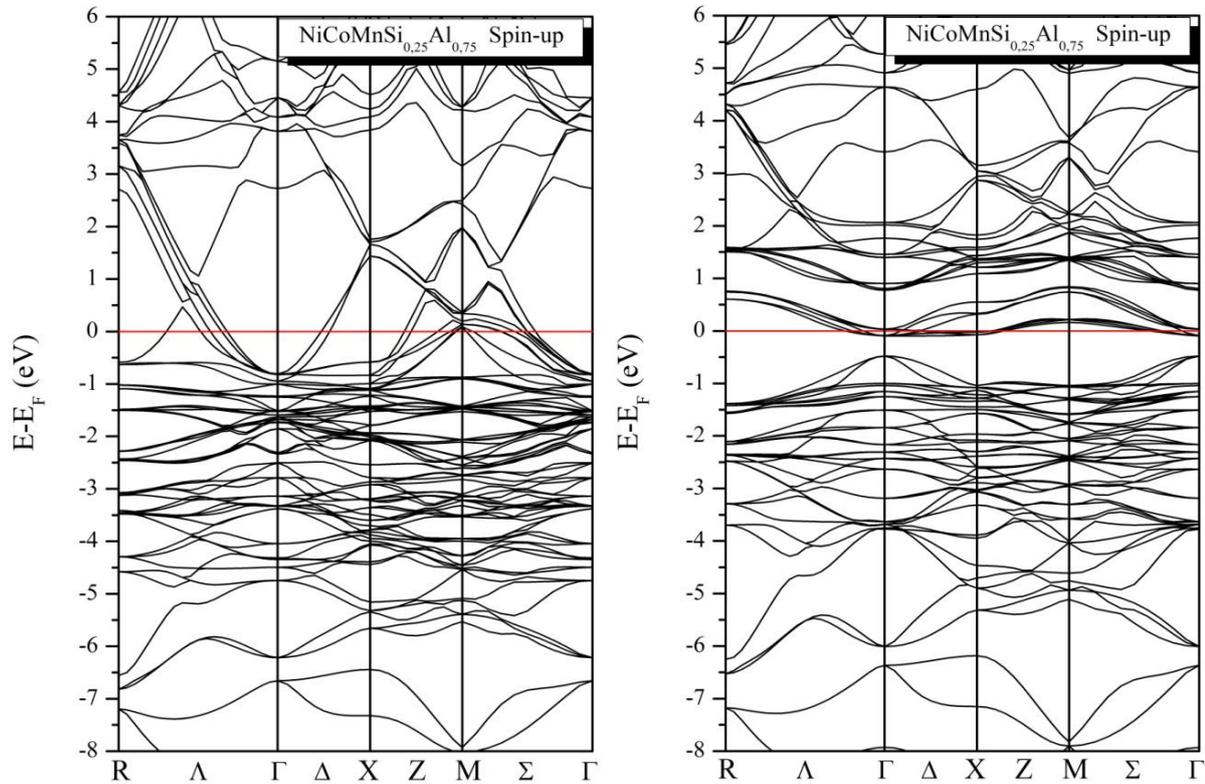


Fig. III.51: La structure de bandes de l'alliage $\text{NiCoMnSi}_{0,25}\text{Al}_{0,75}$ dans la phase cubique.

Dans les figures de III.38 à III.51 nous avons calculé et tracé la structure de bandes et la densité d'états pour les matériaux parents NiCoMnSi et NiCoMnAl, et leurs alliages NiCoMnSi_{1-x}Al_x (x = 0,25; 0,50 et 0,75) dans leurs structures optimales, Pour les deux composés NiCoMnSi et NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25} (plus stables dans la structure tétragonale), nous avons rajouté la structure cubique pour faire la différence, et expliquer l'origine de l'effet Jahn-Teller.

Les alliages quaternaires étudiés dans cette partie, ont un comportement métallique pour les électrons majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-dn), avec une polarisation de spin inférieure à 100%, à l'exception de l'alliage NiCoMnAl, qui a un comportement presque demi-métallique (nearly half metallic-NHM).

D'après les figures III.38, III.41, III.45, III.46, III.48, III.49, et plus particulièrement les figures III.39 et III.42 pour les composés NiCoMnSi et NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25}, nous observons que la transition structurale entre la phase cubique et la phase tétragonale est également accompagnée d'un changement aux propriétés électroniques.

Dans le tracé de la densité d'états de la phase cubique du composé NiCoMnSi, nous remarquons un pic très accentué au niveau de Fermi pour le cas de spin down dans la densité d'états (figure III.38.a), dont la contribution principale est due aux atomes de Co et Ni. La figure III.38.b montre l'absence du pic observé dans la structure cubique, avec l'apparition d'un pic important situé juste au-dessus du niveau de Fermi, où la contribution principale est due aux métaux de transition (Mn, Co et Ni). Même chose avec le composé NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25}, sauf que le pic apparaît pour la phase tétragonale est moins important que celui du composé NiCoMnSi (figure III.41 a et b).

La distorsion tétragonale provoque également une diminution de la polarisation de spin, de 52,60 % (phase cubique) à 31,85% (phase tétragonale), et de 49,64% (phase cubique) à 5,16% (phase tétragonale) pour les composés NiCoMnSi et NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25} respectivement, elle est complètement liée au calcul de la densité d'états [155], où la contribution principale est due à l'orbitale 3d des métaux de transition dans tous les composés étudiés.

Le nickel étant l'un des éléments les plus dominants sur le pic situé au niveau de Fermi, nous présentons dans les figures III.39 et III.42, sa PDOS (densité d'état partielle) dans les deux structures, cubique et tétragonale, pour NiCoMnSi et NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25} respectivement.

La DOS du niveau de Fermi est principalement due à l'état e_g de l'atome du nickel, où Ni subit le champ tétraédrique du Co, car l'état e_g est plus énergétique que l'état t_{2g} . La figure III.39 illustre la levée de la dégénérescence des états orbitaux électroniques e_g et t_{2g} due à l'effet Jahn-Teller, pour le composé NiCoMnSi. Il est clair que la DOS au niveau de Fermi est constitué par l'état d_{z^2} , alors que le pic observé autour de 0,5 eV est formé par tous les états sauf d_{XY} (figure III.39.a). Même remarque avec le composé NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25}, sauf que le pic observé autour de 0,5 eV est formé seulement par les états d_{XY} et d_{z^2} (figure III.39.b). Ainsi, la distorsion tétragonale abaisse la DOS(E_F) et abaisse l'énergie totale du système.

Les alliages NiCoMnSi_{0,50}Al_{0,50} et NiCoMnSi_{0,25}Al_{0,75} ont un comportement métallique pour les électrons majoritaires et minoritaires, avec une polarisation de spin inférieure à 100%, $P(\%) = 46,54\%$ et $P(\%) = 24,72\%$ respectivement. Au-dessous du niveau de Fermi, les atomes Co, Ni et Mn ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totale (DOS) des spins majoritaires due aux électrons $3d$ -Co, $3d$ -Ni et $3d$ -Mn, tandis que dans le cas des spins minoritaires, seulement les atomes Co et Ni ont une contribution majeure, due aux électrons $3d$ -Co et $3d$ -Ni. Au-dessus du niveau de Fermi dans le cas des spins minoritaires, la contribution majeure est due aux électrons $3d$ -Mn, avec une faible contribution des électrons $3d$ -Co, et plus faible contribution pour les électrons $3d$ -Ni. Dans toute la gamme, la contribution des atomes Si est Al est très faible, et presque négligeable.

L'alliage NiCoMnAl a un comportement métallique pour les électrons majoritaires et minoritaires, avec une polarisation de spin proche de 100%, la figure III.40 montre que le niveau de Fermi est juste à l'extrémité de la bande interdite, cette situation indique un comportement presque demi-métallique (nearly half metallic-NHM) pour ce composé.

Au-dessous du niveau de Fermi, les atomes Co, Ni et Mn ont une contribution majeure dans la densité d'états totale (DOS) pour spins majoritaires, due aux électrons $3d$ -Co, $3d$ -Ni et $3d$ -Mn, alors que dans le cas des spins minoritaires, seulement les atomes Co et Ni ont une contribution importante, due aux électrons $3d$ -Co et $3d$ -Ni. Au-dessus du niveau de Fermi, dans le cas des spins minoritaires, la contribution majeure est due aux électrons $3d$ -Mn, avec une faible contribution pour les électrons $3d$ -Co, et plus faible contribution des électrons $3d$ -Ni. Dans toute la gamme, la contribution des atomes Al est très faible, et presque négligeable.

III.4.4. Propriétés magnétiques

Dans le but de confirmer quelques résultats obtenus précédemment (comme le caractère métallique et demi métallique), et connaître l'origine du magnétisme dans les alliages Heusler étudiés, nous avons calculé les propriétés magnétiques à l'état fondamental.

III.4.4.1. Les alliages Heusler

a) L'alliage Heusler Ni₂MnGa

Les valeurs obtenues pour les moments magnétiques totales et locales en (μ_B) pour l'alliage Ni₂MnGa, sont regroupés dans le tableau III.13. En plus des résultats expérimentaux, nous citons aussi des résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques. Nous avons présenté aussi la polarisation de spin pour les deux structures.

	Ni ₂ MnGa	Total (/u.f)	Ni	Mn	Ga	Inter.	P(%)
structure <i>L2₁</i>	Ce travail	4,085	0,360	3,354	-0,041	0,052	28,54
	<i>Autre Calc. [156]</i>	4,09	0,37	3,36	-0,04		
	<i>Exp. [157]</i>	4,17					
structure <i>D0₂₂</i>	Ce travail	4,053	0,412	3,256	-0,051	0,023	19,21

Tab. III.13: Les moments magnétiques totaux et locaux en (μ_B), et la polarisation de spin de l'alliage Heusler Ni₂MnGa.

Nous remarquons que la principale contribution au moment magnétique total est due à l'atome de manganèse. La valeur non-entière du moment magnétique total indique un comportement ferromagnétique métallique dans les deux orientations de spin (up et down), pour les deux structures (cubique et tétraogonales). La distorsion tétraogonale due à l'effet Jahn-Teller, diminue la polarisation de 28,54% à 19,21%, et diminue également le moment magnétique total du composé Ni₂MnGa de 4,085 μ_B à 4,053 μ_B .

L'alliage Heusler Ni₂MnGa a un comportement métallique ferromagnétique. Il conserve ce caractère jusqu'à une température de $T_c = 376$ K (température de Curie) [158], au-delà, il devient un composé non magnétique. On remarque également que la température de transition à l'état magnétique (376 K) est supérieure à celle de la transition structurale (276 K), ce qui indique la stabilité de la phase cubique ferromagnétique à température ambiante.

b) L'alliage Ni₂CoGe

Les valeurs obtenues pour les moments magnétiques total et local en (μ_B) à l'équilibre pour l'alliage Ni₂CoGe, sont regroupés dans le tableau III.14. Nous avons rajouté les résultats obtenus pour la structure originale (la structure cubique).

Ni ₂ CoGe		Total (/u.f)	Ni1	Ni2	Co	Ge	Inter.	P(%)
Structure cubique inverse	Nos calculs	0,671	0,048	0,107	0,566	0,017	-0,033	47,15
	<i>Autre Calc. [153]</i>	0,45						
Structure tétragonale inverse	Nos calculs	1,122	0,137	0,333	0,737	-0,026	-0,059	61,13
	<i>Autre Calc. [153]</i>	1,03						

Tab. III.14: Les moments magnétiques total et local en (μ_B), et la polarisation de spin de l'alliage Heusler Ni₂CoGe, dans la structure cubique et la structure tétragonale.

Ce composé ne possède pas un moment magnétique entier, ce qui confirme le caractère métallique. L'alliage Ni₂CoGe possède un moment magnétique faible dans la structure cubique, ce qui confirme le résultat de l'optimisation structurale, montrant une faible différence entre l'état magnétique et l'état non magnétique, la distorsion tétragonale due à l'effet Jahn-Teller, augmente la polarisation de 47,15 % à 61,13%, et augmente également le moment magnétique total de 0,671 μ_B à 1,122 μ_B .

c) L'alliage Rh₂FeAl

Les valeurs obtenues pour les moments magnétiques totaux et locaux en (μ_B) à l'équilibre pour l'alliage Rh₂FeAl, sont regroupés dans le tableau III.15.

Rh ₂ FeAl		Total (/u.f)	Rh	Fe	Al	Inter.	P(%)
Structure cubique	Nos calculs	4,303	0,546	3,212	-0,006	0,004	85,17
	<i>Autre Calc. [127]</i>	4,800					
	<i>Autre Calc. [159]</i>	4,260					

Tab. III.15: Les moments magnétiques totaux et locaux en (μ_B), et la polarisation de spin de l'alliage Heusler Rh₂FeAl dans la structure cubique.

Ce composé ne possède pas un moment magnétique entier, ce qui confirme le caractère métallique. Nous remarquons que la principale contribution au moment magnétique total pour l'alliage Heusler Rh₂FeAl, est due à l'atome de Fe.

III.4.4.2. Les alliages demi Heusler

a) L'alliage demi Heusler FeVGe

Les valeurs obtenues pour les moments magnétiques totaux et locaux en (μ_B) à l'équilibre pour l'alliage demi Heusler FeVGe, sont regroupés dans le tableau III.16.

FeVGe		Total (/u.f)	Fe	V	Ge	Inter.	P(%)
Structure cubique	Nos calculs	1,000	1,133	-0,222	0,035	0,052	100
	<i>Autre Calc.</i> [129]	1,000	1,84	-0,80	0,01		

Tab. III.16: Les moments magnétiques totaux et locaux en (μ_B), et la polarisation de spin de l'alliage demi Heusler FeVGe à l'état fondamental.

Le moment magnétique total du composé FeVGe est un nombre entier qui satisfait la règle de Slater-Pauling [160,161].

$$m = N_V - 24 \text{ d'où : } 1 = 25 - 24$$

$$N_V = 25 \text{ pour le composé FeVGe (Fe: } 3d^6 4s^2 \text{ ; V: } 3d^3 4s^2 \text{ ; Ge: } 4s^2 4p^2 \text{)}$$

Ce qui confirme le caractère demi-métallique de ce composé. Nous remarquons que le moment magnétique total est dû principalement à l'atome Fe.

b) L'alliage demi Heusler NiMnGa

Les valeurs obtenues pour les moments magnétiques totaux et locaux en (μ_B) à l'équilibre pour l'alliage demi Heusler NiMnGa, sont regroupés dans le tableau III.17.

NiMnGa		Total (/u.f)	Ni	Mn	Ga	Inter.	P(%)
Structure hexagonale	Nos calculs	3,362	0,299	2,977	-0,052	0,274	30,56

Tab. III.17: Les moments magnétiques totaux et locaux en (μ_B), et la polarisation de spin de l'alliage demi Heusler NiMnGa à l'état fondamental.

Le moment magnétique de composé NiMnGa est égal à 3,362 μ_B , valeur ne satisfaisant pas la règle de Slater-Pauling, et qui lui confère un caractère métallique. Nous remarquons que le moment magnétique total dans ce composé est dû principalement à l'atome Mn.

III.4.4.3. Les alliages Heusler quaternaires

Les valeurs obtenues pour les moments magnétiques totaux et locaux en (μ_B) à l'équilibre pour les alliages Heusler quaternaires $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1) à l'état fondamental, sont regroupés dans le tableau III.18.

$\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$	Total (/u.f)	Ni	Co	Mn	Al	Si	Inter.	P(%)
NiCoMnSi	4,086	0,357	0,813	2,968	/	-0,039	-0,013	31,85
<i>Autre Calc. [135]</i>	4,080	0,356	0,811	2,965	/	-0,040	-0,012	34,41
$\text{NiCoMnSi}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$	4,561	0,480	0,995	3,107	-0,025	-0,025	0,029	05,16
$\text{NiCoMnSi}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$	5,024	0,595	1,219	3,215	-0,011	-0,021	0,027	46,54
$\text{NiCoMnSi}_{0,25}\text{Al}_{0,75}$	5,092	0,641	1,262	3,217	-0,013	-0,023	0,008	24,72
NiCoMnAl	5,000	0,643	1,250	3,183	-0,032	/	-0,044	~ 100
<i>Autre Calc. [137]</i>	5,00	0,63	1,25	3,24	-0,03	/	-0,079	/

Tab III.18: Les moments magnétiques totaux et locaux en (μ_B) et la polarisation de spin, pour les alliages Heusler quaternaires $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1) à l'état fondamental.

Nous remarquons que la contribution principale au moment magnétique total (dans tous les composés étudiés) est due à l'atome de manganèse Mn.

À l'exception du composé NiCoMnAl, les valeurs non entières des moments magnétiques totaux ne satisfaisant pas la règle de Slater-Pauling, ce qui confirme le caractère métallique pour les autres composés étudiés.

Le composé NiCoMnAl, avec une valeur entière ($5,000 \mu_B$) dans le moment magnétique total, et une polarisation de spin presque de 100%, est un presque demi-métal " *nearly half metal (NHM)*" malgré l'obéissance à la règle de Slater-Pauling.

III.5 Conclusion

En résumé, nous avons trouvé que le matériau Ni_2MnGa présente une distorsion tétragonale, due à l'effet Jahn-Teller. Cette distorsion est accompagnée avec une diminution en volume de l'état fondamental, ce qui donne la possibilité d'une transition structurale sous réchauffement, ce qui fait le composé Ni_2MnGa comme un bon candidat pour les applications de mémoire de forme. De même pour l'alliage full Heusler Ni_2CoGe , il présente une distorsion tétragonale (groupe d'espace N° 119), ce qui confirme l'existence de l'effet Jahn-Teller pour ce matériau.

Le troisième matériaux full Heusler choisi (Rh_2FeAl), ne présente aucune distorsion tétragonale, et reste plus stable dans la structure régulière ($L2_1$) pour une large gamme de pression, ce qui traduit par l'absence de l'effet Jahn-Teller. Pour les alliages demi Heusler, le composé FeVGe est plus stable dans la structure cubique ($C1_b$), tandis que le composé NiMnGa est plus stable dans la structure hexagonale (type ZrBeSi), mais aucun de ces deux matériaux favorise la distorsion tétragonale, d'où l'absence de l'effet Jahn-Teller. Pour les alliages quaternaires $\text{NiCoMnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1), nous avons trouvé que la structure cubique (Y) correspond à l'état fondamental, les alliages NiCoMnSi et $\text{NiCoMnSi}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ sont plus stable dans la structure tétragonale sous l'effet Jahn-Teller, alors qu'à partir de la concentration $0,50$ ($x = 0,50; 0,75$ et 1) la structure mère (cubique) représente l'état fondamentale, ce qui confirme l'absence de l'effet Jahn-Teller.

Le calcul des énergies de formation et des constantes élastiques, indiquent une possibilité de formation des alliages étudiés et leurs stabilité structurale.

IV. Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons effectué une étude *ab-initio* pour prédire les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode *FP-LAPW* implémentée dans le code WIEN2k, en se basant sur l'approximation du gradient généralisé (GGA).

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier l'effet Jahn-Teller dans les alliages Heusler en général, pour cela on a étudié une série de matériaux pour chaque famille d'alliages Heusler, tel que : les alliages Full Heusler (X_2YZ) où on a choisis les trois matériaux, Ni_2MnGa , Ni_2CoGe et Rh_2FeAl , les alliages Half Heusler (XYZ) avec le choix des matériaux $FeVGe$ et $NiMnGa$, et en fin les composés de formule chimique $XX'YZ$ dont notre choix est fixé sur $NiCoMnSi$, $NiCoMnAl$ et leurs alliages.

L'étude des propriétés structurales est un outil indispensable pour tester l'existence de l'effet Jahn-Teller dans les alliages Heusler. Cependant, pour les alliages Full Heusler, nous avons trouvé que le matériau Ni_2MnGa présente une distorsion tétragonale, de la structure mère (structure cubique régulière $L2_1$) vers la structure tétragonale ($D0_{22}$), due à l'effet Jahn-Teller. Cette distorsion est accompagnée avec une diminution en volume de l'état fondamental, ce qui donne la possibilité d'une transition structurale sous réchauffement, ce qui fait le composé Ni_2MnGa comme un bon candidat pour les applications de mémoire de forme. De même pour l'alliage full Heusler Ni_2CoGe , il présente une distorsion tétragonale, de la structure mère (structure cubique inverse X) vers une autre structure tétragonale (groupe d'espace $N^\circ 119$), cette transition est due à l'effet Jahn-Teller pour ce matériau.

Le troisième matériaux full Heusler choisi (Rh_2FeAl), ne présente aucune distorsion tétragonale, et reste plus stable dans la structure régulière ($L2_1$) pour une large gamme de pression, ce qui traduit par l'absence de l'effet Jahn-Teller. Pour les alliages demi Heusler, le composé $FeVGe$ est plus stable dans la structure cubique ($C1_b$), tandis que le composé $NiMnGa$ est plus stable dans la structure hexagonale (type $ZrBeSi$), mais aucun parmi ces deux matériaux favorise la distorsion tétragonale, d'où l'absence de l'effet Jahn-Teller. Quant aux alliages $NiCoMnSi_{1-x}Al_x$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1), nous avons trouvé que les alliages $NiCoMnSi$ et $NiCoMnSi_{0,75}Al_{0,25}$ sont affectés par la distorsion tétragonale sous l'effet Jahn-Teller, mais à partir de la concentration $0,50$ ($x = 0,50; 0,75$ et 1) la structure mère (cubique) représente l'état fondamentale sans aucune distorsion, ce qui veut dire l'absence de l'effet Jahn-Teller.

Le calcul des énergies de formation et des constantes élastiques, indiquent la possibilité de formation des alliages étudiés et aussi leurs stabilité structurale.

L'analyse de la structure de bandes et la densité d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), donne une interprétation détaillée sur la probabilité de l'effet Jahn-Teller dans les alliages Heusler étudiés, cette partie confirme les résultats obtenus par les propriétés structurales. Les alliages étudiés ont un caractère métallique, à l'exception des composés FeVGe et NiCoMnAl qui ont un caractère demi-métallique.

D'après les résultats des propriétés magnétiques, tous les composés sont magnétiques. Les valeurs non entières des moments magnétiques totaux pour tous les composés étudiés ne satisfaisant pas la règle de Slater-Pauling, cela confirme un caractère métallique, sauf que le moment magnétique total du composé FeVGe est de $1,000 \mu_B$, ce qui satisfait la règle de Slater-Pauling, avec un caractère demi-métallique, de même le composé NiCoMnAl, avec $5,000 \mu_B$, et une polarisation de spin autour de 100%, est un presque demi-métal " *nearly half metal (NHM)*" malgré l'obéissance à la règle de Slater-Pauling.

Ce travail ouvre quelques perspectives qui lui rendre plus intéressant dans la recherche scientifique, tel que l'effet Jahn-Teller sur les nouveaux alliages d'Heusler d^0 .

V. Références

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG. **5** (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG. **5** (1903) 219.
- [3] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, Z. Anorg. Allg. Chem. **635** (2009) 976.
- [4] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. **20** (1983) 2024.
- [5] J. Kübler, A.R. William, C.B. Sommers, Phys. Rev. B. **28** (1983) 1745.
- [6] C.T. Tanaka, J. Nowak and J.S. Moodera, J. Appl. Phys. **81** (1997) 5515.
- [7] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, J. Phys. D: Appl. Phys. **39** (2006) 765.
- [8] V.A. Dinh, K. Sato, H.K. Yoshida, J Supercond Nov Magn. **23** (2010) 75.
- [9] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, Materials Research Bulletin. **76** (2016) 107.
- [10] N. Shutoh, S. Sakurada, J. Alloys Compd. **389** (2005) 204.
- [11] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B. **66** (2002) 174429.
- [12] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. Int. Ed. **46** (2007) 668.
- [13] J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Solid State Commun. **145** (2008) 475.
- [14] F. Heusler. Z. Anorg. Allg. Chem. **161** (1927) 159.
- [15] O. Heusler, Ann Phys. **19** (1934) 155.
- [16] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A. **144** (1934) 340.
- [17] Parashu Kharel, Y. Huh, V.R. Shah, X.Z. Li, N. Al-Agtash, K. Tarawneh, E.S. Krage, Renat F. Sabirianov, Ralph Skomski, David J. Sellmyer, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. **111** (2012) 07B101.
- [18] H. Kurt, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, JMD Coey - Physical Review B. **83** (2011) 020405.
- [19] H. ABBASSA, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler, Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [20] D.J. Singh, Planes Waves, Pseudo-potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G.H.K. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universit Wien, Austria, 2001.
- [22] T. Graf, C. Felser, and S.S.P. Parkin, Prog. Solid State Chem. **39** (2011) 1.
- [23] H. ZENASNI, Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [24] Aliev FG, Brandt NB, Moshchalkov VV, Kozyrkov VV, Skolozdra RV, Belogorokhov AI Z Phys B, CondensMatter. **75** (1989) 167.
- [25] de Groot R A, Mueller F M, Engen P G v and Buschow K H J. Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 2024.
- [26] Sebastian C P, Fehse C, Eckert H, Hoffmann R D and Pöttgen R. Solid State Sci. **8** (2006) 1386.
- [27] Casper F, C Felser, Seshadri R, Sebastian C P and Pöttgen R J. Phys. D: Appl. Phys. **41** (2007) 035002.

- [28] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Y. Chen, C. L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B.* **68** (2003) 104330.
- [29] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett.* **79** (1997) 1909.
- [30] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *Electrochim Acta.* **52,53** (2007) 5339.
- [31] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin: Springer. **19** (1988) 75.
- [32] Touia, A., Benkhaled, M., Khobzaoui, C., & Fodil, M. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.* **34** (11) (2021) 2865.
- [33] H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde.* **33** (1941) 391
- [34] P. Villars, L.D Calvert. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases.* American Society of Metals. **1-3** (1991) 3258.
- [35] J. Nuss, M. Jansen, *Z AnorgAllgChem.* **628** (2002) 1152.
- [36] F. Casper, R. Seshadri, C. Felser, *Semiconducting half-Heusler and LiGaGe structure type compounds*, *Phys. Status Solidi A.* **206** (2009) 1090.
- [37] Lilia S. Xie, Leslie M. Schoop, Sergey A. Medvedev, Claudia Felser, R.J. Cava, *Pressure-induced structural phase transition in the half-Heusler compound CaAuBi* *Solid State Sciences.* **30** (2014) 6.
- [38] Shrivastava, Deepika; Sanyal, Sankar P. *Journal of Alloys and Compounds.* **745** (2018) 240.
- [39] F. Heusler. *Z.Anorg. Allg. Chem.* **161**(1927)159.
- [40] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, *arXiv.* **1** (2011) 3855.
- [41] M. Puselj, Z. Ban, *Croat ChemActa.* **41** (1969) 79.
- [42] H.C.Kandpal, C.Felser, and R.Seshadri. *J Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 776.
- [43] Surikov VV, Zhordochkin VN, Astakhova TY. *Hyperfine Interact.* **59** (1990) 469.
- [44] Lakshmi N, Pandey A, Venugopalan K. *Bull Mater Sci.* **25** (2002) 309
- [45] R. Wentzcovitch, M. L. Cohen and Pui K. Lam, *Phys. Rev. B.* **36** (1987) 6058
- [46] D.M. Teter, *MRS Bulletin.* **23** (1998) 22.
- [47] Ma, Jiannan; Feng, Liefeng; Guo, Ruikang; Liao, Yi; Khenata, Rabah; Liu, Guodong; Wang, Liying. *Materials.* **10** (2017) 1367.
- [48] Wu F, Mizukami S, Watanabe D, Naganuma H, Oogane M, Ando Y, Miyazaki T. *Appl Phys Lett.* **95** (2009) 122503.
- [49] Wu F, Mizukami S, Watanabe D, Sajitha EP, Naganuma H, Oogane M, Ando Y, Miyazaki T, *IEEE Trans Magn.* **46** (2010) 1863.
- [50] Kübler J, Williams AR, Sommers CB *Phys Rev B.* **28** (1983)1745.
- [51] Balke B, Fecher GH, Winterlik J, Felser C. *Appl Phys Lett.* **90** (2007) 152504.
- [52] Winterlik J, Balke B, Fecher GH, Felser C. *Phys Rev B.* **77** (2008) 054406.
- [53] Žutić, I., Fabian, J., Sarma, S.D.: *Rev. Mod. Phys.* **76** (2004) 323.
- [54] Hirohata, A., Takanashi, K.: *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** (2014) 193001.
- [55] Galanakis, I.: *Theory of Heusler and full-Heusler compounds.* In: Felser, C., Hirohata, A. (eds.) *Heusler Alloys*, vol. 222, pp. 3–36. Springer International Publishing (2016).
- [56] Westerholt, K., Bergmann, A., Grabis, J., Nefedov, A., Zabel, H.: *Lecture Notes in Physics*, p. 676. Springer (2005).

- [57] Hirohata, A., Sagar, J., Lari, L., Fleet, L.R., Lazarov, V.K. *Applied Physics A.* **111** (2013) 423.
- [58] P. Webster, K. Ziebeck, K.-U. Neumann in *Magnetic Properties of Metals*, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 32/c, ed by HRJ Wijn, in: Springer, Berlin, 2001.
- [59] Chen, J., Gao, G.Y., Yao, K.L., Song, M.H.: *J. Alloy. Compd.* **509** (2011) 10172.
- [60] Lakdja, A., Rozale, H., Chahed, A., Benhelal, O.: *J. Alloy. Compd.* **564** (2013) 8.
- [61] Lakdja, A., Rozale, H., Sayede, A., Chahed, A.: *J. Magn. Magn. Mater.* **354** (2014) 235.
- [62] Rozale, H., Amar, A., Lakdja, A., Moukadem, A., Chahed, A.: *J. Magn. Magn. Mater.* **336** (2013) 83.
- [63] Rozale, H., Khetir, M., Amar, A., Lakdja, A., Sayede, A., Benhelal, O.: *Superlattice. Microst.* **74** (2014) 146.
- [64] Umamaheswari, R., Yogeswari, M., Kalpana, G.: *J. Magn. Magn. Mater.* **350** (2014) 167.
- [65] Ahmad, M.: Naemullah, Murtaza, G., Khenata, R., Omran, S.B., Bouhemadou, A. *J. Magn. Magn. Mater.* **377** (2015) 204.
- [66] Safavi, M., Moradi, M., Rostami, M.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **30** (2017) 989.
- [67] Zhao, J.S., Gao, Q., Li, L., Xie, H.H., Hu, X.R., Xu, C.L., Deng, J.B.: *Intermetallics.* **89** (2017) 65.
- [68] Rostami, M.: *Surf. Sci.* **674** (2018) 103.
- [69] Beldi, L., Bendaoud, H., Obodo, K., Abbar, B., Bouhaf, B.: *Mater. Chem. Phys.* **237** (2019) 121875.
- [70] Beldi, L., Bendaoud, H., Obodo, K., Bouhaf, B., Mécabih, S., Abbar, B.: *Comput. Condens. Matter.* **17** (2018) e00336.
- [71] Beldi, L., Bendaoud, H., Obodo, K., Abbar, B., Bouhaf, B.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **32** (2019) 2031.
- [72] Benaissa, H., Benatmane, S., Amari, S., Obodo, K., Beldi, L., Bendaoud, H., Bouhaf, B. In: *Spin.* **8** (2018) 1850008.
- [73] Benatmane, S., Bouhaf, B.: *Comput. Condens. Matter.* **19** (2019) 543e00371.
- [74] Yong-Chun, G., Xiao-Tian, W., Rozale, H.: *Chinese Physics B.* **24** (2015) 067102.
- [75] Zhang, L., Wang, X., Rozale, H., Lu, J.-w., Wang, L.-y.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **28** (2015) 3701.
- [76] Sun, L.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **31** (2018) 3239.
- [77] Du, J., Dong, S., Wang, X., Zhao, H., Wang, L., Feng, L.: *AIP Adv.* **6** (2016) 105308.
- [78] Du, J., Dong, S., Lu, Y.-L., Zhao, H., Feng, L., Wang, L.: *J. Magn. Magn. Mater.* **428** (2017) 250.
- [79] Rostami, M., Afkani, M., Torkamani, M.R., Kanjouri, F.: *Mater. Chem. Phys.* **248** (2020) 122923.
- [80] Wei, X.-P., Chu, Y.-D., Sun, X.-W., Deng, J.-B., Xing, Y.-Z.: *Superlattice. Microst.* **74** (2014) 70.
- [81] Umamaheswari, R., Vijayalakshmi, D., Kalpana, G.: *Phys. B Condens. Matter.* **448** (2014) 256.
- [82] Benabboun, R., Mesri, D., Tadjer, A., Lakdja, A., Benhelal, O.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **28** (2015) 2881.
- [83] Malsawmtluanga, T., Vanlalruata, B., Thapa, R. *J. Phys. Conf. Ser.* **765** (2016) 012018.
- [84] Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. R. Soc. London A.* **161**(1937) 220.

- [85] Housecroft, C.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*. Prentice Hall, 3rd Ed., (2008) 644.
- [86] Billy, C.; Haendler, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 1049.
- [87] Pauli, W.: Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Z. Phys.* **31** (1925) 765.
- [88] Pauli, W.: Über den Einfluß der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse auf den Zeemaneffekt. *Z. Phys.* **31** (1925) 373.
- [89] Hund, F.: *Z. Phys.* **33** (1925) 345.
- [90] Hund, F.: *Linienspektren und periodisches System der Elemente*. Berlin Heidelberg New York: Springer (1927).
- [91] J.H. Van Vleck, *Physical Review*. **41** (1932) 208.
- [92] Singh D. *Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method*. Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers; 1994.
- [93] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas* , *Physical Review*. **136** (3B) (1964) B864.
- [94] W. Kohn, L.J Sham. *Physical Review*. **140** (1965) A1133.
- [95] W. Kohn, Nobel Lecture. *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 1253.
- [96] R. O. Jones, *Reviews of Modern Physics*. **87** (2015) 897.
- [97] E. Schrödinger. *Physical Review*. **28** (1926) 10491070.
- [98] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87** (1927) 457.
- [99] M. C. Payne, M. P. Teter and D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Rev. *Mod. Phys.* **64** (1992) 1045.
- [100] R. M. Martin, 'Electronic structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press. (2020).
- [101] Klaus Capelle, . *Brazilian Journal of Physics*. **36** (2006) 1318.
- [102] John P. Perdew, Stefan Kurth, *Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century, A Primer in Density Functional Theory*, second Coimbra School on Computational Physics, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (2003).
- [103] P. H. T. Philipsen, E.J. Baerends. *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 5326.
- [104] D. M. Ceperley, B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566.
- [105] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [106] J. P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
- [107] Chahira Hajlaoui, *Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V*, Thèse INSA Rennes, (2014).
- [108] Diola Bakayoko, *Understanding density functional theory (DFT) and completing it in practice*, *AIP Advances*. **4** (2014) 127104.
- [109] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car. *Physical Review B*. **53** (1996) 1180.
- [110] J. A. White and D. M. Bird. *Phys. Rev, B*. **50** (1994) 4954.
- [111] John P. Perdew and Wang Yue. *Physical Review B*. **33** (1986) 8800.
- [112] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. *The Journal of Chemical Physics*. **108** (1998) 664.
- [113] A. D. Becke. *Physical Review A*. **38** (1988) 3098.

- [114] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. *Physical Review Letters*. **77** (1996) 3865.
- [115] J. C. Slater. *Physical Review*. **51** (1937) 846.
- [116] F. El Haj Hassan. *Contribution à l'étude des propriétés optoélectroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre*, Université de METZ, Thèse (2000).
- [117] Cottenier, S. *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium, **4** (2002) 41.
- [118] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59** (1990) 399.
- [119] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. **30** (1944) 244.
- [120] Shu-Chun Wu, S. Shahab Naghavi, Gerhard H. Fecher, and Claudia Felser, *Journal of Modern Physics*. **9** (2018) 775.
- [121] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak, *Philos. Mag. B*. **49** (1984) 295.
- [122] V. V. Martynov and V. V. Kokorin, *J. Phys. III*. **2** (1992) 739.
- [123] J. Worgull, E. Petti, and J. Trivisonno, *Phys. Rev. B*. **54** (1996) 15695.
- [124] Xiaotian Wang, Zhenxiang Cheng, Yaoxiang Jin, Yang Wu, Xuefang Dai, Guodong Liu, *J. Alloy. Comp.* **734** (2018) 329.
- [125] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1966.
- [126] Entel, P., Adeagbo, W. A., Zayak, A. T., & Gruner, M. E. *Supercomputer Based ab initio Investigations of Martensitically Transforming Alloys*. **32** (2006) 159.
- [127] Yin, Ming; Nash, Philip. *Standard enthalpies of formation of selected Rh2YZ Heusler compounds*. *Journal of Alloys and Compounds*. **650** (2015) 925.
- [128] Sattar, M. Atif; Rashid, Muhammad; Hashmi, M. Raza; Rasool, M. Nasir; Mahmood, Asif; Ahmad, S.A. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **51** (2016) 48.
- [129] Zhang, Wenyong; Balasubramanian, Balamurugan; Ullah, Ahsan; Pahari, Rabindra; Li, Xingzhong; Yue, Lanping; Valloppilly, Shah R.; Sokolov, Andrei; Skomski, Ralph; Sellmyer, David J. *Applied Physics Letters*. **115** (2019) 172404.
- [130] Lakhan Bainsla, M. Manivel Raja, A. K. Nigam, K. G. Suresh, *J. Alloy. Comp.* **651** (2015) 631.
- [131] L. Zhang, X. Wang, Z. Cheng, *J. Alloy. Comp.* **718** (2017) 63.
- [132] Claudia Felser, Vajiheh Alijani, Jürgen Winterlik, Stanislav Chadov, and Ajaya K. Nayak, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*. **49** (2013) 682.
- [133] J. Winterlik, S. Chadov, A. Gupta, V. Alijani, T. Gasi, K. Filsinger, B. Balke, G. Fecher, C. Jenkins, F. Casper, J. Kübler, G. Liu, L. Gao, S. Parkin, and C. Felser, *Advanced Materials*. **24** (2012) 6283.
- [134] Wenxu Zhang, Tao Yu, Zhishuo Huang and Wanli Zhang, *J. Alloy. Comp.* **618** (2015) 78.
- [135] H. Abbassa, S. Meskine, A. Labdelli, S. Kacher, T. Belaroussi, B. Amrani, *Materials Chemistry and Physics*. **256** (2020) 123735.
- [136] Jiangchao Han and Guoying Gao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** (2019) 505004.

- [137] Madhumita Halder, M. D. Mukadam, K. G. Suresh, S. M. Yusuf, J. Magn. Mater. **377** (2015) 220.
- [138] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, and M. Rabah, Phys. Status Solidi B. **246** (2009) 1580.
- [139] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson, O. Riksson, Phys. Rev. B. **51** (1995) 17431.
- [140] Félix Mouhat and François-Xavier Coudert, Phys. Rev. B. **90** (2014) 224104.
- [141] P.P. Gunaicha, S. Gangam, J.L. Roehl, S.V. Khare, Solar Energy. **102** (2014) 276.
- [142] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, Phys. Rev. B. **41** (1990) 10311.
- [143] M. J. Mehl, Phys. Rev. B. **47**, (1993) 2493.
- [144] M. J. Mehl, B. M. Klein, and D. A. Papaconstantopoulos, in: Principles Intermetallic Compounds, edited by J. H. West-Brook and R. L. Fleisher, Vol. 1 (Wiley, New York, 1995), chap.9.
- [145] O. Baraka, S. Amari and A. Yakoubi, SPIN. **8** (2018) 1850009.
- [146] Tarik Ouahrani, Alberto Otero-de-la-Roza, A.H.Reshak, R.Khenata, H.I.Faraoun, B.Amrani, M. Mebrouki, Víctor Luaña, Physica B. **405** (2010) 3658.
- [147] Mirza H. K. Rubel, K. M. Hossain, S.K. Mitro, M. M. Rahaman, M.A. Hadi, A. K. M. A. Islam, Materials Today Communications. **24** (2020) 100935.
- [148] BORN M, HUANG K. Dynamical theory of crystal lattices [M].Oxford and New York: Clarendon Press, 1988.
- [149] S. O. Kart and T. Çağ in, J. Alloys Compd. **508** (2010) 177.
- [150] L. Wollmann, S. Chadov, J. Kübler, and C. Felser, Magnetism in tetragonal manganese-rich Heusler compounds, Phys. Rev. B. **92** (2015) 064417.
- [151] Y.-I. Matsushita, G. Madjarova, J. K. Dewhurst, S. Shallcross, C. Felser, S. Sharma, and E. K. U. Gross, J. Phys. D. **50** (2017) 095002.
- [152] S. V. Faleev, Y. Ferrante, J. Jeong, M. G. Samant, B. Jones, and S. S. P. Parkin, Phys. Rev. B. **95** (2017) 045140.
- [153] Faleev, Sergey V.; Ferrante, Yari; Jeong, Jaewoo; Samant, Mahesh G.; Jones, Barbara; Parkin, Stuart S. P. Physical Review Applied. **7** (2017) 034022.
- [154] J. C. Suits, Solid State Commun. **18** (1976) 423.
- [155] Benjamin Balke, Sabine Wurmehl, Gerhard H Fecher, Claudia Felser and Jürgen Kübler, Sci. Technol. Adv. Mater. **9** (2008) 014102.
- [156] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, and R. M. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter. **11** (1999) 2017.
- [157] P. J. Webster, Contemp. Phys. **10** (1969) 559.
- [158] M. A. Uijtewaal, T. Hickel, J. Neugebauer, M. E. Gruner, and P. Entel, PRL. **102** (2009) 035702.
- [159] M. Gilleßen, R. Dronskowski, J. Comput. Chem. **30** (2009) 1290.
- [160] J.C. Slater, Phys Rev. **49** (1936) 537.
- [161] L. Pauling, Phys Rev. **54** (1938) 899.