



Ministère de l'Enseignement Supérieur & de la Recherche Scientifique



Université Abdelhamid ben Badis

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Mostaganem

Thèse de Doctorat

Filière : Physique

Spécialité: Physique des matériaux

Présentée Par

BOUHAMOU Imen

Intitulée

**Contribution à l'étude des propriétés
électroniques et magnétiques des alliages
Heusler X_2YZ**

Soutenue le: 16/05/2024

Devant le jury :

Mr BOUKRA AbdelAziz	Président	Professeur	Université de Mostaganem
Mr MESKINE Saïd	Examineur	Professeur	Université de Mostaganem
Mr MADOURI Djamel	Examineur	Professeur	Université d'Oran1
Mr ABBASSA Hamza	Directeur de thèse	M.C.A	Université de Mostaganem
Mr ABBES Charef	Co-directeur de thèse	M.C.A	Université de Mostaganem

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie le BON DIEU ALLAH de m'avoir donné du courage et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Je souhaite remercier ici tous ceux qui, par leur aide, leurs encouragements et leurs conseils, m'ont permis de réaliser cette thèse.

Je tiens à remercier, en premier lieu, les personnes qui m'ont suivi de près durant ces quatre années. Il faut, tout d'abord, citer mes deux responsables de thèse, M. H. ABBASSA, Maître de Conférences A de l'Université de Mostaganem et M. C. ABBES, Maître de Conférences A de l'Université de Mostaganem, qui ont su toujours se rendre disponibles et ont tout mis en œuvre pour que ce travail puisse se réaliser dans les meilleures conditions. Leur soutien assidu et permanent m'a permis de donner le meilleur de moi-même au cours de ces années de thèse.

Je remercie M. A. BOUKRA Professeur de l'Université de Mostaganem de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse. Ses nombreux conseils seront, j'en suis persuadé, d'une grande utilité pour moi dans le futur.

Je tiens à remercier pleinement M. S. MESKIM, Professeur de l'université de Mostaganem et M. D. Madouri, Professeur de l'Université Oran1 Ahmed Ben Bella pour avoir accepté d'examiner ce travail. Leurs commentaires, leurs critiques et leurs questions sont autant d'encouragements à poursuivre ce travail.

Mes remerciements vont également à M. A. BOUKORT Professeur de l'université de Mostaganem et directeur du laboratoire ECP3M ainsi qu'aux membres de ce laboratoire qui m'ont entouré de leurs expériences et de leurs savoir-faire, et qui se sont impliqués personnellement dans mes travaux et m'ont apporté une aide et une disponibilité précieuses et avisées tout au long de ces quatre années.

Je souhaite remercier tous mes collègues du département de Physique, qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce travail. Ils ont, tous contribué, directement ou indirectement à mon travail en apportant aides, conseils et bonne humeur.

Enfin, mes pensées vont, bien entendu, vers mes chers parents, mon fiancé, mon frère et mes sœurs ainsi que toute ma famille, qui m'a soutenu et supporté mon caractère, notamment en période de stress et qui m'a permis d'en arriver là. Merci à tous mes amis sur qui je pourrai toujours compter et notamment, Nassima, Kenza, Samiha, Khadidja, Wafaa, Molehtaria, et Wiam.

Imen Bouhamou

Résumé:

La spintronique représente un nouveau domaine qui se développe rapidement dans la science et la technologie à la faveur des propriétés spécifiques des interactions de spin dans les métaux et les semi-conducteurs avec des éléments de transition ou des terres rares, qui confèrent à ces matériaux des propriétés exceptionnelles. Parmi ces matériaux prometteurs apparaissent les alliages Heusler complets, qui ont une forme générale X_2YZ qui se cristallisent souvent dans la phase cubique et ont la probabilité d'une transition de phase. L'objectif principal de notre travail de recherche consiste à déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Full-Heusler X_2YZ , ayant des caractéristiques optimales et nécessaires afin de trouver de nouvelles propriétés physiques dans le domaine de la spintronique, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k, basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA). En outre, nous avons examiné l'effet de la température sur quelques grandeurs physiques. Notre choix se porte sur les alliages de Heusler X_2YZ basés sur les métaux de transition Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn , et se concentre sur la demi-métallicité des nouveaux alliages de Heusler de type d^0 ne contenant ni métaux de transition ni terres rares tels que Mg_2NO , Be_2NO , Ca_2NO . La majeure partie de cette étude consiste en premier lieu à la déduction des phases les plus favorables et se consacre aux résultats des propriétés électroniques, en mettant l'accent sur la densité d'états (DOS) pour illustrer la demi-métallicité (HM), ce qui est bien confirmé par les résultats obtenus pour les propriétés magnétiques.

Mots clés: alliages Heusler, DFT, spintronique, demi-métallicité, FP-LAPW, GGA.

Abstract:

Spintronics is a new field of science and technology that is developing rapidly thanks to the specific properties of spin interactions in metals and semiconductors with transition elements or rare earths, which give these materials exceptional properties. Among these promising materials are the complete Heusler alloys, which have a general X_2YZ shape that often crystallize in the cubic phase and have the probability of a phase transition.

The main objective of our research work is to determine the structural, electronic and magnetic properties of Full-Heusler X_2YZ alloys, with optimal characteristics necessary to find new physical properties in the field of spintronics, using density functional theory (DFT) by the FP-LAPW method implemented in the WIEN2k code, based on the generalized gradient approximation (GGA). In addition, we examined the effect of temperature on some physical quantities. Our focus is on Heusler X_2YZ alloys based on the transition metals Fe_2MnSi , Fe_2MnGe and Fe_2MnSn , and on the half-metallicity of new d^0 -type Heusler alloys containing neither transition metals nor rare earths, such as Mg_2NO , Be_2NO , Ca_2NO . The major part of this study consists first of all in the deduction of the most favorable phases and is devoted to the results of electronic properties, focusing on the density of states (DOS) to illustrate half-metallicity (HM), which is well confirmed by the results obtained for magnetic properties.

Key words: Heusler alloys, DFT, spintronics, half-metallicity, FP-LAPW, GGA.

ملخص:

السبينترونيات تمثل مجالًا جديدًا يتطور بسرعة في علوم وتكنولوجيا المواد، بفضل الخصائص الخاصة لتفاعلات الدوران في المعادن والشبه الموصلات مع عناصر الانتقال أو العناصر النادرة، والتي تمنح هذه المواد خصائص استثنائية. ومن بين هذه المواد الواحدة تظهر سبائك هوسلر الكاملة، التي لها شكل عام X_2YZ وتتبلور في العادة في المرحلة الهندسية المكعبة ولها احتمالية لانتقال المرحلة.

الهدف الرئيسي لأبحاثنا هو تحديد الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لسبائك Full-Heusler X_2YZ ذات الخصائص المثلى والضرورية لاكتشاف خصائص فيزيائية جديدة في مجال السبينترونيك، باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية DFT بواسطة طريقة FP-LAPW المنفذة في برنامج WIEN2k، والمستندة إلى تقريب التدرج العام (GGA). إضافة إلى ذلك، قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على بعض الخصائص الفيزيائية. اختيارنا يتركز على سبائك Heusler X_2YZ المبنية على المعادن الانتقالية Fe_2MnSi و Fe_2MnGe و Fe_2MnSn ، ويركز على شبه الموصلية للسبائك الجديدة من نوع d^0 التي لا تحتوي على معادن انتقالية أو عناصر نادرة مثل Mg_2NO و Be_2NO و Ca_2NO . تسع معظم هذه الدراسة في المقام الأول لتحديد المراحل الأكثر ملاءمة وتركز على نتائج الخصائص الإلكترونية، مع كثافة الحالات DOS لتوضيح شبه الموصلية HM، وهو ما يتم تأكيده بشكل جيد من خلال النتائج المحصلة للخصائص المغناطيسية.

كلمات مفتاحية: خلاص هسلر، نظرية الكثافة الوظيفية، السبينترونيك، شبه الموصلية، FP-LAPW، GGA.

Table des matières :

	<i>Introduction générale</i>	
	Introduction générale	01
	<i>Chapitre I</i>	
	<i>Les alliages d'Heusler</i>	
I.1	Introduction	05
I.2	Historique (découvert)	05
I.3	Classification chimique et structurale	06
I.4	Les nouveaux alliages d'Heusler d^0	18
I.5	La spintronique et ses applications	21
I.6	Conclusion	22
	<i>Chapitre II</i>	
	<i>Travaux antérieurs</i>	
II.1	Introduction	24
II.2	Structures Heusler X_2YZ régulières	24
II.3	Structures Heusler X_2YZ inverses	31
II.4	Composés Heusler X_2YZ sous distorsion tétragonale	32
II.5	Composés Heusler X_2YZ dans l'état fondamentale	33
II.6	La règle Slater-Pauling	34
II.7	Température de Curie	36
II.8	Conclusion	37
	<i>Chapitre III</i>	
	<i>Interprétations des résultats</i>	
III.1	Introduction	39
III.2	Détails et techniques de calculs	40
III.3	Propriétés structurales	42
III.4	Propriétés électroniques	52
III.5	Propriétés magnétiques	68
III.6	L'effet de la température	70
III.7	Conclusion	80
	<i>Conclusion générale</i>	
	Conclusion générale	82
	<i>Références bibliographiques</i>	
	Références bibliographiques	84

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

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

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

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

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*)

EF: 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)

E_F : Energie de Fermi (Fermi energy)

ZB: Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

Liste des figures

N°	Titre	Page
I.1	Répartition des éléments typiques présents dans les alliages Heusler X_2YZ	08
I.2	Les matériaux de type demi-Heusler peuvent être obtenus en combinant un réseau de type "rock salt" et un réseau de type "zinc blende".	11
I.3	Structure cristalline des alliages demi-Heuslers.	11
I.4	Synthèse des principaux types de désordre apparaissant dans la structure de demi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type BiF_3 , (c) désordre de type Cu_2MnAl , (d) désordre de type $CsCl$, et (e) désordre de type tungstène.	12
I.5	Structure cristalline des alliages Heusler.	13
I.6	La structure Heusler qui est décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par comparaison avec la cellule standard afin de rendre visible la superstructure du $CsCl$.	14
I.7	Distinction de structure cristalline entre l'alliage Heusler complet (a) et l'alliage demi-Heusler (b).	14
I.8	Réseau cubique à faces centrées Cu_2MnAl d'alliage Heusler complet et d'alliage Heusler inverse Ti_2MnAl .	15
I.9	Représentation de la structure inverse et régulière des composés Heusler à base de Mn_2 .	15
I.10	La comparaison des structures Heusler régulières et inverses et des cellules unitaires tétraogonales déformées correspondantes.	16
I.11	Structure cristalline des alliages de Heusler quaternaires $CoYCrZ$ ($Z = Si$ ou Ge) pour différentes configurations atomiques de type I, II et III.	17
I.12	(a) Relation de structure cristalline pour les deux phases cubiques-hexagonales, (b) arrangement atomique dans la structure de type Ni_3Sn ($D0_{19}$ modifiée) avec ($X=Mn$, $Y=Ti$ et $Z=Sn$).	18
I.13	Les éléments du tableau périodique considérés dans les matériaux d^0 .	19
I.14	Densité totale d'états projetée pour les supercellules relaxées $1 \times 1 \times 2$ de $GeKCa$ et $SnKCa$ avec un léger décalage atomique.	19
I.15	La densité d'états (D-O-S) totale et atomique polarisée en spin des alliages binaires de Heusler XF_3 ($X = Be, Mg, Ca, Sr$ et Ba) avec une structure DO_3 . Le niveau de Fermi est fixé à l'énergie zéro et indiqué par des lignes verticales vertes en pointillés.	20
I.16	Modèles de structure de bande du composé $LiCsN_2$ au paramètre de réseau d'équilibre. (a) État de spin minoritaire et (b) État de spin majoritaire.	21
II.1	La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions 3d et leurs alliages. Des valeurs expérimentales sont données pour quelque alliages Heusler à base de Co_2 pour la comparaison. (Les alliages $A_{1-x}B_x$ sont abrégées par AB).	34
II.2	La courbe de Slater-Pauling. Le moment magnétique total des alliages Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence.	35
II.3	(a) Températures de Curie pour des composés Heusler X_2YZ en fonction du moment magnétique par atome. La ligne est obtenue par une interpolation linéaire pour des valeurs mesurées de T_C pour des composés à base Co_2 . Les éléments métalliques Fe, Co et Ni sont donnés pour comparaison. (b) Les valeurs calculées en fonction de valeurs mesurées de la température de Curie pour des composés à base de Co_2 , les composés en rouge concernent des calcul en GGA.	36
III.1	Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire Fe_2MnSi dans les trois structures $L2_1, X$ et $D0_{19}$.	44

III.2	Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire Fe_2MnGe dans les trois structures $L2_1$, X et $D0_{19}$.	44
III.3	Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire Fe_2MnSn dans les trois structures $L2_1$, X et $D0_{19}$.	45
III.4	Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler ternaire Be_2NO dans les deux structures $L2_1$ et X.	48
III.5	Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler ternaire Mg_2NO dans les deux structures $L2_1$ et X.	49
III.6	Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler ternaire Ca_2NO dans les deux structures $L2_1$ et X.	49
III.7	Présentation schématique des bandes de valence, de conduction et interdite d'un composé solide.	53
III.8	Illustration schématique des bandes d'énergie d'un métal, d'un semi-conducteur/isolant, d'un semi-métal et d'un demi-métal.	54
III.9	Structures de bandes calculées de l'alliage Fe_2MnSi dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA avec des électrons de spin-up et de spin-down.	55
III.10	Structures de bandes calculées de l'alliage Fe_2MnGe dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA avec des électrons de spin-up et de spin-down.	56
III.11	Structures de bandes calculées de l'alliage Fe_2MnSn dans la structure $D0_{19}$ en utilisant l'approximation GGA avec des électrons de spin-up et de spin-down.	57
III.12	Structure de bandes calculées de l'alliage Be_2NO dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA.	58
III.13	Structures de bandes calculées de l'alliage Mg_2NO dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA avec des électrons de spin-up et de spin-down.	59
III.14	Structures de bandes calculées de l'alliage Ca_2NO dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA avec des électrons de spin-up et de spin-down.	60
III.15	Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle d'alliage Heusler complet Fe_2MnSi pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires.	62
III.16	Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle d'alliage Heusler complet Fe_2MnGe pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires.	63
III.17	Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle d'alliage Heusler complet Fe_2MnSn pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires.	64
III.18	Calcul de la densité d'états totale et partielle d'alliage Heusler complet Be_2NO .	65
III.19	Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle d'alliage Heusler complet Mg_2NO pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires.	66
III.20	Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle d'alliage Heusler complet Ca_2NO pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires.	66
III.21	Variation du volume en fonction de la température, pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn , à pression nulle.	71
III.22	Variation du volume en fonction de la température, pour les composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO , à pression nulle.	72
III.23	Variation du module de rigidité en fonction de la température, pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn , à pression nulle.	73
III.24	Variation du module de rigidité en fonction de la température, pour les	74

	composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO , à pression nulle.	
III.25	Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température, pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn , à pression nulle.	75
III.26	Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température, pour les composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO , à pression nulle.	76
III.27	Variation de la chaleur spécifique (à volume constant) en fonction de la température, pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn , à pression nulle.	77
III.28	Variation de la chaleur spécifique (à volume constant) en fonction de la température, pour les composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO , à pression nulle.	79

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Les différentes positions atomiques possibles dans les trois arrangements des divergents types.	11
I.2	Les différentes structures des composés demi_Heuslers $C1_b$.	12
I.3	Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$.	17
II.1	Les alliages Heusler à base de fer (Fe).	25
II.2	Les alliages Heusler à base de cobalt (Co).	26
II.3	Les alliages Heusler à base de nickel (Ni).	27
II.4	Les alliages Heusler à base de ruthénium (Ru).	28
II.5	Les alliages Heusler à base de rhodium (Rh).	29
II.6	Les alliages Heusler à base de palladium (Pd).	30
II.7	Liste de 27 alliages Heusler inverses.	31
II.8	Liste de 27 alliages Heusler avec distorsion tétragonale.	32
II.9	Liste de 27 alliages Heusler dans leurs structures à l'état fondamentale.	33
III.1	Configurations électroniques des éléments considérés dans les matériaux étudiés.	40
III.2	Les rayons muffin-tin choisis pour les alliages Fe_2MnZ ($Z = Si, Ge$ et Sn) dans les trois structures cristallines $X, L2_1$ et $D0_{19}$.	41
III.3	Les rayons muffin-tin choisis pour les alliages $d^0 X_2NO$ ($X = Be, Mg$ et Ca) dans les deux structures cubiques X et $L2_1$.	42
III.4	Paramètres de maille a (Å) et c (Å), module de rigidité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie fondamentale E_0 des alliages Fe_2MnZ .	46
III.5	Les valeurs obtenues d'énergie de formation pour les trois matériaux Heusler ternaires Fe_2MnZ .	47
III.6	Paramètre de maille a (Å), module de rigidité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie fondamentale E_0 des alliages X_2NO .	50
III.7	Les valeurs obtenues d'énergie de formation pour les trois matériaux d^0 Heusler X_2NO .	52
III.8	Le moment magnétique total et local en (μ_B) du composé Heusler ternaire Fe_2MnZ .	68
III.9	Le moment magnétique total et local en (μ_B) du composé Heusler $d^0 X_2NO$.	70

Introduction

Le développement technologique dans le domaine de la physique des matériaux oriente le monde de la recherche vers de véritables stratégies de simulation qui améliorent un certain nombre de formations, en favorisant la constitution d'une réflexion théorique visant à apporter une connaissance élargie des principales propriétés physiques qui caractérisent les matériaux de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. En effet, elle rend possible une multitude d'applications nouvelles qui nécessitent l'utilisation de matériaux à propriétés spécifiques dont le comportement particulier est susceptible de jouer un rôle réel au cœur des assemblages, tout en remplissant une utilité qui répond aux besoins de la vie industrielle [1].

Les sondages théoriques sur les propriétés physiques des matériaux sont couramment effectuées à l'aide d'un vaste nombre des méthodes *ab_initio* subséquemment avec les progrès considérables de l'informatique récente, les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des métaux, des semi-conducteurs ainsi que des alliages ont connu un essor remarquable [2]. D'autre part, ces approches numériques permettent de découvrir le comportement énergétique de ce type de matériaux afin d'acquérir une connaissance suffisante de leur composition. Ceci est devenu un moyen essentiel pour aider à prédire de nouveaux composés et remplace souvent des expériences très coûteuses, voire impossibles à réaliser en laboratoire [3]. De toutes les méthodes *ab-initio* la plus connue est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui a suscité un vif intérêt parce qu'elle est reconnue comme la plus employée et la plus performante depuis de nombreuses années à travers le monde sur la base de sa capacité à gérer un grand nombre d'atomes [4]. Il existe d'autres méthodes basé sur la DFT qui sont aussi très utilisées.

Un sondage plus récent a fait ressortir une nouvelle catégorie de matériaux connue sous le nom d'alliages Heusler qui comprend plus de 1000 composés. Ce type d'alliages couvre une vaste gamme de recherches, en commençant par la synthétisation du premier matériau Cu_2MnAl en 1903 par le chimiste allemand Fritz Heusler et jusqu'à présent [5].

Les alliages Heusler sont des composés ternaires dont la formule chimique est X_2YZ . Ils ont été largement utilisés en raison de leurs propriétés physiques ainsi que magnétiques remarquables et extrêmement variées couramment rencontrées dans un certain nombre d'applications dans le domaine de la physique des matériaux en particulier la spintronique [6].

Les alliages Heusler principalement imputables aux matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) suscitent un nouveau vif espoir dans le domaine de la recherche. Leur prédiction dans certains membres de cette famille de composés a été découverte dans les années 1980 par Groot et *al.* [7]. Leur premier alliage est le NiMnSb dont la structure de bande est métallique pour une direction de spin, alors que l'autre direction comporte un gap (comportement semi-conducteur), ce qui veut dire une forte polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi [8,9], et un caractère demi-métallique. Par la suite, plusieurs études théoriques et expérimentales ont permis de démontrer que ces alliages possèdent toutes les caractéristiques attendues d'un matériau magnétique favorable aux applications de la spintronique tout un concept nouveau connu sous le nom d'électronique de spin, un sujet émergent qui prévoit d'utiliser le spin de l'électron comme un degré de liberté supplémentaire pour générer des potentialités inédites et plus modernes visant de plus en plus à les incorporer en tant qu'électrodes magnétiques dans des jonctions tunnel magnétiques, des vannes de spin ou des dispositifs à micro-ondes [6].

De nombreux alliages Heusler X_2YZ ont fait l'objet d'études approfondies dans la littérature, particulièrement ceux basés sur des métaux de transition. En outre, de multiples recherches théoriques se sont concentrées sur la demi-métallicité des alliages Heusler de type d^0 qui sont ferromagnétiques par nature et ne contiennent ni métaux de transition ni de terres rares [10-12].

L'objectif de ce travail consiste à apporter une contribution par une étude théorique pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages full-Heusler X_2YZ en employant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par la méthode FP-LAPW [4] implémentée dans le code WIEN2k [13].

Le présent travail est structuré en trois chapitres organisés comme suit :

Le chapitre I est consacré à la présentation détaillée des connaissances théoriques fondamentales sur les alliages Heusler afin de décrire et d'expliquer leurs structures cristallines, leurs propriétés physiques et leurs principales applications afin de bien comprendre l'importance de ce type de matériau et de différencier certaines structures. Il constitue un point de référence utile pour les discussions des résultats.

Dans le chapitre II, les travaux antérieurs sur un certain nombre d'alliages Heusler X_2YZ sont brièvement discutés, notamment en ce qui concerne les propriétés structurales qui constituent le point de départ des autres propriétés.

Le chapitre III résume les résultats de calculs, la présentation des propriétés structurales électroniques et magnétiques et l'effet de la température pour les alliages Heusler étudiés, et accompagnée par des discussions et interprétations détaillées.

La conclusion générale clôture ce travail en synthétisant les principaux résultats obtenus et la complémentarité entre les différents sujets traités. Des perspectives de recherches sont aussi présentées pour continuer le développement des propriétés sur ce sujet.

Chapitre I

Les alliages d'Heusler

I.1. Introduction

L'exploration contemporaine en science des matériaux est principalement axée sur les progrès technologiques et industriels dépendent en grande partie de la recherche de nouveaux types de matériaux et d'alliages, à partir du tableau périodique des éléments et sur la base de l'idée qui stipule que la combinaison de deux matériaux dissemblables ne présente pas des propriétés similaires, mais donne lieu à des nouvelles caractéristiques spécifiques à l'alliage.

Récemment, un vif intérêt sur les alliages Heusler a suscité un défi ouvert dû à leurs propriétés exceptionnelles et rentables qui jouent un rôle clé dans la société humaine car ils conditionnent en majeure partie les avancées scientifiques et les innovations technologiques de demain.

Ce chapitre est dédié à la présentation assez détaillée des connaissances fondamentales sur les généralités des alliages Heusler et leurs domaines d'utilisation afin d'atteindre des objectifs importants pour bien comprendre l'importance de ce type de matériau et expliquer les structures cristallines et différencier entre certains matériaux.

I.2. Historique (découvert)

L'histoire de l'une des classes des matériaux appelés « Heusler », découverts par hasard au début du XXe siècle, sont devenus au XXIe siècle des matériaux intéressants pour de nombreuses applications fonctionnelles remarquables, notamment la spintronique et les dispositifs thermoélectriques.

En 1903, L'alliage original de formule Cu_2MnAl a été trouvé par l'ingénieur minier et le chimiste allemand Fritz Heusler comme un composé ferromagnétique [14,15]. Cette révélation a fait sensation dans le monde scientifique et était initialement incompréhensible au regard des connaissances en physique de l'époque malgré le fait qu'aucun des trois éléments constitutifs ne présente ce comportement à l'état pur, c'est la production d'une nouvelle catégorie des matériaux des plus passionnants par traitement thermique et des composants chimiques [16]. Par la suite, Heusler a constaté l'existence d'une série d'alliages Cu_2MnZ ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$) qui

ont été nommés en l'honneur du découvreur. Ce genre d'alliages à base de Cu ouvre de nouvelles voies pour la découverte accélérée de matériaux et leur utilisation dans la spintronique et la supraconductivité [17,18].

En 1934, une étude aux rayons X, menée par Bradley et Roger, a montré que la phase magnétique de ce type d'alliage cristallise en une structure ordonnée à température ambiante [19].

Postérieurement, il a été dénoté en 1963 que le Manganèse pur (Mn) qui tend vers un ordre antiferromagnétique est l'élément principal qui soutient au moment magnétique de spin dans cet alliage [20].

Les alliages Heusler sont toujours activement étudiés en raison de leur large éventail de propriétés chimiques et physiques, dont beaucoup ont été constatées dans les années 1980 après la découverte de la nature demi-métallique des alliages de Heusler [21]. Après une pause médiatique, cette famille de composés est revenue en 1983 sous les feux de la rampe, avec la prédiction théorique des propriétés de l'alliage semi-métallique NiMnSb par Groot et *al.* [22,23], l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à faire l'objet d'objectifs théoriques et expérimentaux.

Peu après, l'observation d'un comportement demi-métallique a commencé à attirer des recherches importantes pour développer et comprendre la nature du comportement semi-conducteur et magnétique combiné, ce qui a donné naissance à de nombreux nouveaux alliages Heusler [24,25].

D'autre part, la grande variété de propriétés et la possibilité d'adapter les propriétés magnétiques aux besoins souhaités ont conduit à plus de 1000 publications [26] sur les alliages Heusler depuis 2015.

I.3. Classification chimique et structurale

Les alliages Heusler ont fait l'objet d'un sujet de recherche remarquable à cause de leur structure électronique unique, qui présente une demi-métallicité, et d'une grande variété de propriétés, mécaniquement ces matériaux deviennent un facteur raisonnable pour leur traitement que pour leur utilisation finale à mesure que la

maturité de ces matériaux augmente et que les applications commerciales se rapprochent [27-33].

De manière surprenante, les propriétés de divers types des Heusler se prévoient en calculant carrément le nombre d'électrons de valence [34]. Par exemple, les matériaux combinés non magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs. D'autre part, les semi-conducteurs SC postent une différente sous-classe majeure avec un chiffre qui dépasse plus de 250 représentants et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs bandes interdites peuvent être facilement ajustées de 0 à 4 eV en variant leur contenu chimique. Ils ont donc bénéficié d'une attention notable en vue que composants potentiels pour les cellules solaires et les applications thermoélectriques [35].

Les Heusler sont des ternaires intermétalliques qui se scindent en deux catégories principales en fonction de leur structure chimique : les demi-Heusler (souvent appelée "Half-Heusler") avec une expression chimique XYZ et une stœchiométrie de type 1:1:1, et les Heusler complet (connus sous le nom "Full-Heusler") avec une expression chimique X_2YZ et une stœchiométrie de type 2:1:1. Globalement, ces composés remarquables et leurs équivalents comprennent une vaste collection qui contient à peu près 3000 composés identifiés qui sont majoritairement des demi-métaux aux propriétés électroniques et magnétiques éventuellement attirantes pour l'électronique de spin, avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres.

Le tableau périodique qui présente les principaux éléments les plus courants des alliages de Heusler avec un nombre énorme des différentes combinaisons possibles qui peuvent former ces matériaux sont illustrés 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		

Figure I.1. Répartition des éléments typiques présents dans les alliages Heusler X_2YZ [36].

I.3.1. Les alliages « Half-Heusler » demi-Heusler

Les composés demi-Heusler constituent une classe impressionnante de matériaux qui présente un énorme potentiel pour différentes applications énergétiques futures de la spintronique et parmi d'autres semi-conducteurs se sont récemment avérés très utiles en tant que matériaux thermoélectriques mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [37]. Il existe aussi les alliages demi Heusler qui sont demi-métaux ferromagnétiques tels que les composés à base de Mn et Sb ($XMnSb$: CoMnSb, NiMnSb, PdMnSb et PtMnSb) connus expérimentalement avec des températures de Curie élevées comprises entre 500 K et 700 K [38]. En principe, les composés demi-Heusler sont fabriqués à partir d'éléments peu coûteux, légers et respectueux de l'environnement et ils sont résistants aux températures élevées et ont des facteurs de puissance intrinsèquement élevés [39].

Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler) qui ont pour composition chimique XYZ peuvent être formés de deux parties : une partie appelée covalente et l'autre ionique. Dans cette classe, le premier atome X et le second atome Y ont un comportement cationique distinct, tandis que le dernier atome Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [40].

A l'aide d'une technique aléatoire ou alphabétique, la nomenclature des demi-Heusler peut être identifiée convenant de trier les trois contenus X, Y et Z selon leur électronégativité et leur électropositivité, et pas directement d'une manière aléatoire pour un bon choix atomique qui mène à des très bons résultats.

L'élément qui se trouve au début de la formule possède une électropositivité supérieure, ce qui lui permet de perdre facilement ses électrons pour créer des ions positifs ou cations. Cet élément est originaire d'un groupe principal, d'un métal de transition, ou d'un élément de terres rares, alors qu'à la fin de la formule est placé l'élément le plus électronégatif qui est capable de capter les doublets d'électrons partagés lors de la constitution d'une liaison chimique avec un autre atome, c'est un élément du groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple : LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [41-43].

I.3.2. Les alliages Heusler binaires

Les Heusler sont parfois étendus à des structures binaires qui sont dues à des variations structurales et à des substitutions chimiques même si la structure semble s'éloigner de la structure classique des alliages Heusler, elles constituent une partie importante de la recherche en raison de leurs excellentes propriétés et des perspectives qu'elles ouvrent pour l'industrie des semi-conducteurs. Les Heusler binaires ont la composition chimique de X_2Z , par exemple Fe_2Z ($Z = In, Sn, Sb$ et As) [44], d'un groupe spatial $Fm-3m$ (N°225) et d'une structure cubique à faces centrées (CFC). D'une autre part, les alliages Heusler binaires de formule XZ résultent de l'élimination des atomes Y des demi-Heusler ternaires XYZ . Et l'autre type XZ_2 résulte en remplaçant les atomes Y des demi-Heusler ternaires XYZ par les mêmes atomes Z.

I.3.3. Les alliages Heusler:

I.3.3.1. Les alliages ternaires

Les alliages Heusler de cette famille sont fréquemment connus sous le nom full-Heusler avec la formule chimique X_2YZ qui sont une classe de composés ternaires intermétalliques, présentent une large gamme de phénomènes physiques avec des applications potentielles dans différents domaines.

Les atomes X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Dans des rares cas, l'élément Y peut être un élément des terres rares, ou un métal alcalino-terreux. Même si ces sous-classes sont basées sur les alliages Heusler complets, elles présentent des compositions et des structures cristallines différentes, qui confèrent à ces matériaux des propriétés uniques.

Généralement, l'atome doublé X se situe au début de la formule, et l'atome Z du groupe III, IV ou V à la fin, comme par exemple le Co_2MnSi , Fe_2VAl [45,46]. On peut trouver des exceptions où l'ordre de classement suit l'échelle de l'électronégativité, soit par exemple l'élément LiCu_2Sb [47].

I.3.3.2. Les alliages quaternaires

Dans la structure Heusler complète X_2YZ , chaque site du sous-réseau est occupé par un élément différent c'est-à-dire que l'un des éléments X est remplacé par un autre élément de métal de transition X' . L'alliage de Heusler formé est un quaternaire dont la formule chimique est $\text{XX}'\text{YZ}$ (groupe d'espace n°216, F-43m) représente le prototype LiMgPdSn [48]. Suivant cette optique, les deux divers éléments X et X' sont situés en positions 4a et 4d, respectivement, Y est situé en position 4b et Z en position 4c.

I.3.4. Structure cristalline

On peut classer les alliages Heusler dans les diverses catégories, en tenant compte de la nature des atomes qui les composent :

La première consiste aux alliages XYZ appelé demi-Heusler, cette catégorie de matériaux commandé avec la stœchiométrie 1:1:1 cristallise dans une structure cubique à faces centrées non centrosymétrique notée C1_b de groupe spatial F-43m (n°216) et connue sous le prototype MgAgAs [49].

En général, cette structure peut être dérivée d'une combinaison de la structure tétraédrique de type zinc blende et la structure de type rock salt (NaCl) et avoir en considération, les huit électrons de valence qui sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les vides octaédriques dans le réseau de type ZnS . Ce fait entraîne automatiquement la formation d'un sous-réseau de type

"rocksalt" caractérisé par une interaction de liaison ionique. La relation entre ces différents réseaux cristallins est illustrée dans la figure I.2.

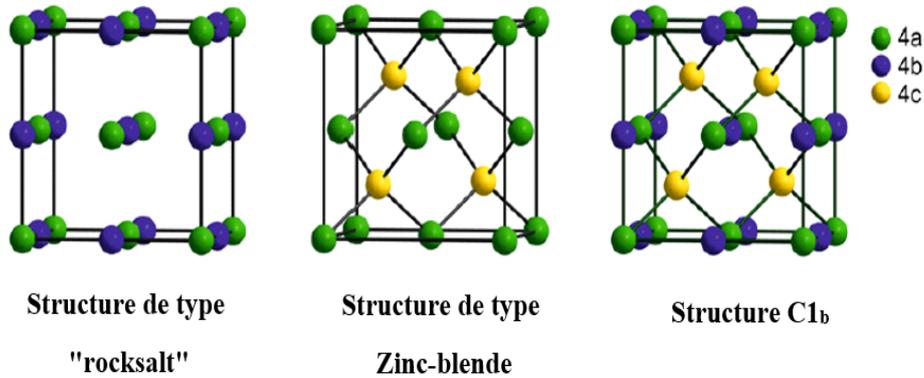


Figure I.2. Les matériaux de type demi-Heusler par combinaison d'un réseau de type "rocksalt" et un réseau de type "zinc-blende".

Les positions de Wyckoff pour les éléments sont les suivantes : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Il existe également une quatrième position (3/4, 3/4, 3/4) dans la phase de demi-Heusler qui est inoccupée comme le montre la figure I.3.

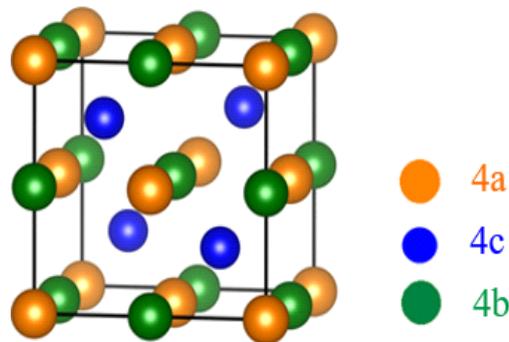


Figure I.3. Structure cristalline des alliages demi-Heuslers.

A ce modèle de structure (C1_b), on peut associer trois arrangements atomiques non-équivalents présentés dans le tableau I.1. :

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

Tableau I.1. Les différentes positions atomiques possibles dans les trois arrangements.

Le composé MgCuSb est un exemple d'arrangement atomique normal que l'on retrouve dans la plupart des composés demi-Heusler. L'élément le plus électronégatif Sb et l'élément le plus électropositif Mg forment une sous-structure de type NaCl, le sous-réseau de type ZnS est créé par l'élément d'électronégativité intermédiaire Cu et l'élément le plus électronégatif Sb. La préférence pour l'un ou l'autre de ces arrangements atomiques dépend d'une part de la différence de taille entre les atomes impliqués, et d'autre part du type d'interaction interatomique [50,51]. Le tableau I.2 récapitule les principaux types de désordre atomique qui peuvent être constatés pour la structure $C1_b$ demi-Heusler [52], ainsi que les différentes notations selon la base de données pour les structures "Struktur-berichte" (SB). Les groupes d'espace sont présentés pour toutes les structures de ces alliages Heusler (figure I.4).

Occupation des sites	Formule chimique	Structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a,4b,4c	XYZ	LiAlSi (MgAgAs)	$C1_b$	cF16	F-43m (N°.216)
4a=4b,4c	XZ_2	CaF ₂	C1	cF12	Fm-3m (N°.225)
4a,4b,4c=4d	X_2YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m (N°.225)
4a=4b,4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°.221)
4a=4c,4b=4d	YZ	BiF ₃	B32a	cF16	Fd-3m (N°.227)
4a=4b=4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°.229)

Tableau I.2. Les différentes structures des composés demi-Heusler $C1_b$.

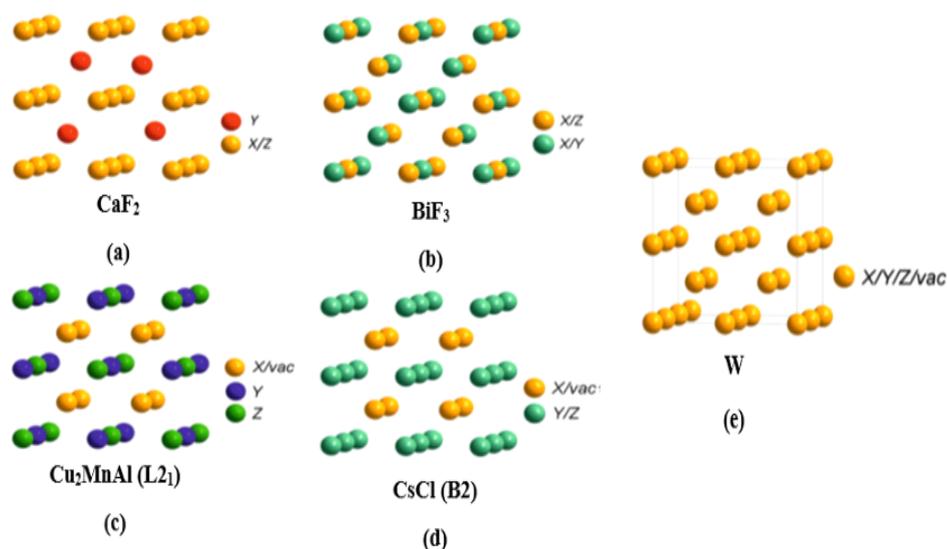


Figure I.4. Synthèse des principaux types de désordre apparaissant dans la structure demi-Heusler : (a) désordre de type CaF₂, (b) désordre de type BiF₃, (c) désordre de type Cu₂MnAl, (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.

Il convient de noter que seulement dans le cas (a) un site de réseau vacant est conservé, contrairement aux cas (c) et (e) où les quatre réseaux sont partiellement occupés. La seconde tend à la famille des alliages Heusler complets qui constituent une sorte de composés intermétalliques à plusieurs composants, aux structures simples et aux propriétés uniques et ont pour formule générale X_2YZ et adoptent des structures $L2_1$ ordonnées.

Les alliages Heusler de structure $L2_1$ ont quatre réseaux imbriqués de cubes à faces centrées (cfc), y compris quatre coordonnées de Wyckoff indépendantes le long du corps de l'alliage. Ce résultat de quatre sous-réseaux interpénétrés à faces centrées est de type Cu_2MnAl [53] avec un groupe d'espace $Fm-3m$ N°225. Comme pour les matériaux demi-Heusler, cette structure consiste en quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux sont également occupés par X. Un réseau de type Rock-Salt est formé par l'élément le moins électropositif et l'élément le plus électropositif (Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés en octaèdre.

Par ailleurs, tous les sites tétraédriques sont remplis par X tel que les atomes X occupent les sites A et C et les atomes Y se trouvent sur les sites B et les atomes Z sur les sites D [54]. De ce fait, les sites A, B, C et D correspondent aux positions $(0,0,0)$, $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/2,1/2,1/2)$ et $(3/4,3/4,3/4)$ à l'intérieur de la cellule CFC, indiquées dans la Figure I.5.

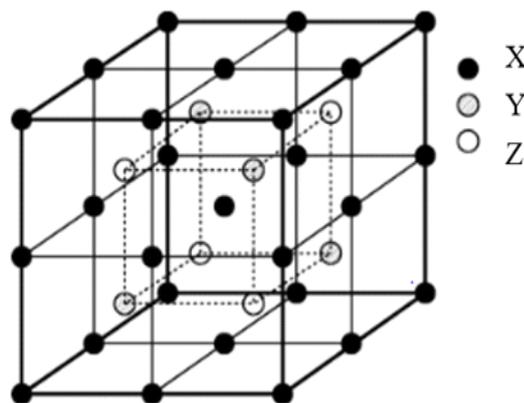


Figure I.5. Structure cristalline des alliages Heusler.

Cette construction peut également être considérée comme un sous-réseau de type mélange de zinc constitué d'un X et d'un Z, le second X occupe les trous tétraédriques restants tandis que Y est situé dans les sites octaédriques. Ces relations

sont illustrées à la figure I.6. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure de type CsCl [55].

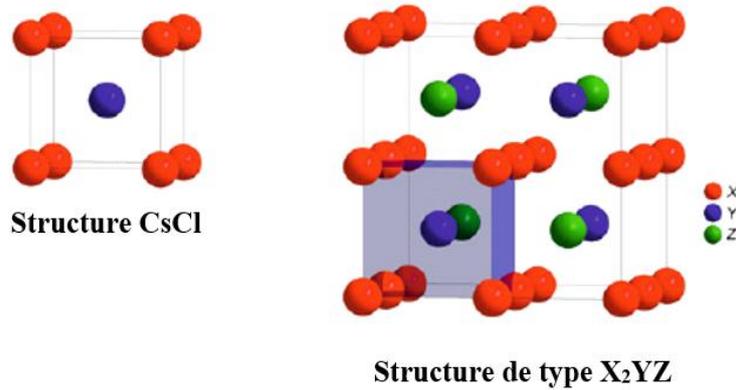


Figure I.6. La structure Heusler qui est décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par comparaison avec la cellule standard afin de rendre visible la superstructure du CsCl.

La structure cristalline du demi-Heusler diffère de celle d'alliage Heusler complet, mais il s'agit toujours d'une structure cubique. La figure I.7 montre la différence structurale entre les Heusler complet et les demi-Heusler. Lorsque la moitié de l'élément X (en gris) est absente, les positions des éléments Y et Z peuvent être interverties s'ils sont entièrement réalisés. Il en résulterait une structure inverse qui serait toujours assimilée au même demi-Heusler. Cependant, si on remplace l'un des éléments Y ou Z par l'élément X, on aura un matériau totalement différent. La cause du changement de matériau est le fait que l'élément X à coordination tétraédrique est modifié. Dans le premier contexte d'échange de Y et Z, la coordination tétraédrique de l'élément X est conservée. Par conséquent, la composition XYZ pourrait prendre trois structures différentes en fonction de l'élément à coordination tétraédrique [56-58].

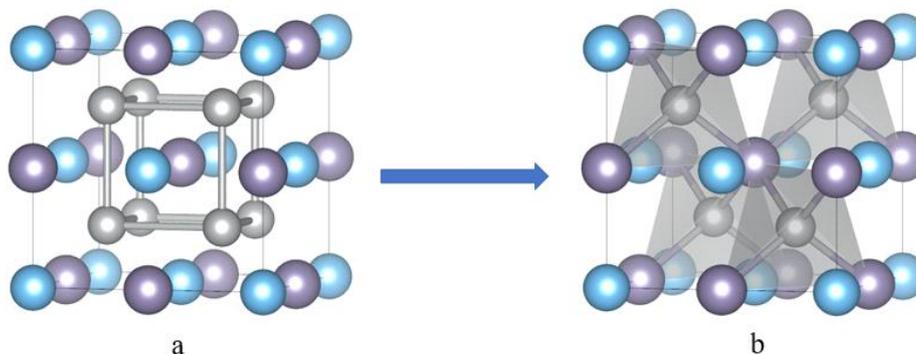


Figure I.7. Distinction de structure cristalline entre l'alliage Heusler complet (a) et l'alliage demi-Heusler (b).

Dans la structure cristalline des Heusler inversés, les atomes de métaux de transition se trouvent dans les sites tétraédriques, alors que les éléments du groupe principal se trouvent dans les sites octaédriques. Ce type cristallise également dans un réseau cubique à faces centrées, mais leur groupe spatial $F-43m$ (N°216) de prototype Hg_2CuTi diffère de celui des composés Heusler complets [59]. La comparaison entre les deux structures Heusler inversé Ti_2MnAl et l'Heusler complet Cu_2MnAl est présentée dans la figure I.8.

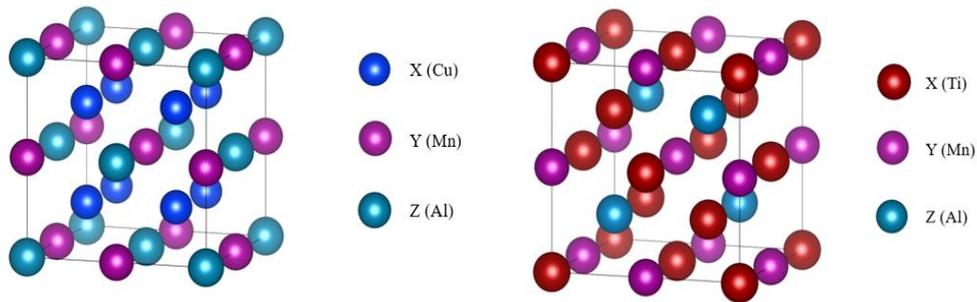


Figure I.8. Réseau cubique à faces centrées Cu_2MnAl d'alliage Heusler régulière et d'alliage Heusler inverse Ti_2MnAl .

D'une autre manière, la structure Heusler inverse est observée si le chiffre atomique de Y est supérieur à celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), cependant il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes. La plupart du temps, elle est surveillée pour les matériaux à base de Mn_2 à condition ($Z(Y) > Z(Mn)$) comme indique la figure I.9.

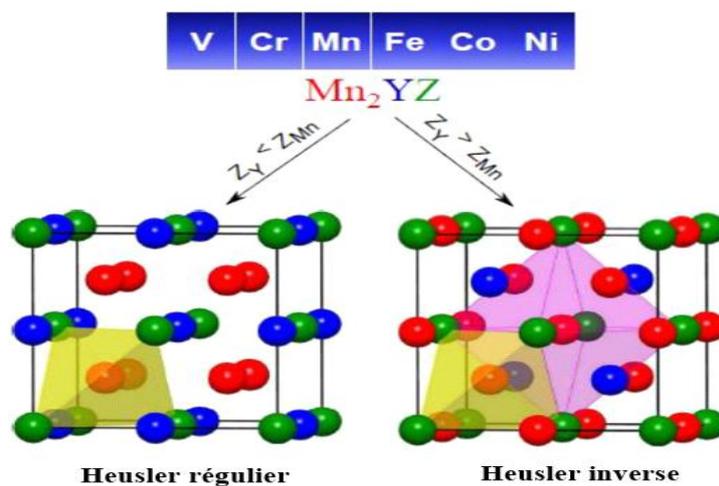


Figure I.9. Représentation de la Structure inverse et régulière des composés Heusler à base de Mn_2 .

La cellule unitaire cubique est allongée le long de l'axe c dans le cas des composés Mn_2YZ [60]. Par voie de conséquence, à l'instar de la structure cubique de

Heusler, deux types de structure distincts sont réputés pour la cellule tétragonale (figure I.10). Cette dernière montre une cellule tétragonale régulière inspirée de la structure Cu_2MnAl (Heusler complet) et une cellule tétragonale inverse dérivée de la structure CuHg_2Ti (Heusler inverse).

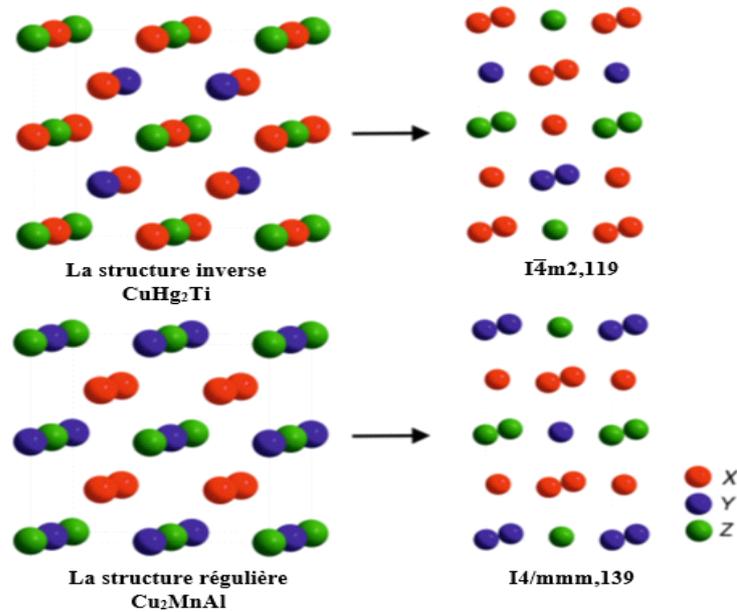


Figure I.10. La comparaison des structures Heusler régulières et inverses et des cellules unitaires tétragonales déformées correspondantes.

Dans la structure tétragonale inverse $I-4m2$ (n°119), deux atomes de Mn occupent deux sites de réseau différents, l'un ayant une structure tétragonale et l'autre une coordination octaédrique. Le premier atome de Mn est en position $2b$ $(0, 0, 1/2)$, tandis que le deuxième atome de Mn est situé à la position $4d$ $(0, 1/2, 1/4)$. Enfin, l'atome Z occupe la position $2a$ $(0, 0, 0)$.

D'autre part, la symétrie de la structure tétragonale régulière est de $I4/mmm$ (groupe d'espace n°139). Dans cette structure, les atomes X occupent la position $4d$ $(0, 1/2, 1/4)$, les atomes Y et Z sont situés à $2b$ $(0, 0, 1/2)$ et $2a$ $(0, 0, 0)$, respectivement.

Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ est échangé par un métal de transition différent X', un composé quaternaire avec la composition $\text{XX}'\text{YZ}$ peut être indiqué comme Heusler quaternaire, où X' et Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments du groupe principal. $\text{XX}'\text{YZ}$ se cristallise dans l'une des trois configurations suivantes en prenant comme exemple : CoYCrZ ($Z = \text{Si}$ or Ge) (Figure I.11) [61] :

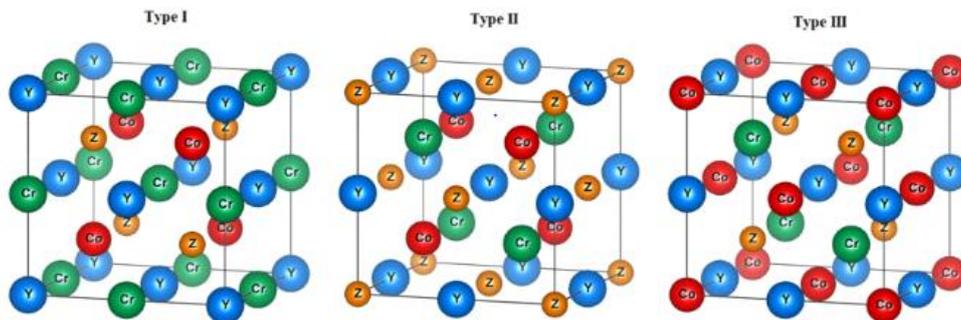


Figure I.11. Structure cristalline des alliages Heusler quaternaires CoYCrZ ($Z = \text{Si}$ ou Ge) pour différentes configurations atomiques de type I, II et III.

Ces derniers sont des composés intermétalliques avec la stœchiométrie $1 : 1 : 1 : 1$ où 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 $4c$. Le tableau I.3 regroupe les différentes positions atomiques des alliages Heusler quaternaires.

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

Tableau I.3. Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $\text{XX}'\text{YZ}$.

L'ordre chimique est également connu en théorie pour jouer un rôle essentiel dans la préservation de la demi-métallicité, qui persiste dans certains de ces composés. Dans de rares cas, les composés Heusler complets cristallisent dans une structure hexagonale D_{019} similaire à celle de Mn_3Z ($P6_3/mmc$, groupe d'espace n° 194) [62] et montré dans la figure I.12. Par exemple : Les composés Heusler de type Mn_3Z ($Z = \text{Ga}$, Sn et Ge) peuvent présenter des propriétés magnétiques différentes et la phase hexagonale est connue depuis plusieurs dizaines d'années. Ici, les atomes de Mn ont un couplage triangulaire antiferromagnétique (AFM) avec un faible moment magnétique [63-70].

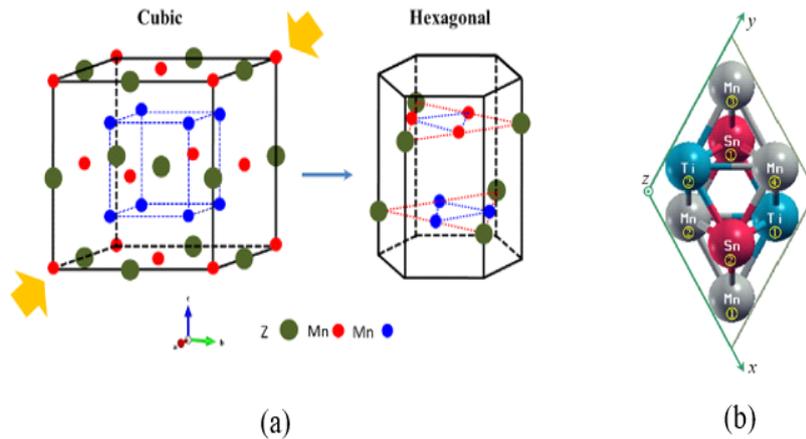


Figure I.12.(a) Relation de structure cristalline pour les deux phases (cubiques-hexagonales), (b) arrangement atomique dans la structure de type Ni₃Sn (D₀₁₉ modifiée) avec (X=Mn, Y=Ti et Z=Sn).

I.4. Les nouveaux alliages d'Heusler d^0

Le domaine de la spintronique a suscité un potentiel remarquable et une grande attention dans les applications nano-technologiques et magnétiques au cours des dernières années de la part des chercheurs [71-74]. Pour cela des études théoriques et expérimentales de grands efforts ont été fournis pour trouver des matériaux présentant une polarisation de spin à 100 % sans atomes de métaux de transition ($3d$ -MT) ou de terres rares qui pourraient être utilisés dans des dispositifs de spintronique. Cette nouvelle classe de matériaux est généralement appelée matériaux d^0 .

Les d^0 peuvent être formés par les métaux alcalino-terreux qui sont des éléments de la deuxième colonne du tableau périodique présentant des propriétés particulières (Figure I.13). La théorie a confirmé l'existence de certains matériaux demi-métalliques d^0 (HM), tels que les carbures alcalino-terreux, les nano-rubans de graphène et les nitrures à structure Rock-salt et zinc-blende, l'aspect magnétique de ce type de matériaux d^0 (HM) tient à des états p sans aucune contribution des états d partiellement remplies [75,76].

Cette série d'alliage Heusler d^0 est formé uniquement par des éléments qui sont intrinsèquement non-magnétiques avec des orbitales de type p pour les deux familles Heusler (demi-Heusler «XYZ» [77] et Heusler complet «X₂YZ» [78]) et en plus la troisième famille des Heusler quaternaires «XX'YZ» de forte polarisation de spin [79].

Métaux alcalins										Gaz rares											
H	Métaux alcalino-terreux										Halogènes										He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
										Métaux nobles											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og				
		Lanthanides																			
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
		Actinides																			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Figure I.13. Les éléments du tableau périodique considérés dans les matériaux d^0 .

Plusieurs investigations sur l'état fondamental du ferromagnétisme demi-métallique des composés demi-Heusler ont été réalisées afin de montrer cette propriété physique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec des larges gaps : XKCa (X=Ge et Sn) (Figure I.14) [80].

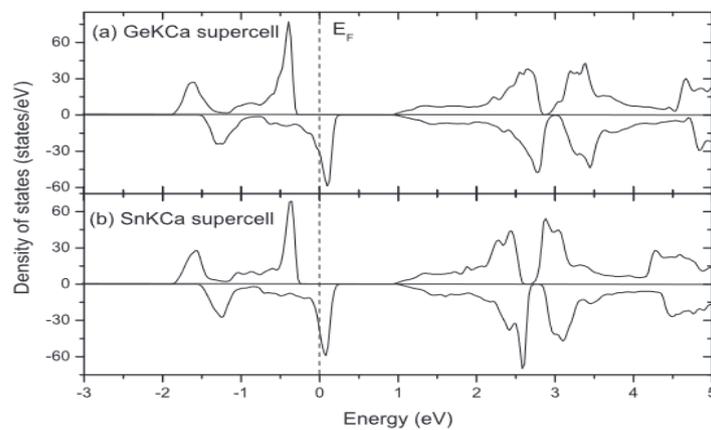


Figure I.14. Densité totale d'états projetée pour les supercellules relaxées $1 \times 1 \times 2$ de GeKCa et SnKCa avec un léger décalage atomique [80].

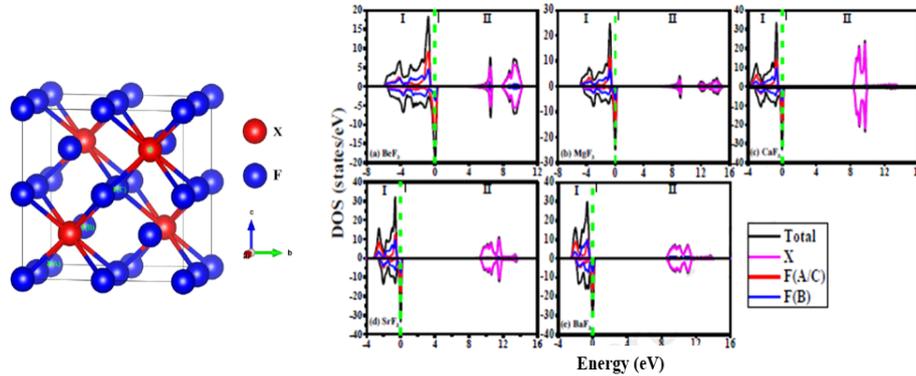


Figure I.15. La densité d'états (DOS) totale et atomique polarisée en spin des alliages binaires de Heusler XF_3 ($X = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba) avec une structure DO_3 . Le niveau de Fermi est fixé à l'énergie zéro et indiqué par des lignes verticales en pointillés [81].

D'autres résultats sur l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des alliages Heusler binaires d^0 de formule chimique XF_3 ($X = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba) (Figure I.15) [81] ont montré que les cinq alliages ont des moments magnétiques entiers par unité de formule $1 \mu_B/\text{f.u.}$ et les états les plus stables sont tous des états ferromagnétiques demi-métalliques (HM-FM).

Considérant les avantages de l'alliage Heusler demi-métallique, l'alliage de Heusler d^0 est devenu un point chaud dans ce domaine pour cela un grand nombre d'alliages Heusler ont été étudiés théoriquement par Rozale et *al.* [82] qui ont prédit le caractère demi-métallique des composés KCaC_2 , KCaN_2 et KCaO_2 dans la structure de Heusler complète Cu_2MnAl et RbSrN_2 par des calculs de premiers-principes.

Ces derniers temps, les chercheurs ont accordé plus volontiers leur attention à l'alliage Heusler à base de Cs et ont trouvé qu'il s'agissait d'un sujet d'étude intéressant. Les calculs de premier principe prévoient que les alliages de Heusler XC_2Ba ($X = \text{C}, \text{Si}$ et Ge), XRbCs ($X = \text{N}, \text{P}$ et As) et RbSrC affichent un caractère demi-métallique [83-85], en plus l'alliage de Heusler complet CsMgS_2 et CsAX_2 ($A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba ; $X = \text{N}$ et O) sont aussi théoriquement prévus pour être des matériaux demi-métalliques [86, 87]. En outre, L'alliage LiCsN_2 est confirmé comme étant un nouveau matériau demi-métallique d^0 avec un écart demi-métallique énorme et une large bande interdite serait très utile dans le domaine de la spintronique, en particulier comme source d'électrons polarisés en spin (Figure I.16) [88].

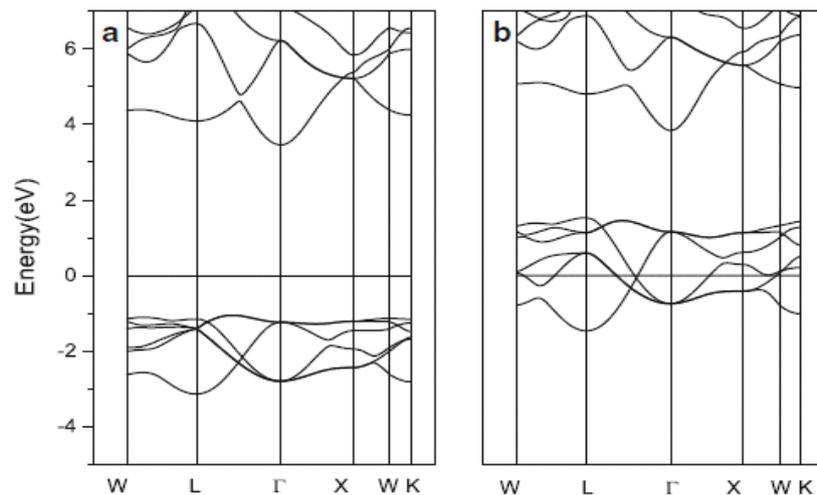


Figure I.16. Modèles de structure de bande du composé LiCsN₂ au paramètre de réseau d'équilibre. (a) État de spin minoritaire et (b) État de spin majoritaire [88].

Une autre nouvelle classe de composés d^0 magnétiques sans métaux de transition ni terres rares avec une structure Heusler complète a été étudiée N₂BaX (X = Rb, Cs, Ca et Sr) avec le code (FP-LAPW). Ces systèmes présentent des gaps HM importantes de 1,56, 2,33, 2,39 et 1,59 eV et leurs demi-métallicités peuvent être conservées et les résultats de calcul indiquent que ces alliages sont faciles à fabriquer expérimentalement et que leurs processus de formation sont exothermiques [89].

Plus fraîchement, à l'aide des calculs des premiers-principes, la demi-métallicité a été annoncée dans plusieurs types d'alliages quaternaires d^0 à base des éléments de la famille du groupe VII par exemple la série des alliages : Heusler KCaCF, KCaCCl, KCaCBr et KCaCI [90] de structure cristalline LiMgPdSn de groupe d'espace (N°216 ; F-43m), la catégorie des matériaux NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO [91] dans les trois phases (α , β et γ) qui sont des demi-métaux avec des possibilités d'applications dans les dispositifs spintroniques.

I.5. La spintronique et ses applications

Dans le magnétisme, des objets physiques exercent des forces d'attractions ou de répulsions sur d'autres matériaux, les sources externes de champ magnétique sont d'origine du spin des particules ou par le déplacement d'ensemble de charges électriques. Le couplage entre les spins et la structure du cristal détermine le type du magnétisme dans différents ordres de la matière (ferromagnétisme, ferrimagnétisme, antiferromagnétisme) [92].

L'électronique traditionnelle repose essentiellement sur l'utilisation de charges électriques pour contrôler le courant, qui est fourni par des charges négatives appelées électrons et des charges positives appelées trous, contrairement à la spintronique qui présente un nouveau domaine scientifique et technologique en plein essor, qui porte sur les relations responsables des caractéristiques spécifiques des interactions de spin dans les métaux et l'utilisation des matériaux magnétiques très prometteurs, les semi-conducteurs dopés avec des éléments de transition ou des terres rares et les hétérostructures qui garantissent les propriétés uniques de ces matériaux, ainsi des applications significatives dans le domaine du stockage des données et des informations de manière beaucoup plus compacte (ex : GMR et TMR) [93].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu général sur les alliages Heusler et plus spécifiquement les alliages full-Heusler et les nouveaux types d^0 suivi par une synthèse de travaux remarquables effectués jusqu'à présent sur cette classe de matériaux. Quand on pense à la spintronique, on souligne l'importance des alliages de Heusler qui constituent une science essentielle dans le domaine du stockage de l'information et qui sont actuellement développés dans un large éventail d'applications (disques durs, MRAM, composants de radiofréquence ...).

D'un autre côté, ce chapitre vise à rappeler les différentes notions des phénomènes magnétiques et à présenter les bases nécessaires pour la compréhension des mécanismes physiques de l'électronique de spin qui représente un sujet d'innovation constante et son potentiel de développement est très considérable aux alliages de Heusler.

Chapitre II

État de l'art

II.1- Introduction:

À l'aube du XX^e siècle, l'ingénieur des mines (et même chimiste) allemand Friedrich Heusler a découvert, comment en fabriquer à partir des éléments qui ne sont pas magnétiques un alliage ferromagnétique, c'est une découverte extraordinaire à cette époque [94].

La première phase de Heusler est le prototype Cu_2MnAl . À l'honneur de Heusler, tous les composés intermétalliques avec la formule chimique X_2YZ sont appelés alliages de Heusler.

Depuis cette époque, un grand nombre d'alliages Heusler ont été étudiés théoriquement par des codes de simulation basé sur la DFT [95-101], et même une grande partie a été synthétisée expérimentalement [102-109].

Dans ce chapitre, on présente une brève description sur quelques alliages Heusler de forme X_2YZ qui sont étudiés théoriquement [94].

II.2- Structures Heusler X_2YZ régulières:

Dans cette partie, on cite quelque résultats obtenus par certaines études théoriques (calcul *ab-initio*), basées sur la DTF. Les tableaux II.1, II.2, II.3, II.4, II.5 et II.6 présentent les résultats de calculs obtenus pour les énergies de formation E_F en (kJ/mol), les paramètres de maille en (Å), et le moment magnétique total de chaque composé en (μ_B) pour quelque alliages Heusler régulières à base de Fe, Co, Ni, Ru, Rh et Pd.

Composé	Energie de formation E_F (kJ/mol)	Paramètre de maille a (Å)	Moment magnétique M (μ_B)
Fe ₂ ScAl	-89,4	6,006	1,91
Fe ₂ TiAl	-182,5	5,817	0,94
Fe ₂ VAl	-170,1	5,692	0
Fe ₂ CrAl	-69,4	5,657	1
Fe ₂ MnAl	-77,8	5,669	2,01
Fe ₂ FeAl	-79,2	5,736	5,94
Fe ₂ CoAl	-59,9	5,729	5,66
Fe ₂ NiAl	-40	5,734	4,37
Fe ₂ CuAl	-3,4	5,779	3,84
Fe ₂ ZnAl	-22	5,797	2,63
Fe ₂ ScGa	-65,8	6	1,9
Fe ₂ TiGa	-146,7	5,823	0,9
Fe ₂ VGa	-120,4	5,707	0
Fe ₂ CrGa	-17,1	5,682	1,02
Fe ₂ MnGa	-33,6	5,693	2,04
Fe ₂ FeGa	-40,1	5,753	6,09
Fe ₂ CoGa	-19,2	5,758	5,95
Fe ₂ NiGa	-9,9	5,761	4,65
Fe ₂ CuGa	21,6	5,813	4,3
Fe ₂ ZnGa	11,2	5,817	2,84
Fe ₂ ScGe	-107,4	5,941	0,91
Fe ₂ TiGe	-189,2	5,785	0
Fe ₂ VGe	-92,5	5,719	0,84
Fe ₂ CrGe	-6,6	5,7	2,01
Fe ₂ MnGe	-39,8	5,696	3
Fe ₂ FeGe	-39,4	5,724	5,42
Fe ₂ CoGe	-4,1	5,731	5,25
Fe ₂ NiGe	-10,4	5,728	3,92
Fe ₂ CuGe	32,8	5,781	3,63
Fe ₂ ZnGe	22,5	5,771	1,39
Fe ₂ ScIn	14,5	6,348	3,58
Fe ₂ TiIn	-19,8	6,073	0,91
Fe ₂ VIn	40	5,96	0
Fe ₂ CrIn	142,2	6,081	1,26
Fe ₂ MnIn	109,6	6,083	7,19
Fe ₂ FeIn	77,3	6,048	6,99
Fe ₂ CoIn	97,7	6,038	6,46
Fe ₂ NiIn	101,5	6,047	5,23
Fe ₂ CuIn	119,7	6,098	4,77
Fe ₂ ZnIn	99,4	6,154	4,4

Tableaux II.1: Les alliages Heusler à base de fer (Fe).

Composé	Energie de formation E_F (kJ/mol)	Paramètre de maille a (Å)	Moment magnétique M (μ_B)
Co ₂ ScAl	-209,9	5,957	0
Co ₂ TiAl	-238,9	5,822	0,96
Co ₂ VAl	-159,7	5,742	2,01
Co ₂ CrAl	-89,1	5,701	2,99
Co ₂ MnAl	-138,2	5,694	4,01
Co ₂ FeAl	-137	5,698	4,96
Co ₂ CoAl	-85,5	5,672	3,99
Co ₂ NiAl	-86,8	5,662	2,45
Co ₂ CuAl	-55,2	5,691	1,22
Co ₂ ZnAl	-116,8	5,729	0
Co ₂ ScGa	-181,1	5,954	0
Co ₂ TiGa	-201	5,827	0,99
Co ₂ VGa	-114,5	5,754	2,02
Co ₂ CrGa	-39,5	5,718	3,02
Co ₂ MnGa	-88,7	5,716	4,09
Co ₂ FeGa	-87,2	5,719	5,01
Co ₂ CoGa	-35,6	5,695	4,06
Co ₂ NiGa	-43,2	5,686	2,58
Co ₂ CuGa	-12,3	5,71	1,19
Co ₂ ZnGa	-70,6	5,749	0
Co ₂ ScGe	-186,6	5,953	1,02
Co ₂ TiGe	-188,5	5,842	1,99
Co ₂ VGe	-81,3	5,766	2,82
Co ₂ CrGe	-35,2	5,74	4
Co ₂ MnGe	-88,7	5,738	5
Co ₂ FeGe	-55,2	5,739	5,48
Co ₂ CoGe	-16,2	5,696	3,91
Co ₂ NiGe	-33,3	5,686	2,38
Co ₂ CuGe	-23,5	5,693	0
Co ₂ ZnGe	-50,4	5,751	0,23
Co ₂ ScIn	-99,8	6,203	0
Co ₂ TiIn	-91,5	6,074	1,04
Co ₂ VIn	9,7	6,003	2,03
Co ₂ CrIn	84,4	5,973	3,13
Co ₂ MnIn	29,7	5,986	4,54
Co ₂ FeIn	29,5	5,978	5,1
Co ₂ CoIn	82,3	5,959	4,23
Co ₂ NiIn	69,8	5,95	2,81
Co ₂ CuIn	94,3	5,974	1,28
Co ₂ ZnIn	29,9	6,011	0

Tableaux II.2: Les alliages Heusler à base de cobalt (Co).

Composé	Energie de formation E_F (kJ/mol)	Paramètre de maille a (Å)	Moment magnétique M (μ_B)
Ni ₂ ScAl	-253,7	6,051	0
Ni ₂ TiAl	-241,7	5,892	0
Ni ₂ VAl	-150,4	5,793	0
Ni ₂ CrAl	-101,9	5,795	3,28
Ni ₂ MnAl	-155,9	5,792	4,05
Ni ₂ FeAl	-126,9	5,743	3,22
Ni ₂ CoAl	-102,9	5,693	1,64
Ni ₂ NiAl	-152,2	5,674	0
Ni ₂ CuAl	-146,7	5,72	0
Ni ₂ ZnAl	-178,7	5,788	0
Ni ₂ ScGa	-230,5	6,041	0
Ni ₂ TiGa	-209,7	5,889	0
Ni ₂ VGa	-110,6	5,799	0
Ni ₂ CrGa	-56,7	5,806	3,23
Ni ₂ MnGa	-112,1	5,805	4,05
Ni ₂ FeGa	-82,1	5,76	3,27
Ni ₂ CoGa	-54	5,71	1,69
Ni ₂ NiGa	-103,7	5,694	0
Ni ₂ CuGa	-102	5,739	0
Ni ₂ ZnGa	-132,6	5,808	0
Ni ₂ ScGe	-227,8	6,026	0
Ni ₂ TiGe	-193,1	5,888	0
Ni ₂ VGe	-76,5	5,804	0
Ni ₂ CrGe	-33,1	5,817	3,14
Ni ₂ MnGe	-84,6	5,813	3,9
Ni ₂ FeGe	-50,3	5,77	3,23
Ni ₂ CoGe	-29,4	5,711	1,46
Ni ₂ NiGe	-82,3	5,699	0
Ni ₂ CuGe	-74,4	5,75	0
Ni ₂ ZnGe	-89,4	5,827	0
Ni ₂ ScIn	-180,3	6,278	0
Ni ₂ TiIn	-131,2	6,127	0
Ni ₂ VIn	-18,1	6,039	0
Ni ₂ CrIn	21,9	6,073	3,62
Ni ₂ MnIn	-35,9	6,065	4,21
Ni ₂ FeIn	2,6	6,014	3,36
Ni ₂ CoIn	35	5,963	1,81
Ni ₂ NiIn	-17,5	5,946	0
Ni ₂ CuIn	-24,9	5,997	0
Ni ₂ ZnIn	-62,5	6,068	0

Tableaux II.3: Les alliages Heusler à base de nickel (Ni).

Composé	Energie de formation E_F (kJ/mol)	Paramètre de maille a (Å)	Moment magnétique M (μ_B)
Ru ₂ ScAl	-233,5	6,212	0
Ru ₂ TiAl	-294,5	6,087	0
Ru ₂ VAl	-242,8	5,997	0
Ru ₂ CrAl	-133	5,971	1,06
Ru ₂ MnAl	-152,8	5,977	2,11
Ru ₂ FeAl	-115,5	5,976	3,08
Ru ₂ CoAl	-58,6	5,946	1,92
Ru ₂ NiAl	-71,9	5,941	0
Ru ₂ CuAl	-34,8	5,983	0
Ru ₂ ZnAl	-97	6,038	0
Ru ₂ ScGa	-183,7	6,225	0
Ru ₂ TiGa	-241,6	6,1	0
Ru ₂ VGa	-180,2	6,015	0
Ru ₂ CrGa	-73,5	5,994	1,14
Ru ₂ MnGa	-99,4	5,996	2,15
Ru ₂ FeGa	-57,9	5,996	3,14
Ru ₂ CoGa	-5,2	5,94	0
Ru ₂ NiGa	-22,4	5,955	0
Ru ₂ CuGa	17,7	6,001	0
Ru ₂ ZnGa	-41,3	6,056	0
Ru ₂ ScGe	-217,2	6,206	0
Ru ₂ TiGe	-268,2	6,085	0
Ru ₂ VGe	-134	6,031	1,01
Ru ₂ CrGe	-75,3	6,017	2,03
Ru ₂ MnGe	-95	6,013	3,04
Ru ₂ FeGe	-53,5	6,012	3,99
Ru ₂ CoGe	-8	5,964	1,96
Ru ₂ NiGe	-30,1	5,956	0
Ru ₂ CuGe	1,8	5,997	0
Ru ₂ ZnGe	-50,4	6,05	0
Ru ₂ ScIn	-110	6,441	0
Ru ₂ TiIn	-132,6	6,312	0
Ru ₂ VIn	-46,8	6,23	0
Ru ₂ CrIn	60,6	6,22	1,25
Ru ₂ MnIn	28,9	6,229	2,23
Ru ₂ FeIn	68,5	6,225	3,3
Ru ₂ CoIn	134,3	6,165	0
Ru ₂ NiIn	109,6	6,185	0
Ru ₂ CuIn	125,5	6,244	2,02
Ru ₂ ZnIn	54	6,287	1,23

Tableaux II.4: Les alliages Heusler à base de ruthénium (Ru).

Composé	Energie de formation E_F (kJ/mol)	Paramètre de maille a (Å)	Moment magnétique M (μ_B)
Rh ₂ ScAl	-436,5	6,219	0
Rh ₂ TiAl	-383,1	6,116	0
Rh ₂ VAl	-250,5	6,056	1,66
Rh ₂ CrAl	-206,1	6,044	3,01
Rh ₂ MnAl	-265,4	6,041	4,1
Rh ₂ FeAl	-231,4	6,016	4,25
Rh ₂ CoAl	-181,1	5,979	3,02
Rh ₂ NiAl	-195,7	5,967	1,75
Rh ₂ CuAl	-209,6	5,986	0
Rh ₂ ZnAl	-308,7	6,026	0
Rh ₂ ScGa	-392,8	6,225	0
Rh ₂ TiGa	-331,6	6,126	0
Rh ₂ VGa	-194,2	6,071	1,68
Rh ₂ CrGa	-151,9	6,061	3,03
Rh ₂ MnGa	-208,2	6,06	4,14
Rh ₂ FeGa	-170,5	6,036	4,21
Rh ₂ CoGa	-121,1	5,998	3
Rh ₂ NiGa	-139,3	5,985	1,79
Rh ₂ CuGa	-151,7	6,007	0
Rh ₂ ZnGa	-245,6	6,048	0
Rh ₂ ScGe	-334,8	6,244	0
Rh ₂ TiGe	-256,7	6,156	0
Rh ₂ VGe	-111,3	6,088	0
Rh ₂ CrGe	-108,2	6,091	3,87
Rh ₂ MnGe	-166,6	6,088	4,7
Rh ₂ FeGe	-105,6	6,05	3,53
Rh ₂ CoGe	-76,6	6,004	2,29
Rh ₂ NiGe	-116,9	5,987	1,02
Rh ₂ CuGe	-145,9	6,007	0
Rh ₂ ZnGe	-192,3	6,077	0
Rh ₂ ScIn	-336,1	6,435	0
Rh ₂ TiIn	-253,8	6,334	0
Rh ₂ VIn	-109,1	6,287	1,83
Rh ₂ CrIn	-71,2	6,285	3,14
Rh ₂ MnIn	-132,7	6,291	4,35
Rh ₂ FeIn	-88,8	6,257	4,2
Rh ₂ CoIn	-33,3	6,222	3
Rh ₂ NiIn	-52,2	6,211	1,81
Rh ₂ CuIn	-74,9	6,234	0
Rh ₂ ZnIn	-176,1	6,272	0

Tableaux II.5: Les alliages Heusler à base de rhodium (Rh).

Composé	Energie de formation E_F (kJ/mol)	Paramètre de maille a (Å)	Moment magnétique M (μ_B)
Pd ₂ ScAl	-373,1	6,378	0
Pd ₂ TiAl	-290,4	6,254	0
Pd ₂ VAl	-163,2	6,174	0
Pd ₂ CrAl	-64,3	6,122	0
Pd ₂ MnAl	-225,1	6,186	4,11
Pd ₂ FeAl	-176,6	6,132	3,13
Pd ₂ CoAl	-151,9	6,076	1,69
Pd ₂ NiAl	-214,6	6,045	0
Pd ₂ CuAl	-241,1	6,083	0
Pd ₂ ZnAl	-282,1	6,152	0
Pd ₂ ScGa	-343	6,378	0
Pd ₂ TiGa	-252,4	6,255	0
Pd ₂ VGa	-118,1	6,181	0
Pd ₂ CrGa	-13,2	6,134	0
Pd ₂ MnGa	-178,3	6,201	4,13
Pd ₂ FeGa	-127,1	6,146	3,16
Pd ₂ CoGa	-98,3	6,092	1,71
Pd ₂ NiGa	-159,8	6,062	0
Pd ₂ CuGa	-188,1	6,102	0
Pd ₂ ZnGa	-228,2	6,172	0
Pd ₂ ScGe	-308,7	6,394	0
Pd ₂ TiGe	-204,1	6,28	0
Pd ₂ VGe	-74,7	6,235	2,06
Pd ₂ CrGe	-64,8	6,238	3,62
Pd ₂ MnGe	-120,2	6,233	4,13
Pd ₂ FeGe	-63,1	6,179	3,24
Pd ₂ CoGe	-38,1	6,114	1,65
Pd ₂ NiGe	-100,6	6,086	0
Pd ₂ CuGe	-121,5	6,137	0
Pd ₂ ZnGe	-164,7	6,238	0
Pd ₂ ScIn	-328,2	6,576	0
Pd ₂ TiIn	-221,1	6,454	0
Pd ₂ VIn	-80,5	6,384	0
Pd ₂ CrIn	29,4	6,342	0
Pd ₂ MnIn	-154	6,418	4,21
Pd ₂ FeIn	-94,5	6,361	3,2
Pd ₂ CoIn	-61,2	6,311	1,79
Pd ₂ NiIn	-121,9	6,283	0
Pd ₂ CuIn	-157,4	6,324	0
Pd ₂ ZnIn	-204,1	6,391	0

Tableaux II.6: Les alliages Heusler à base de palladium (Pd).

II.3- Structures Heusler X_2YZ inverses:

Le tableau II.7 présente les résultats de calculs obtenus pour les énergies de formation E_F en (kJ/mol) dans les deux structures (régulière et inverse), et les énergies de cohésion E_{Coh} en (kJ/mol) pour 27 alliages Heusler inverses.

Composé	Energie de formation E_F (kJ/mol) [Structure régulière]	Energie de formation E_F (kJ/mol) [Structure inverse]	Energie de cohésion E_{Coh} (kJ/mol)
Fe ₂ CoAl	-59,9	-104,4	-44,5
Fe ₂ NiAl	-40	-110,9	-70,9
Fe ₂ CuAl	-3,4	-44,9	-41,5
Fe ₂ ZnAl	-22	-35,5	-13,5
Co ₂ NiAl	-86,8	-93,3	-6,5
Ni ₂ CoAl	-102,9	-107,7	-4,8
Fe ₂ ScGa	-65,8	-68,6	-2,8
Fe ₂ CoGa	-19,2	-58,9	-39,7
Fe ₂ NiGa	-9,9	-68	-58,1
Fe ₂ CuGa	21,6	-5,4	-27
Ni ₂ CoGa	-54	-61,5	-7,5
Fe ₂ CrGe	-6,6	-8,6	-2
Fe ₂ CoGe	-4,1	-56,3	-52,2
Fe ₂ NiGe	-10,4	-43,9	-33,5
Ni ₂ VGe	-76,5	-78,4	-1,9
Ni ₂ FeGe	-50,3	-51,1	-0,8
Ni ₂ CoGe	-29,4	-53,8	-24,4
Pd ₂ CrGa	-13,2	-14,5	-1,3
Pd ₂ VGe	-74,7	-87,3	-12,6
Pt ₂ VGe	-59,2	-89,4	-30,2
Fe ₂ NiSn	53,3	-0,8	-54,1
Ni ₂ CoSn	-3,8	-13,9	-10,1
Ni ₂ CoSb	14,8	-7,6	-22,4
Pd ₂ CoSb	-26,8	-39,1	-12,3
Pd ₂ NiSb	-89,3	-91,3	-2
Pd ₂ NiPb	-31,2	-31,7	-0,5
Pd ₂ NiBi	-21,8	-29,5	-7,7

Tableaux II.7: Liste de 27 alliages Heusler inverses.

II.4- Composés Heusler X_2YZ sous distorsion tétragonale :

Le tableau II.8 présente les résultats de calculs obtenus pour les énergies de formation E_F en (kJ/mol) dans les deux structures (régulière et inverse), et leurs distorsions tétragonales pour 27 alliages Heusler.

Composé	Energie de formation E_F (kJ/mol) [Structure régulière]	Energie de formation E_F (kJ/mol) [Structure inverse]	Energie de formation E_F (kJ/mol) [Structure régulière tétragonale]	Energie de formation E_F (kJ/mol) [Structure inverse tétragonale]
Fe ₂ CoAl	-59,9	-104,4	-71,5	/
Fe ₂ NiAl	-40,0	-110,9	-104,2	/
Fe ₂ CuAl	-3,4	-44,9	-56,5	/
Fe ₂ ZnAl	-22	-35,5	-46,3	-40,3
Co ₂ NiAl	-86,8	-93,3	-97,1	-108,2
Ni ₂ CoAl	-102,9	-107,7	-125,7	-122,2
Fe ₂ ScGa	-65,8	-68,6	/	/
Fe ₂ CoGa	-19,2	-58,9	-38,5	/
Fe ₂ NiGa	-9,9	-68	-62,6	/
Fe ₂ CuGa	21,6	-5,4	-25,8	-6,9
Ni ₂ CoGa	-54	-61,5	-78,1	-76,3
Fe ₂ CrGe	-6,6	-8,6	-7,3	/
Fe ₂ CoGe	-4,1	-56,3	-28,7	/
Fe ₂ NiGe	-10,4	-43,9	-56,5	/
Ni ₂ VGe	-76,5	-78,4	-83,1	/
Ni ₂ FeGe	-50,3	-51,1	-54,7	-54,4
Ni ₂ CoGe	-29,4	-53,8	-51,5	-62,3
Pd ₂ CrGa	-13,2	-14,5	-118,2	-96,1
Pd ₂ VGe	-74,7	-87,3	-100,8	-89,7
Pt ₂ VGe	-59,2	-89,4	-123,4	-111,7
Fe ₂ NiSn	53,3	-0,8	-4,6	/
Ni ₂ CoSn	-3,8	-13,9	-17,4	-22,2
Ni ₂ CoSb	14,8	-7,6	-0,1	-21
Pd ₂ CoSb	-26,8	-39,1	-39,2	-46,7
Pd ₂ NiSb	-89,3	-91,3	-97,4	-95,5
Pd ₂ NiPb	-31,2	-31,7	-44,8	-40,6
Pd ₂ NiBi	-21,8	-29,5	-32,6	-33

Tableaux II.8: Liste de 27 alliages Heusler avec distorsion tétragonale.

II.5- Composés Heusler X_2YZ dans l'état fondamentale :

Le tableau II.9 présente les résultats de calculs obtenus pour les paramètres de maille a et c en (Å), et le moment magnétique total de chaque composé en (μ_B) pour 27 alliages Heusler dans leurs structures les plus stables.

Composé	Structure	Paramètre de maille a (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Moment magnétique M (μ_B)
Fe ₂ CoAl	Inverse	5,701		5,00
Fe ₂ NiAl	Inverse	5,736		4,76
Fe ₂ CuAl	régulière tétragonale	5,048	7,572	4,56
Fe ₂ ZnAl	régulière tétragonale	5,182	7,255	3,97
Co ₂ NiAl	inverse tétragonale	5,205	6,767	2,69
Ni ₂ CoAl	régulière tétragonale	5,089	7,125	1,91
Fe ₂ ScGa	Inverse	6,134		4,12
Fe ₂ CoGa	Inverse	5,727		5,23
Fe ₂ NiGa	Inverse	5,755		4,84
Fe ₂ CuGa	régulière tétragonale	5,072	7,633	4,69
Ni ₂ CoGa	régulière tétragonale	5,105	7,147	1,98
Fe ₂ CrGe	Inverse	5,777		1,97
Fe ₂ CoGe	Inverse	5,719		5,1
Fe ₂ NiGe	régulière tétragonale	5,004	7,506	4,77
Ni ₂ VGe	régulière tétragonale	5,318	6,913	0,82
Ni ₂ FeGe	régulière tétragonale	5,287	6,873	3,25
Ni ₂ CoGe	inverse tétragonale	5,202	6,762	1,02
Pd ₂ CrGa	régulière tétragonale	5,62	7,306	3,55
Pd ₂ VGe	régulière tétragonale	5,573	7,803	1,34
Pt ₂ VGe	régulière tétragonale	5,479	8,219	1,22
Fe ₂ NiSn	régulière tétragonale	5,205	8,015	4,96
Ni ₂ CoSn	inverse tétragonale	5,425	7,053	1,02
Ni ₂ CoSb	inverse tétragonale	5,419	7,045	0
Pd ₂ CoSb	inverse tétragonale	5,914	7,097	0
Pd ₂ NiSb	régulière tétragonale	5,647	7,905	0
Pd ₂ NiPb	régulière tétragonale	5,718	8,005	0
Pd ₂ NiBi	inverse tétragonale	5,775	8,084	0

Tableaux II.9: Liste de 27 alliages Heusler dans leurs structures à l'état fondamentale.

II.6- La règle Slater-Pauling:

Le moment magnétique m de certains éléments $3d$ et même de leurs alliages peut être estimé à travers le nombre d'électron de valence (n_V) par atome dans la cellule élémentaire [110, 111]. Cette prédiction est basée à la règle de Slater et Pauling. ces deux physiciens ont établi une courbe présentant deux zones qui sont en fonction de $m(n_V)$.

La figure II.1 montre la courbe Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler sont situés dans la zone du magnétisme localisé de cette courbe dont la partie qui nous intéresse [112].

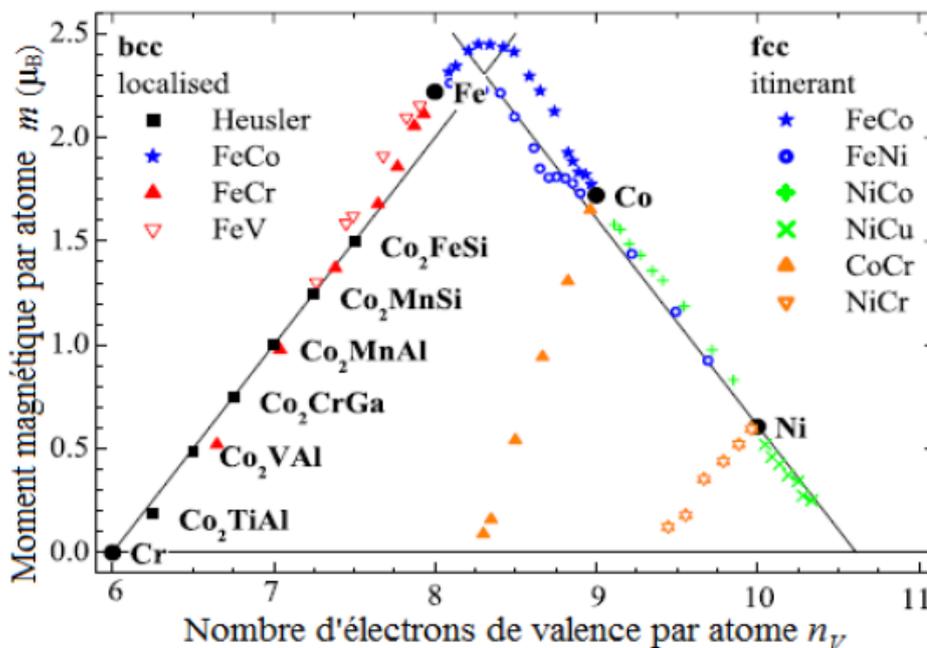


Figure II.1: La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions $3d$ et leurs alliages. Des valeurs expérimentales sont données pour quelques alliages Heusler à base de Co_2 pour la comparaison. (Les alliages $A_{1-x}B_x$ sont abrégés par AB).

La figure II.2 montre la courbe Slater-Pauling pour certains alliages Heusler de forme X_2YZ , en fonction du nombre total d'électron de valence [113, 114].

Le moment magnétique total m peut être déduit par cellule unitaire, à travers la formule suivante:

$$m = N_V - 24$$

Avec N_V le nombre d'électrons de valence dans chaque cellule unitaire qui contient les quatre atomes.

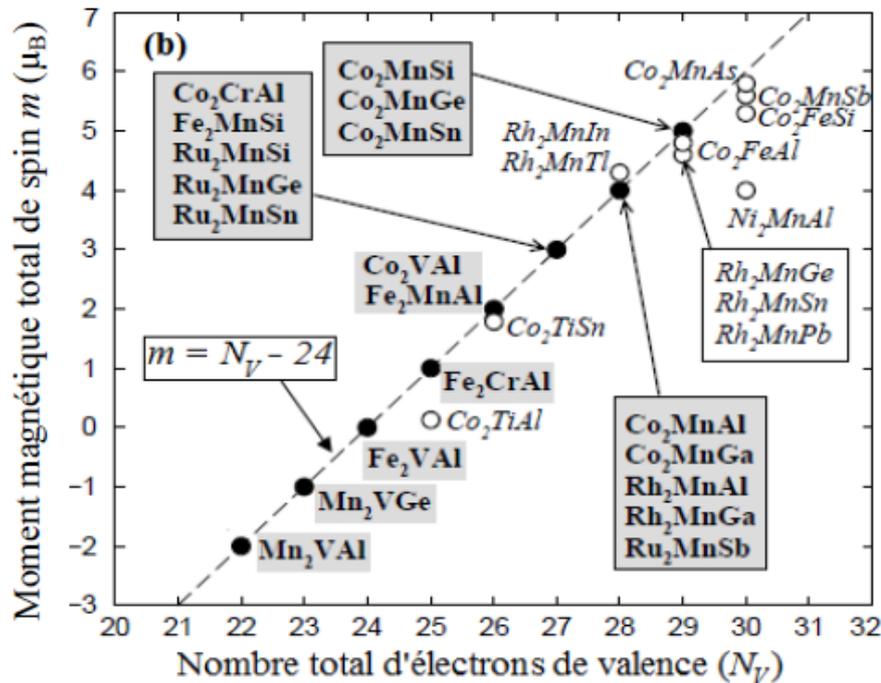


Figure II.2: La courbe de Slater-Pauling. Le moment magnétique total des alliages Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence.

II.8- Conclusion:

Dans cette partie, nous avons présenté quelques résultats obtenus par des calculs théoriques (calculs de simulation) avec une grande variété d'alliages Heusler de forme X_2YZ , où nous avons focalisé notre recherche uniquement sur les propriétés structurales et le moment magnétique total de chaque alliage. Dans notre recherche, nous n'avons pas basé sur les rares structures, tel que la phase hexagonale $D0_{19}$.

Les résultats des travaux antérieurs présentés dans cette partie, forment une base de données très importante pour toute étude théorique supplémentaire afin de prédire d'autres propriétés physiques dans ces alliages Heusler, tel que les propriétés optiques, thermoélectriques, thermodynamiques, etc.

Chapitre III

*Résultats et
discussion*

III.1. Introduction

Parmi les technologies les plus importantes sur lesquelles travaillent les scientifiques et qui font l'objet d'un développement majeur constant figure l'électronique de spin, où la spintronique [115,116] est un domaine émergent qui prévoit d'utiliser le spin des électrons comme un degré de liberté supplémentaire pour générer des fonctionnalités nouvelles et modernes afin d'améliorer les applications technologiques dans l'industrie et de garantir la qualité, les alliages Heusler ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour ce type d'applications. Il est apparu dernièrement que les matériaux demi-métalliques (HM) suscitaient une grande attention car leurs structures de bandes présentent un caractère semi-conducteur ou isolant dans un sens et un caractère métallique dans l'autre, ce qui permet d'obtenir une polarisation complète (100 %) des spins [117-119].

Ce chapitre comporte l'étude du comportement des différentes propriétés des composés Heusler complets X_2YZ avec une description détaillée du calcul adopté dans ce travail, et sur la base d'un résumé approfondi et précisément argumenté des propriétés cristallographiques qui peuvent être adoptées et cristallisées dans ce type de matériau, telles que la phase cubique et la phase hexagonale, en comparant nos résultats avec la littérature.

Dans la présente étude, notre premier choix s'est porté sur l'application à la série d'alliages Full-Heusler Fe_2MnZ ($Z = Si, Ge, Sn$) dans le but d'étudier ses propriétés structurales, magnétiques et électroniques, et pour mener à bien ce travail, une méthode de calcul ab-initio telle que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [120] du potentiel total dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est mise en œuvre dans le code Wien2k [121].

Ce qui suit concerne la présentation et la discussion des résultats de la deuxième partie, effectuée selon la même procédure que celle décrite précédemment, sur les nouveaux alliages Heusler d^0 de la même famille X_2YZ sans éléments de métaux de transition dont on a choisi (Mg_2NO, Be_2NO, Ca_2NO). Ceci nous permettra d'avoir une bonne compréhension théorique de ce type de matériau.

Enfin, nous clôturons cette étude par une conclusion générale qui recouvrera les principaux résultats dégagés et les perspectives envisageables pour le futur.

III.2. Détails et techniques de calculs

Dans ce travail, les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab-initio Wien2k. Ce dernier est une implémentation en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total « tous électrons » (FP-LAPW). Pour la détermination du potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé la récente approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof [122].

Les configurations électroniques de chaque élément des alliages Heusler ternaires Fe_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn) utilisés dans la première étude et les alliages $d^0 \text{X}_2\text{NO}$ ($X = \text{Be}, \text{Mg}$ et Ca) choisis pour la deuxième partie sont regroupées dans le tableau III.1 :

Matériau	Fe_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn)	X_2NO ($X = \text{Be}, \text{Mg}$ et Ca)
Configuration électronique	Fe: $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$	Be: $[\text{He}] 2s^2$
	Mn: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$	Mg: $[\text{Ne}] 3s^2$
	Si: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	Ca: $[\text{Ar}] 4s^2$
	Ge: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$	N: $[\text{He}] : 2s^2 2p^3$
	Sn: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$	O: $[\text{He}] 2s^2 2p^4$

Tableau III.1. Configurations électroniques des éléments considérés dans les matériaux étudiés.

Ces configurations (tableau III.1) permettent de définir que les éléments Fe et Mn sont des métaux de transition et que les atomes Z représentent les éléments du groupe IV du tableau périodique sélectionnés dans la première étude de la classe Fe_2MnZ , tandis que la deuxième étude concerne les matériaux X_2NO sur la base des éléments alcalino-terreux qui constituent la deuxième colonne du tableau de classification

périodique, et en notant que l'azote et l'oxygène sont des non-métaux (gaz) plus électronégatifs par rapport aux métaux alcalino-terreux.

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en une combinaison d'harmoniques sphériques entourant les sites atomiques à l'intérieur des sphères non chevauchées ainsi en série de Fourier dans la région interstitielle. Le paramètre de coupure $R_{mt} * K_{max}$, d'une valeur de 9 est utilisé pour déterminer les fonctions de base « taille de la matrice », où R_{mt} est le plus petit rayon de muffin et K_{max} correspond à la norme du vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin ainsi l'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 K -points. L'énergie de séparation des états de valence et de cœur a été choisie à $-6,0 Ry$ et le paramètre G_{max} (module du vecteur le plus significatif dans l'expansion de Fourier de la densité de charge) était de valeur 12, ainsi les calculs auto-cohérents ont convergé quand l'énergie totale est fixée à $10^{-4} Ry$ et la charge est stable à $10^{-3} e$.

L'étape la plus intéressante dans ce type de calcul consiste à bien choisir le nombre de K points dans la première zone de Brillouin et les rayons muffin-tin (R_{MT}), représentant des paramètres importants qui influent sur le temps et la précision du calcul, exprimés en unités atomiques, sont sélectionnés dans les deux tableaux III.2 et III.3 comme suit :

Structure	Elément	Fe	Mn	Si	Ge	Sn
X et L2₁	R_{MT}(u.m.a)	2,20	2,20	1,80	2,25	2,30
Structure	Elément	Fe	Mn	Si	Ge	Sn
D0₁₉	R_{MT}(u.m.a)	2,10	2,10	1,90	2,25	2,25

Tableau III.2. Les rayons muffin-tin choisis pour les alliages Fe_2MnZ ($Z = Si, Ge$ et Sn) dans les trois structures cristallines X, L2₁ et D0₁₉.

K ($14 \times 14 \times 14$) correspondant à 104 k points spéciaux pour les deux phases cubiques (X et L2₁).

K ($14 \times 14 \times 14$) correspondant à 180 k points spéciaux pour la phase Hexagonale $D0_{19}$.

Structure	Elément	Be	Mg	Ca	N	O
X et L2 ₁	R _{MT} (u.m.a)	1,50	2,00	2,20	1,90	1,90

Tableau III.3. Les rayons muffin-tin choisis pour les alliages d^0X_2NO (X = Be, Mg et Ca) dans les deux structures cubiques X et L2₁.

K ($14 \times 14 \times 14$) correspondant à 104 k points spéciaux pour les deux phases cubiques (X et L2₁).

III.3. Propriétés structurales

L'évaluation de la stabilité structurale est d'un intérêt majeur car elle fournit des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un rôle relativement important dans la prédiction des autres propriétés. Pour cette raison, les paramètres structuraux d'équilibre du réseau cristallin des composés ont toujours été déterminés en minimisant l'énergie totale en fonction des paramètres de la cellule et des positions atomiques.

Afin de déterminer les propriétés de l'équilibre statique, en particulier les paramètres de réseau à l'équilibre, le module de compressibilité et sa première dérivée, nous avons effectué des optimisations structurales sur les alliages Heusler étudiés pour deux états à la fois (non-magnétique et ferromagnétique) et tracé les différentes courbes exprimant l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire, dont l'ajustement se fait à l'aide de l'équation de Murnaghan [123] donnée par :

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

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

Où E_0, V_0 , B et B' représentent respectivement : l'énergie totale par unité de cellule, le volume à l'équilibre statique, le module de compressibilité, la première dérivée de B par rapport à la pression.

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par l'asymétrie de la courbe de l'énergie $E(V)$ aussi la constante du réseau à l'équilibre est indiquée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$ et le module de compressibilité est obtenu par :

$$B = V \frac{d^2E}{dV^2} \quad (\text{III.3})$$

III.3.1. Les alliages Heusler Fe_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn)

Pour obtenir l'énergie la plus favorable de la classe des alliages d' Heusler ternaires Fe_2MnZ ($Z=\text{Si}, \text{Ge}$ et Sn), nous avons calculé et tracé l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux types de structure cubique, l'une régulière désignée par la structure $L2_1$ (SG n° 225) et l'inverse nommée par la structure X (SG n° 216) et la troisième structure hexagonale D0_{19} (SG n° 194) dans les deux configurations de spin, non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

Les figures III.1, III.2 et III.3 montrent les courbes de variations de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn respectivement dans les trois structures considérées en utilisant l'approximation GGA. Notons que dans chaque courbe, l'énergie la plus faible correspond au paramètre de maille optimisé à température et pression nulles.

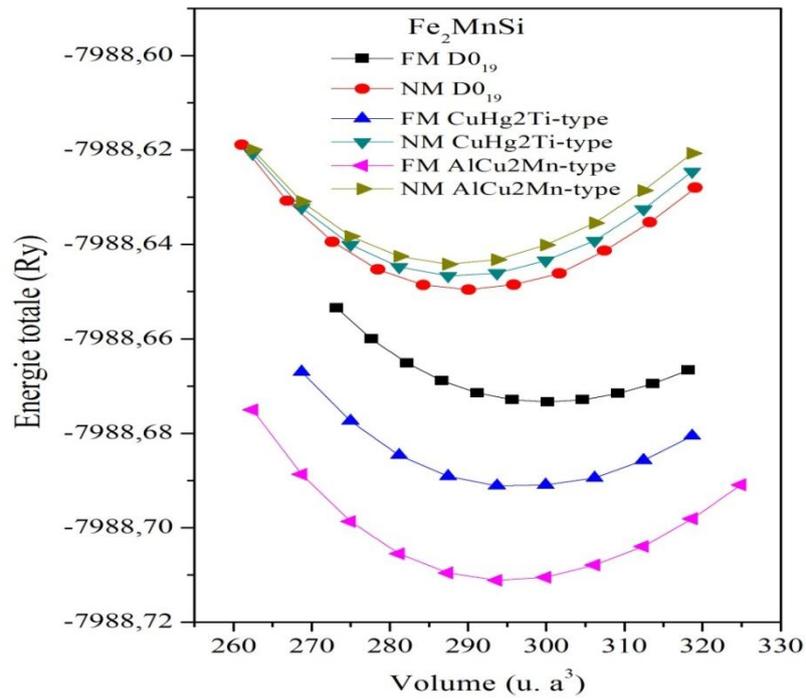


Figure III.1. Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire Fe_2MnSi dans les trois structures $L2_1$, X et $D0_{19}$.

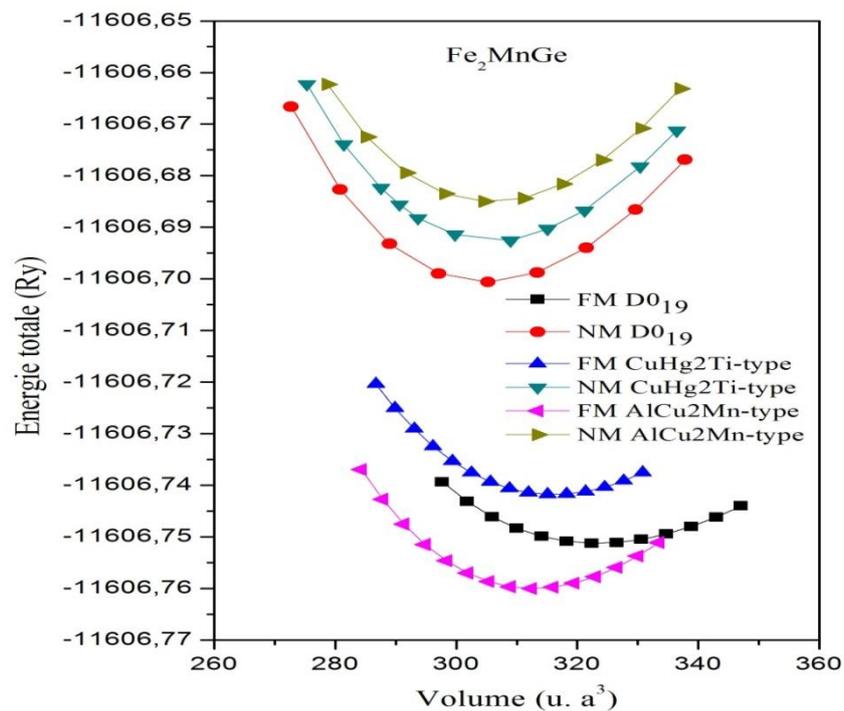


Figure III.2. Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire Fe_2MnGe dans les trois structures $L2_1$, X et $D0_{19}$.

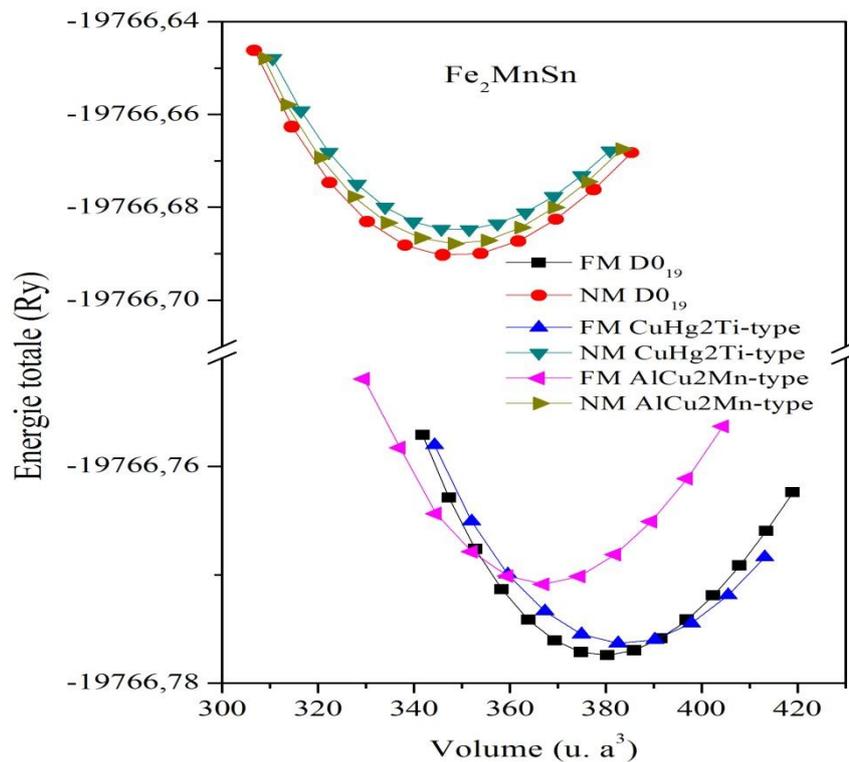


Figure III.3. Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire Fe_2MnSn dans les trois structures $L2_1$, X et $D0_{19}$.

A partir des figures III.1 et III.2, il est clair que la phase ferromagnétique (FM) dans la structure régulière $L2_1$ (SG n° 225) de prototype AlCu_2Mn est la plus stable pour les deux alliages Heusler Fe_2MnSi et Fe_2MnGe . Il convient de mentionner que ce résultat est déjà prévu car le numéro atomique de l'élément Mn ($Z=25$) est inférieur à celui de l'élément Fe ($Z=26$), ce qui conforte la règle structurale des alliages Heusler.

En outre, la comparaison des énergies minimales issues de l'optimisation illustrée par la figure III.3 montre que l'alliage Fe_2MnSn est plus stable dans la structure cristalline hexagonale ($D0_{19}$) dans l'état magnétique (FM).

Les propriétés structurales de l'état fondamental ont été définies en procédant à un ajustement non linéaire (interpolation) de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation empirique de l'état de Murnaghan (E-O-S).

Le tableau III.4 regroupe les résultats d'équilibre obtenus pour la classe des matériaux Fe_2MnZ ($Z=\text{Si, Ge, Sn}$) tels que les constantes de réseau a, c , le module de rigidité B et sa première dérivé B' et l'énergie de l'état fondamentale E_0 . Par conséquent, pour vérifier la fiabilité de nos calculs, nous comparons les résultats trouvés avec ceux de la littérature.

Fe_2MnZ		$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_0(\text{Ry})$
Fe_2MnSi (L2_1)	Nos calculs	5,592		235,176		
	Ref [124]	5,590	/		4,710	-7988,71117603
	Ref [125] ^{exp}	5,670		234,000		
Fe_2MnGe (L2_1)	Nos calculs	5,702				
	Ref [126]	5,700	/	213,897	4,840	-11606,76035875
	Ref [127] ^{exp}	5,780				
Fe_2MnSn (D0_{19})	Nos calculs	5,419	4,422			
	Ref [128] ^{exp}	5,389	4,310	118,667	3,840	-19766,77734000

Tableau III.4. Paramètres de maille a (\AA) et c (\AA), module de rigidité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie de l'état fondamental E_0 des alliages Fe_2MnZ .

Les résultats mentionnés dans le tableau III.4 permettent de déduire en particulier que les valeurs des paramètres de réseau sont en bon accord avec ceux trouvés lors d'études théoriques et expérimentales antérieures pour les trois composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn .

À partir des valeurs du module de rigidité, nous pouvons voir que le composé Fe_2MnSi a un module de rigidité plus élevé que celui du composé Fe_2MnGe dans la même favorable structure L2_1 , ce qui suggère que le composé Fe_2MnSi est plus dure en comparaison avec le composé Fe_2MnGe .

Comme cette recherche est une étude prédictive et afin de déterminer la stabilité et estimer la possibilité de synthétiser les trois composés Fe_2MnZ , il est nécessaire de calculer l'énergie de formation qui représente un point très utile pour la mesure de l'intensité de la force qui se lie à l'ensemble des atomes qui sont en corrélation avec la

stabilité structurale de l'état fondamental. Pour cette raison, nous avons également évalué les énergies de formation des alliages ternaires Fe_2MnZ ($Z=Si, Ge$ et Sn) en utilisant l'équation III.4 donnée par :

$$E_f(Fe_2MnZ) = E_{Fe_2MnZ}^{tot} - (2E_{Fe}^{bulk} + E_{Mn}^{bulk} + E_Z^{bulk}) \quad (III.4)$$

Avec : $E_{Fe_2MnZ}^{tot}$ est l'énergie totale du composé à l'équilibre par unité de formule et E_{Fe}^{bulk} , E_{Mn}^{bulk} et E_Z^{bulk} sont les énergies totales des atomes Fe, Mn et Z ($Z = Si, Ge$ et Sn) respectivement dans leurs phases cristallines. Tous les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau III.5.

Fe₂MnZ	E_f (eV)
Fe₂MnSi (L2₁)	-2,163
Fe₂MnGe (L2₁)	-1,142
Fe₂MnSn (D0₁₉)	-0,102

Tableau III.5. Les valeurs obtenues d'énergie de formation pour les trois matériaux Heusler ternaires Fe_2MnZ .

Les valeurs du tableau III.5 sont nettement inférieures à 0, ce qui indique que ces trois composés sont stables sur le plan énergétique et ne se décomposeront pas après avoir été formés, et qu'ils sont donc susceptibles d'être synthétisés expérimentalement.

III.3.2. Les alliages Heusler X_2NO ($X = Be, Mg$ et Ca)

Dans cette section nous avons examiné une autre classe d'alliages Heusler (d^0) à savoir (Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO). Dans le but de trouver l'énergie minimale pour la phase la plus stable des trois matériaux, une optimisation structurale a été réalisée en considérant les deux types de structures cubiques ($AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$) et en traçant les énergies totales en fonction du volume pour ces deux structures pour et pour les deux cas ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM).

Les figures (III.4, III.5 et III.6) ci-dessous illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux types de structure cubique (régulière et inverse) pour les trois matériaux X_2NO .

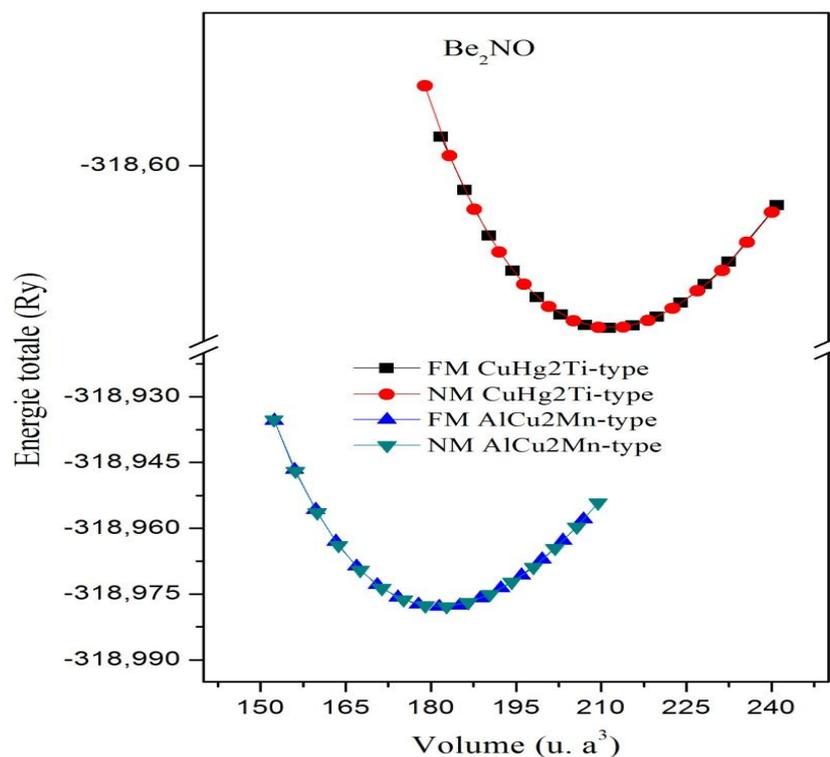


Figure III.4. Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler ternaire Be_2NO dans les deux structures $L2_1$ et X.

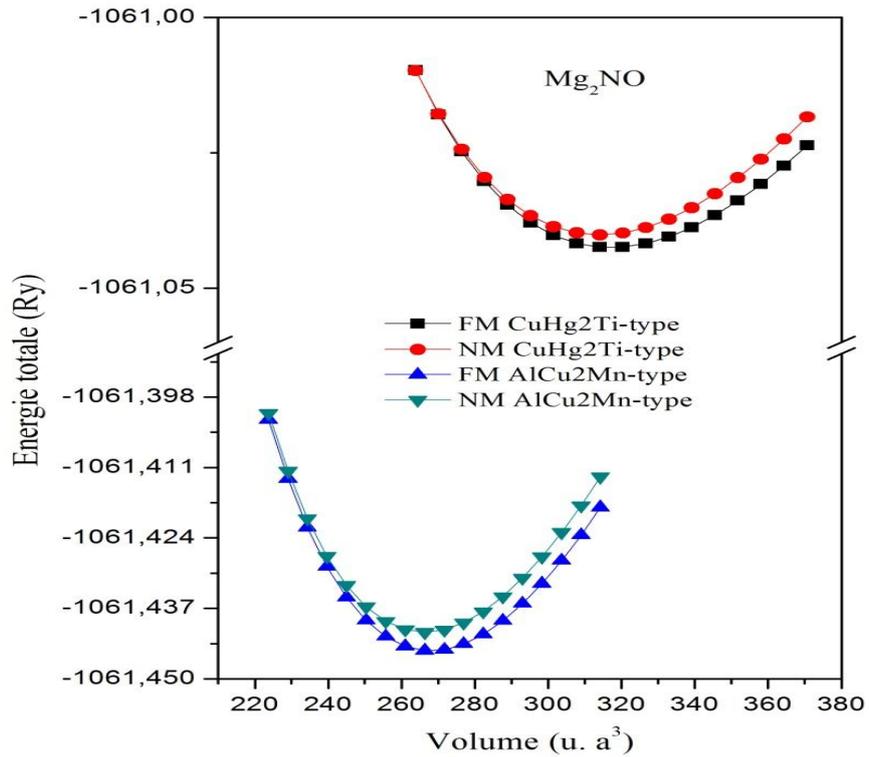


Figure III.5. Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler ternaire Mg_2NO dans les deux structures $L2_1$ et X.

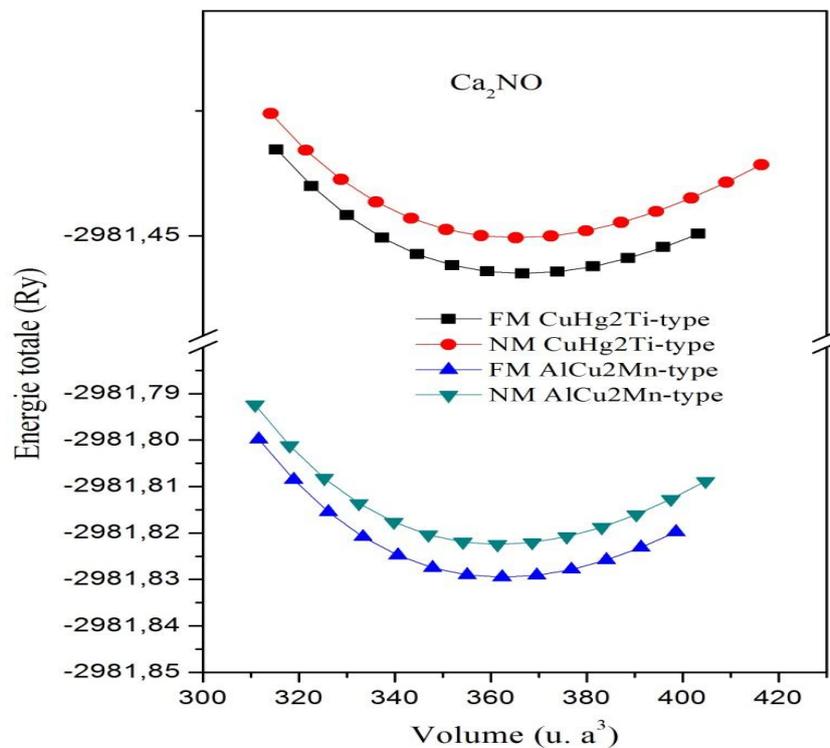


Figure III.6. Calcul ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler ternaire Ca_2NO dans les deux structures $L2_1$ et X.

Dans la figure III.4, la structure cubique $L2_1$ correspond à la structure la plus favorable pour le composé Be_2NO , sachant en outre que les deux états (magnétique et non-magnétique) coïncident, ce qui indique le caractère non-magnétique de ce composé (caractère paramagnétique).

Les deux figures (III.5 et III.6) montrent clairement que la configuration la plus stable pour les composés Mg_2NO et Ca_2NO équivaut à la phase ferromagnétique de la structure régulière Cu_2MnAl , où cette structure possède systématiquement l'énergie totale la plus basse, suggérant qu'il s'agit de la structure cristalline préférée en ce qui concerne les autres alliages Full-Heusler.

En adoptant la même procédure que celle utilisée dans la première étape de notre travail, et après avoir ajusté les données à l'aide de l'équation de Murnaghan, nous avons établi les différentes valeurs des paramètres structuraux à l'état d'équilibre. Toutes les données recueillies sont reprises dans le tableau III.6 pour l'ensemble des composés Heusler ternaires X_2NO ($X = Be, Mg$ et Ca).

X_2NO		$a(\text{Å})$	$B(GPa)$	B'	$E_0(Ry)$
Be_2NO ($L2_1$)	Nos				
	calculs	4,756	202,469	3,660	-318,977899
Mg_2NO ($L2_1$)	Nos				
	calculs	5,416	126,007	3,956	-1061,444800
Ca_2NO ($L2_1$)	Nos				
	calculs	5,990	93,804	4,079	-2981,829545

Tableau III.6. Paramètre de maille a (Å), module de rigidité B (GPa), sa première dérivée B' et l'énergie de l'état fondamental E_0 des alliages X_2NO .

Les trois composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO sont prédits dans cette étude pour la première fois et aucuns résultats théoriques ou données expérimentales ne sont disponibles pour le paramètre de réseau a , le module de rigidité B et sa dérivée première B' pour l'ensemble des composés.

Il ressort de ce tableau que les paramètres de réseau que nous avons calculés augmentent dans la séquence suivante $a(\text{Be}_2\text{NO}) < a(\text{Mg}_2\text{NO}) < a(\text{Ca}_2\text{NO})$, c'est-à-dire qu'ils augmentent au fur et à mesure de la croissance du numéro atomique Z de chaque atome.

Il convient également de noter que le module de rigidité B est une mesure de la compressibilité d'un matériau donné ainsi, plus le module de rigidité B est élevé plus la compressibilité de ce matériau est faible et inversement.

D'après le tableau III.6, le module de rigidité B progresse comme suit :

$$B_{\text{Ca}_2\text{NO}} < B_{\text{Mg}_2\text{NO}} < B_{\text{Be}_2\text{NO}}.$$

Il apparaît donc que l'alliage Heusler Be_2NO est le moins compressible et que l'alliage Heusler Ca_2NO est le plus compressible, puisque les alliages Be_2NO et Ca_2NO ont respectivement les modules de rigidité les plus élevés et les plus faibles.

Pour tous les composés de Heusler d^0 , l'énergie de formation à l'équilibre E_f a été calculée en utilisant l'équation III.5 afin de tester la réalisation de ces composés, dont les résultats sont énumérés dans le tableau III.7.

$$E_f(X_2\text{NO}) = E_{X_2\text{NO}}^{\text{tot}} - (2E_X^{\text{bulk}} + E_N^{\text{bulk}} + E_O^{\text{bulk}}) \quad (\text{III.5})$$

Ou : $E_{X_2\text{NO}}^{\text{tot}}$ est l'énergie totale du composé à l'état stable par unité de formule et E_X^{bulk} , E_N^{bulk} et E_O^{bulk} sont les énergies totales des atomes X ($X = \text{Be}, \text{Mg}$ et Ca), N et O respectivement dans leurs phases cristallines.

X_2NO	$E_f(eV)$
Be_2NO (L2 ₁)	-2,003
Mg_2NO (L2 ₁)	-4,884
Ca_2NO (L2 ₁)	-6,750

Tableau III.7. Les valeurs obtenues d'énergie de formation pour les trois matériaux d^0 Heusler X_2NO .

Les résultats du tableau III.7 permettent d'affirmer que ces alliages sont structurellement stables grâce à leurs énergies de formation négatives et qu'ils ne se dégradent pas après avoir la formation.

III.4. Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau revêt un grand intérêt du fait que la plupart des différentes propriétés des matériaux sont directement liées à leurs propriétés électroniques. En effet, la pertinence de ces propriétés tient principalement à ce qu'elles vont permettre d'analyser et plus encore de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés sont susceptibles d'ouvrir de nouvelles portes pour des applications technologiques très avancées qui peuvent s'avérer très utiles pour l'industrie.

Dans cette section, la structure de bande électronique (BS) et la densité d'états (D-O-S) des composés Heusler étudiés ont été calculées et tracées pour l'état le plus stable (en utilisant les constantes de réseau optimisées trouvées précédemment) en tenant compte du fait que la totalité des ces matériaux étudiés étant magnétiques, en conséquence, les calculs tiennent également pour acquis le spin polarisé en appliquant indépendamment le concept d'électrons à spin-up et à spin-down.

III.4.1. La structure de bande électronique:

Dans le cas des matériaux solides, la structure de bande électronique décrit la gamme des niveaux d'énergie que les électrons peuvent avoir à l'intérieur de solide, ainsi que les gammes d'énergie qu'ils ne peuvent pas avoir appelées bandes interdites ou bandes d'écart « gap » qui détermine principalement les propriétés de transport du matériau illustrés dans la figure (III.7). Pour visualiser la différence entre les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs, il est utile de représenter graphiquement les énergies disponibles pour les électrons dans les matériaux en fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi [129].

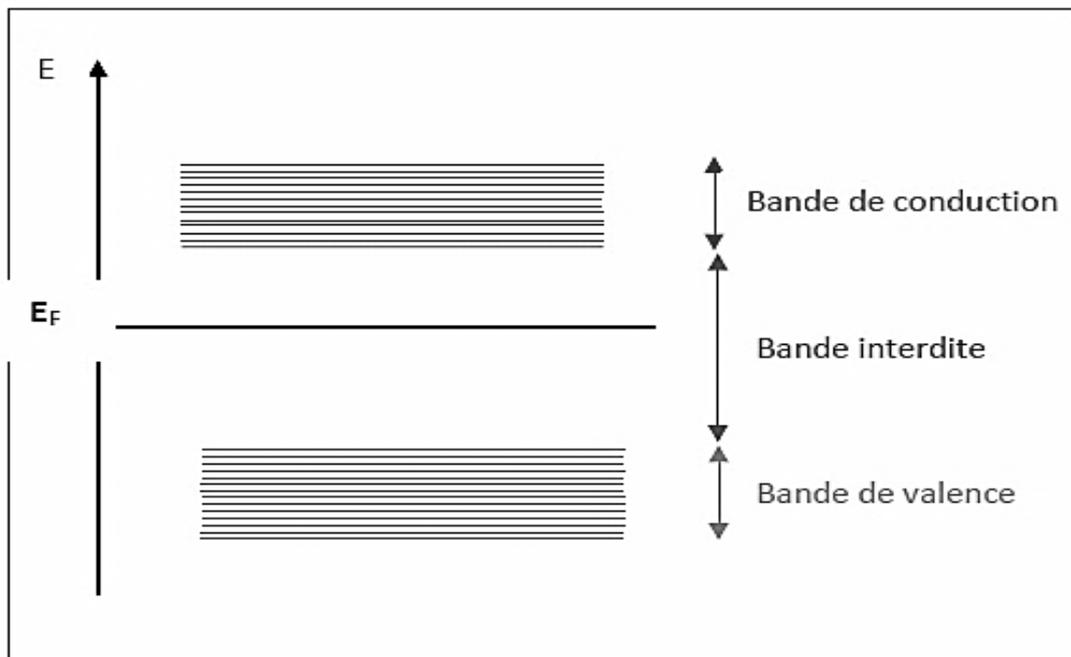


Figure III.7. Présentation schématique des bandes de valence, de conduction et interdite d'un composé solide [129].

Dans les métaux, les bandes de valence et de conduction se chevauchent entraînant la pénétration du niveau de Fermi dans la bande de conduction. Ces bandes sont séparées par un grand espace pour les isolants et un petit espace pour les semi-conducteurs. Dans le cas d'un léger chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, le matériau devient un semi-métal. Il existe une nouvelle classe de matériaux demi-métalliques, qui présentent un caractère métallique dans une direction

de spin et un caractère semi-conducteur dans l'autre comme montre la figure III.8 [130].

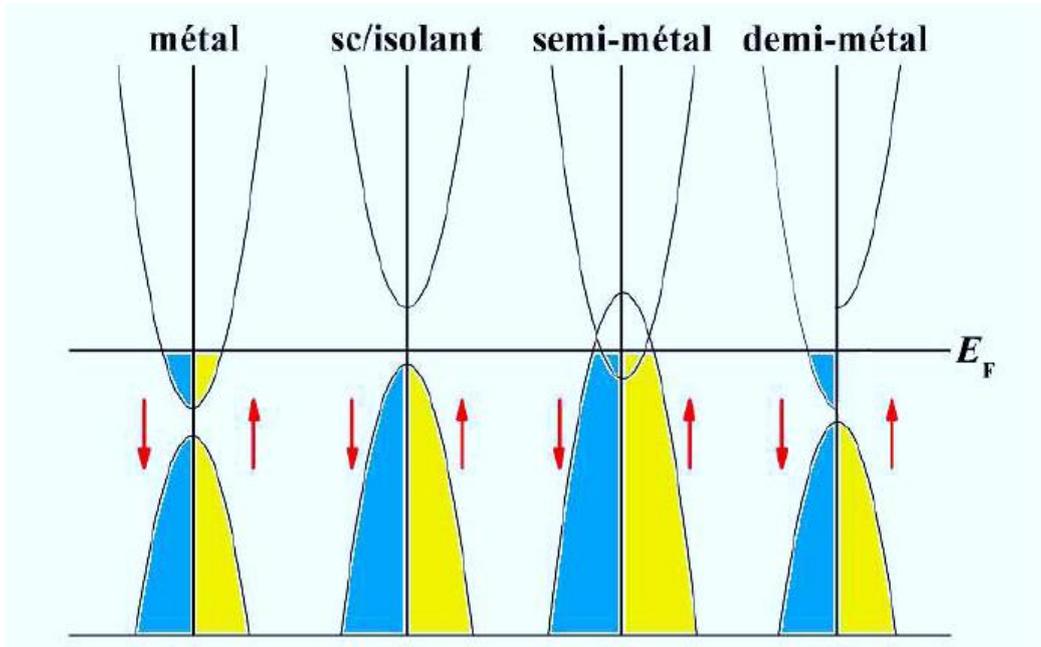


Figure III.8. Illustration schématique des bandes d'énergie d'un métal, d'un semi-conducteur/isolant, d'un semi-métal et d'un demi-métal [130].

En utilisant l'approche GGA et la méthode FP-LAPW à $P=0$ GPa et $T=0K$, les structures de bandes électroniques de nos composés sont représentées dans l'espace réciproque et afin de simplifier les calculs, seulement les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

III.4.1.1. Les matériaux Fe_2MnZ ($Z= Si, Ge$ et Sn)

Les structures de bandes pour alliages Fe_2MnZ ($Z = Si, Ge$ et Sn) sont schématisées dans les figures III.9, III.10 et III.11 respectivement, en prenant en considération le couplage spin-orbite et le principe de la polarisation de spin. Le niveau d'énergie à 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi.

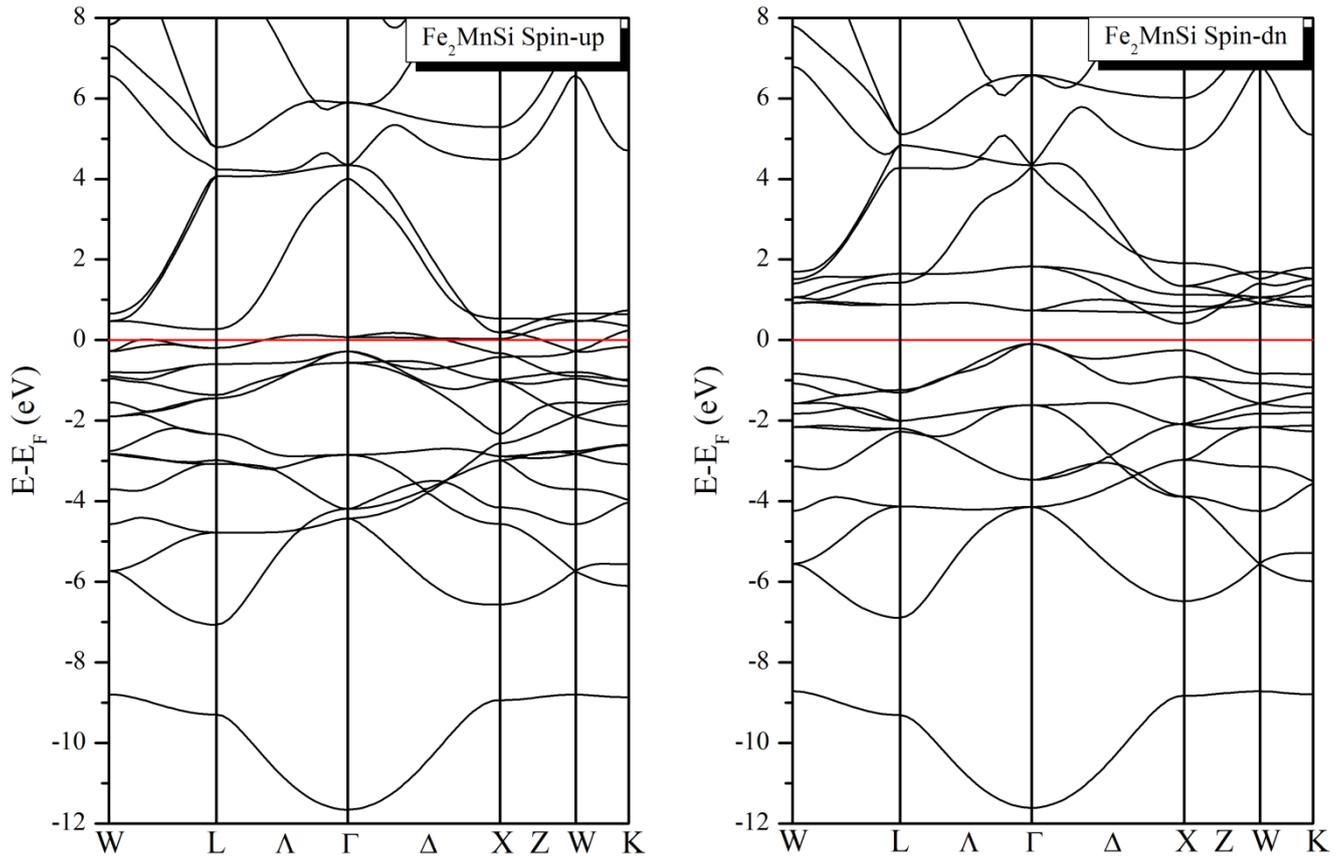


Figure III.9. Structures de bandes calculées de l'alliage Fe_2MnSi dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA avec des électrons de spin-up et de spin-down.

Il ressort clairement de la figure III.9, que les structures de bandes de spin-up (spins majoritaires) ont des intersections métalliques au niveau de Fermi, ce qui s'explique par l'absence de la bande interdite autour de celle-ci, et qui provient du chevauchement entre les bandes d'énergies, ce qui indique le caractère métallique.

Tandis que pour le spin-down (spins minoritaires), l'apparition de la bande interdite au niveau de Fermi confirme la propriété de demi-métallicité. La bande interdite est estimée par le calcul GGA à une valeur non nulle de 0,51 eV au niveau de Fermi (E_F), ce qui indique un comportement semi-conducteur où le maximum de la bande de valence est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé au point X , signifiant la présence d'un gap indirect dans la direction (Γ - X).

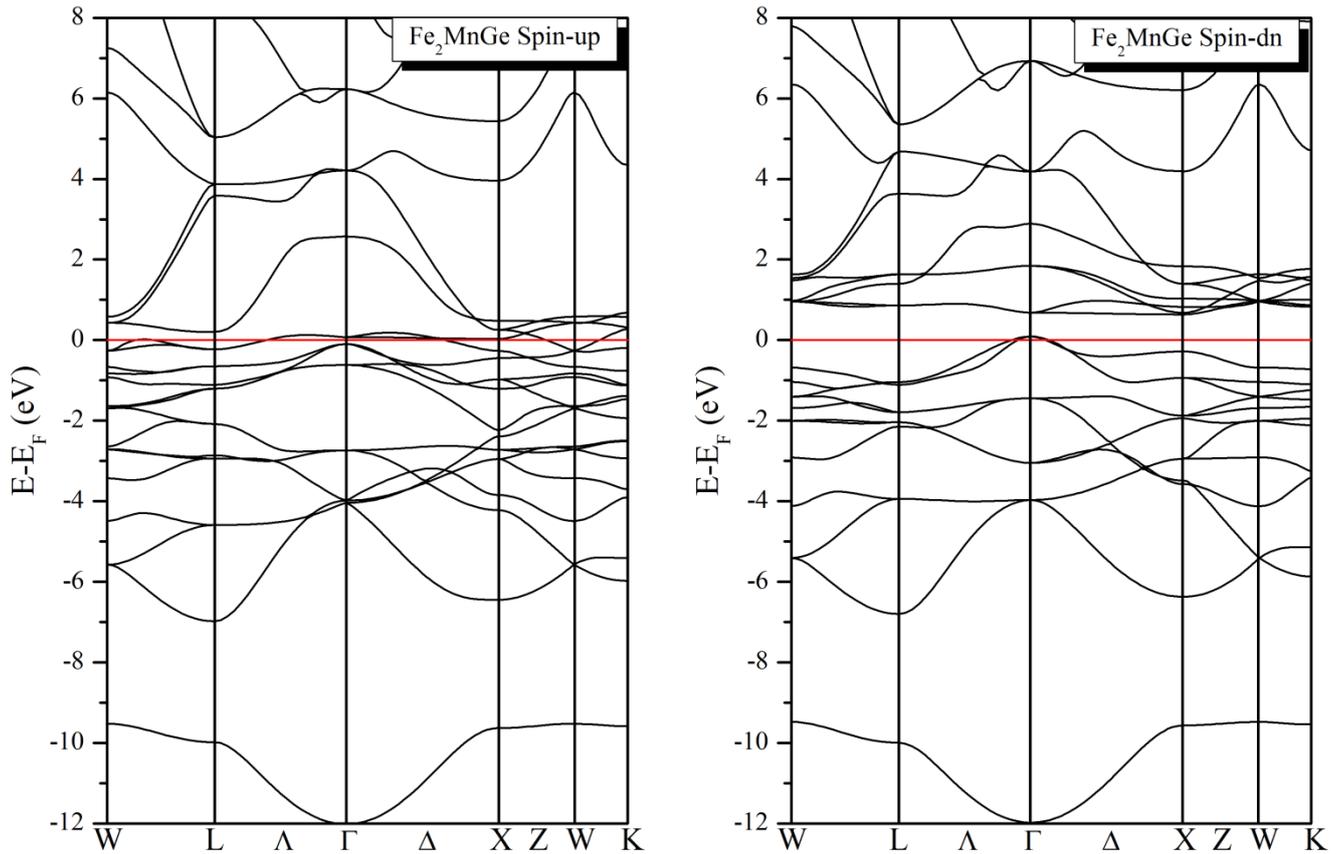


Figure III.10. Structures de bandes calculées de l'alliage Fe_2MnGe dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA avec des électrons de spin-up et de spin-down.

D'après la figure III.10 nous remarquons particulièrement un chevauchement au niveau de Fermi (E_F) pour les spins majoritaires, qui présentent un comportement métallique (c-à-d que le gap est de valeur nulle).

D'autre part, notre composé Fe_2MnGe présente un caractère semi-conducteur dans la direction des spins minoritaires juste près de E_F . L'écart énergétique est observé car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncident pas en même point de symétrie, ce qui désigne qu'il possède un gap indirect entre le sommet de la bande de valence au point Γ et le minimum de la bande de conduction au point X dans la direction des spins minoritaires de l'ordre de 0,543 eV.

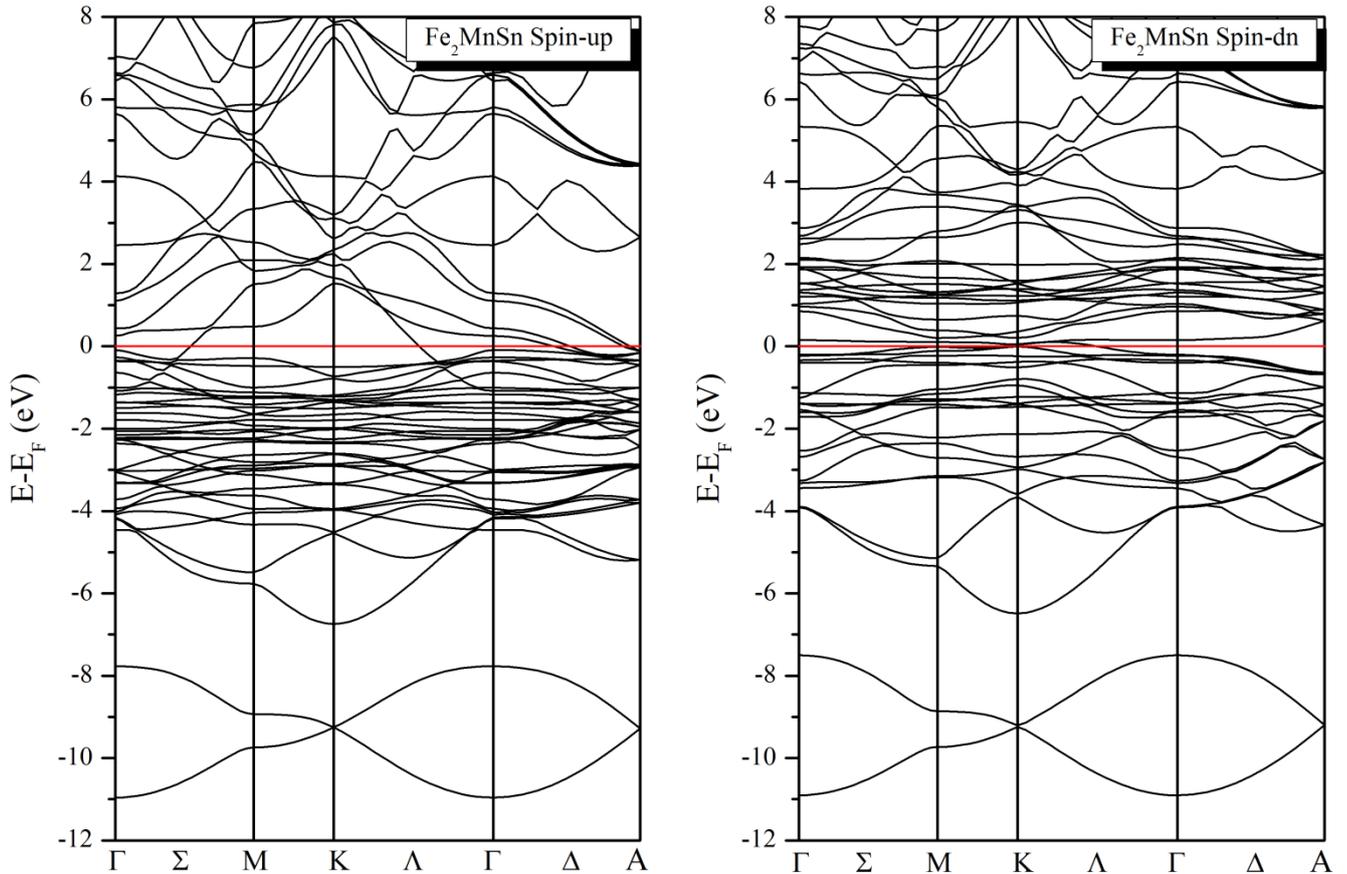


Figure III.11. Structures de bandes calculées de l'alliage Fe_2MnSn dans la structure D0_{19} en utilisant l'approximation GGA avec des électrons de spin-up et de spin-down.

La figure III.11 illustre une observation importante à savoir la présence d'états électroniques au niveau de Fermi (E_F) dans la structure de bande des électrons à spins majoritaires (spin-up) et celle des électrons à spins minoritaires (spin-down) à la fois pour ce composé Fe_2MnSn . Ce chevauchement de bandes (absence du gap énergétique) signifie que le système est métallique dans les deux orientations de spin.

En comparant les valeurs de la bande interdite « gap » dans les deux alliages Fe_2MnZ ($Z = \text{Si}$ et Ge) dans la direction des spin-minoritaires, on constate qu'elle diminue comme suit : $E_g(\text{Fe}_2\text{MnSi}) > E_g(\text{Fe}_2\text{MnGe})$.

III.4.1.2. Les matériaux X_2NO ($X = Be, Mg$ et Ca)

On a procédé aux calculs de la structure de bande pour nos alliages Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO avec l'approximation GGA en utilisant les paramètres de réseau précédemment optimisés. Les figures III.12, III.13 et III.14 montrent les structures de bandes énergétiques des alliages Heusler Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO de façon respective.

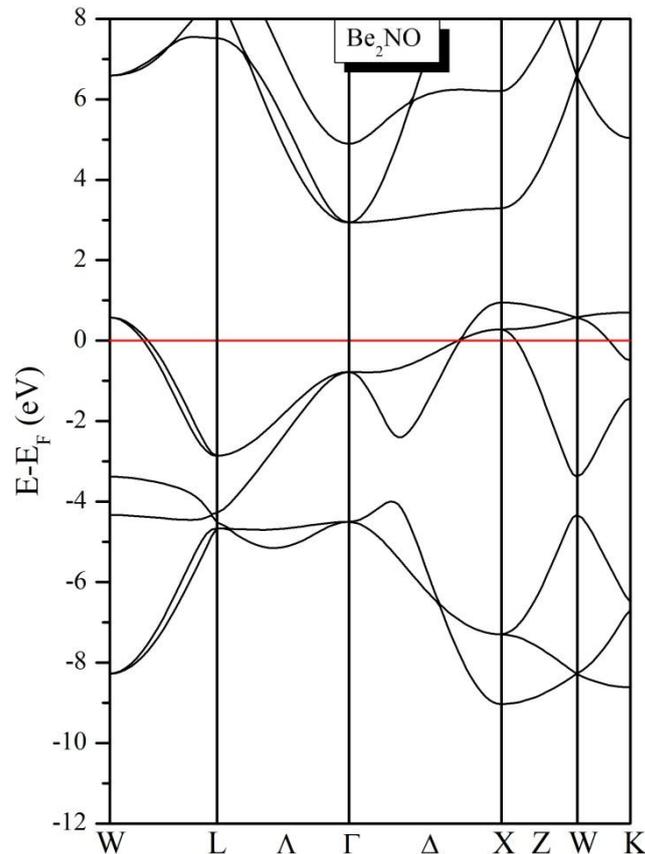


Figure III.12. Structure de bande calculée de l'alliage Be_2NO dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA.

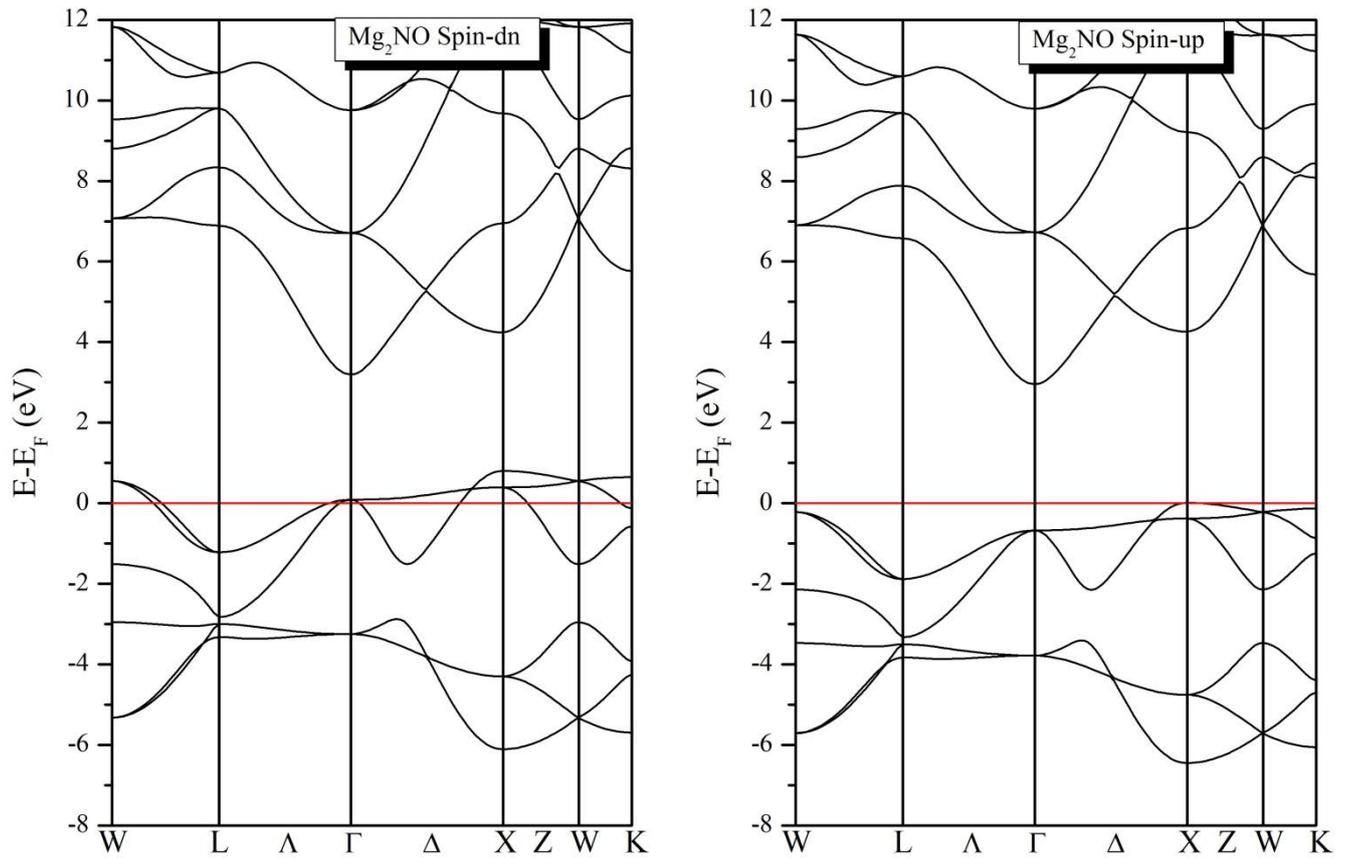


Figure III.13. Structures de bandes calculées de l'alliage Mg_2NO dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA avec des électrons de spin-up et de spin-down.

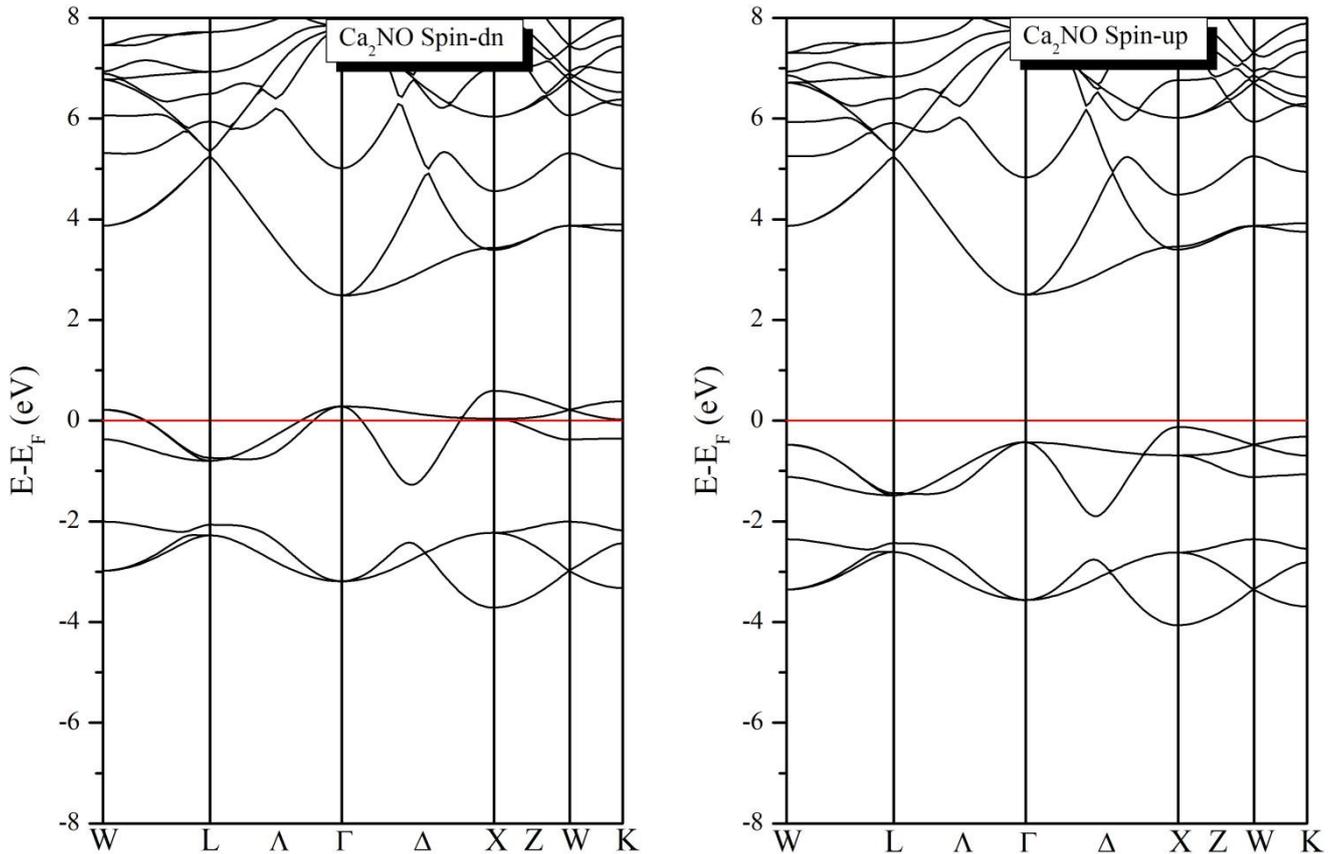


Figure III.14. Structures de bandes calculées de l'alliage Ca_2NO dans la structure L2_1 en utilisant l'approximation GGA avec des électrons de spin-up et de spin-down.

La première observation faite sur la structure de bande du matériau Be_2NO présentée par la figure III.12 révèle clairement une intersection au niveau de Fermi, et un gap énergétique au-dessus de E_F avec un caractère similaire d'un semi-conducteur.

En ce qui concerne les deux matériaux Mg_2NO et Ca_2NO illustrés dans les figures III.13 et III.14, la structure de bande des spins majoritaires (spin-up) fait apparaître un gap indirect X- Γ égal à 2,95 eV et 2,63 eV pour les deux matériaux respectivement, ce qui est le signe d'un caractère semi-conducteur, en revanche celle des spins minoritaires (spin-down) comporte des intersections au niveau de Fermi, et un caractère similaire d'un semi-conducteur.

Les figures III.13 et III.14 montrent aussi que les structures de bandes des électrons majoritaires et des électrons minoritaires ont des allures différentes, ce qui

veut dire que les deux composés Mg_2NO et Ca_2NO sont des matériaux ferromagnétique.

III.4.2. La densité d'états électroniques

La densité d'états électroniques (D-O-S) quantifie le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée dans le matériau considéré. Dans la représentation D-O-S, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. Ces courbes sont très riches en informations et permettent de visualiser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome. Le but de cette étude est de comprendre la variation de la population électronique près du niveau de Fermi (E_F).

De plus, pour mieux comprendre l'origine du magnétisme et de la demi-métallicité dans les alliages Heusler complets étudiés et pour déterminer quel type d'hybridation et quels états sont responsables du magnétisme, ainsi que pour essayer de clarifier la nature de la structure de bandes électroniques, il est intéressant de calculer la densité d'états totale (T-DOS) et partielle (P-DOS).

III.4.2.1 Les matériaux Fe_2MnZ ($Z= Si, Ge$ et Sn)

Les densités d'états totales des alliages Heusler ternaires Fe_2MnZ ($Z=Si, Ge$ et Sn) calculées et tracées avec polarisation de spin (spins majoritaires et spins minoritaires) dans la phase la plus stable en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre et l'approximation GGA-PBE sont indiquées dans les figures III.15, III.16 et III.17.

La demi-métallicité est souvent due à la combinaison entre deux densités d'états différentes (une densité d'états d'un métal pour une directeur de spin, et une densité d'états d'un semi-conducteur pour l'autre directeur de spin), mais la définition de la demi-métallicité est liée principalement à la polarisation complète (100 %) au niveau de Fermi, et à la règle de Slater-Pauling (un moment magnétique total entier).

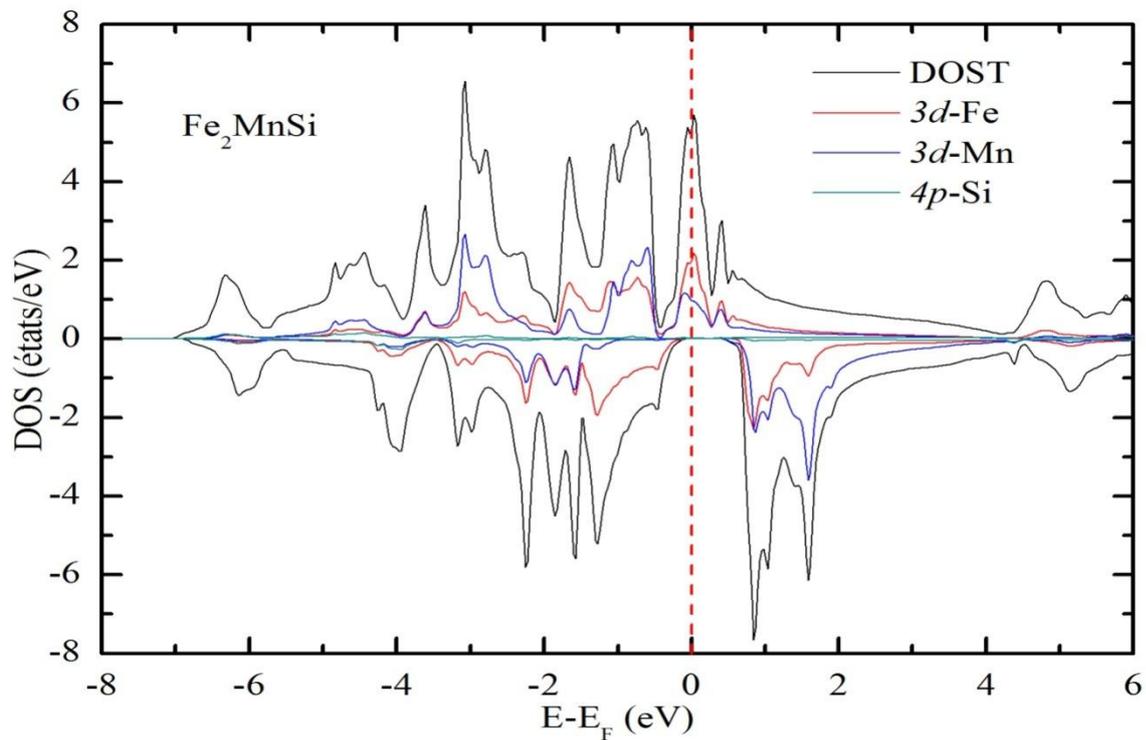


Figure III.15. Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle d'alliage Heusler complet Fe_2MnSi pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires.

D'après la figure III.15, il est évident que les électrons majoritaires (spin-up) ont un caractère métallique, en revanche les électrons minoritaires (spin-down) ont un caractère semi-conducteur avec un écart autour du niveau de Fermi pour notre composé Fe_2MnSi . Cet écart énergétique dans le cas des électrons minoritaires correspond à une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi qui se traduit par un caractère demi-métallique à l'état d'équilibre.

La contribution des états électroniques est différente d'un atome à un autre ce qui permet de tirer quelques observations :

Au-dessous du niveau de Fermi, les atomes Mn et Fe ont une contribution beaucoup plus dominante que l'autre élément dans une gamme d'énergies située entre -3 eV et 0 eV pour la densité d'états totales (D-O-S) des spins majoritaires et minoritaires due aux électrons $3d\text{-Mn}$ et $3d\text{-Fe}$ dans ce composé par contre la contribution de l'élément Si est très faible.

Au-dessus du niveau de Fermi, on constate également que la contribution primordiale dans la gamme d'énergies entre 0 eV et 5 eV est très essentiellement occupée par les états $3d$ des atomes de Mn et de Fe, variant entre les électrons majoritaires et minoritaires, accompagnée d'une contribution faible et quasiment inexistante de l'élément Si.

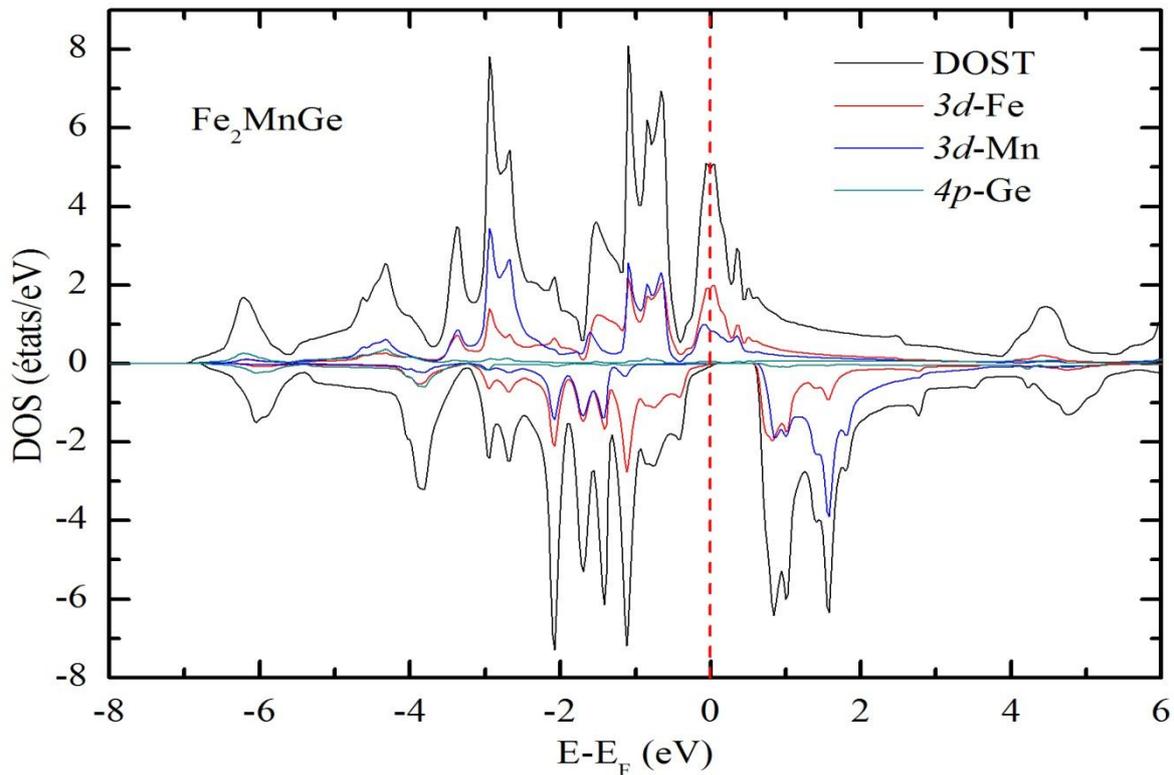


Figure III.16. Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle de l'alliage Heusler Fe_2MnGe .

Suivant la figure III.16, dans le cas du composé Heusler Fe_2MnGe , il est bien claire que les électrons majoritaires (spin-up) ont un caractère métallique et les électrons minoritaires (spin-down) ont un caractère semi-conducteur avec la présence d'un gap autour du niveau de Fermi, ce qui justifie la polarisation de spin de 100% et qui explique le caractère demi-métallique à l'état stable, comme dans le cas de l'alliage Fe_2MnSi .

Au-dessous et au-dessus du niveau de Fermi, il est clair que la principale contribution provient des atomes de Mn et de Fe, tandis que celle de l'atome de Ge est pratiquement nulle.

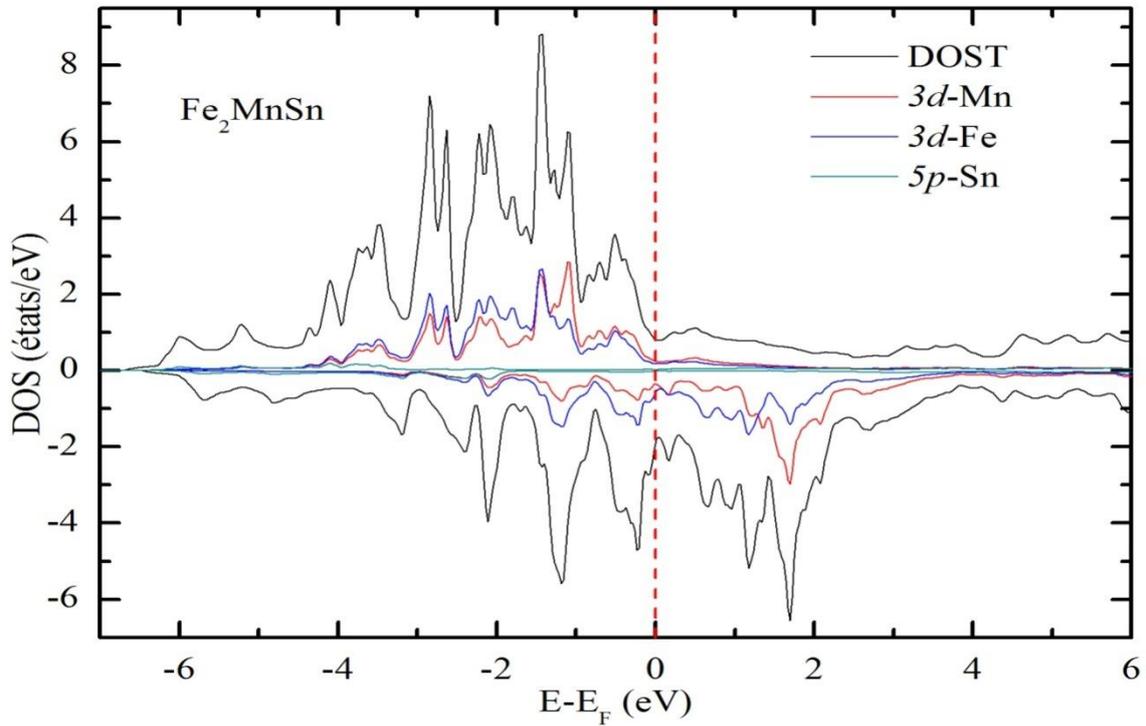


Figure III.17. Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle de l'alliage Heusler Fe_2MnSn .

On peut observer de la figure III.17 des pics qui traversent le niveau de Fermi ce qui indique que le composé Fe_2MnSn est métallique avec une polarisation de spin inférieure à 100%, $P (\%) = 40,73\%$. Les densités d'états des spins majoritaires et minoritaires au-dessous du niveau de Fermi présentent des pics dus à la contribution des états d des atomes Fe et Mn. Le même cas se présente pour les spins minoritaires au-dessus de niveau de Fermi avec une très faible contribution dans la direction des spins majoritaires.

III.4.2.2. Les matériaux X_2NO ($X= Be, Mg$ et Ca)

Connaître la densité d'état des matériaux X_2NO étudiés est essentiel pour comprendre et confirmer leurs propriétés, cela nous renseigne également sur la distribution de la contribution des différentes orbitales des atomes qui composent ce type de matériau. Les densités d'état totales (T-DOS) et partielles (P-DOS) des alliages Heusler X_2NO ($X=Be, Mg$ et Ca) sont présentées dans les figures III.18, III.19 et III.20 en utilisant les paramètres d'équilibre ainsi que l'approximation GGA.

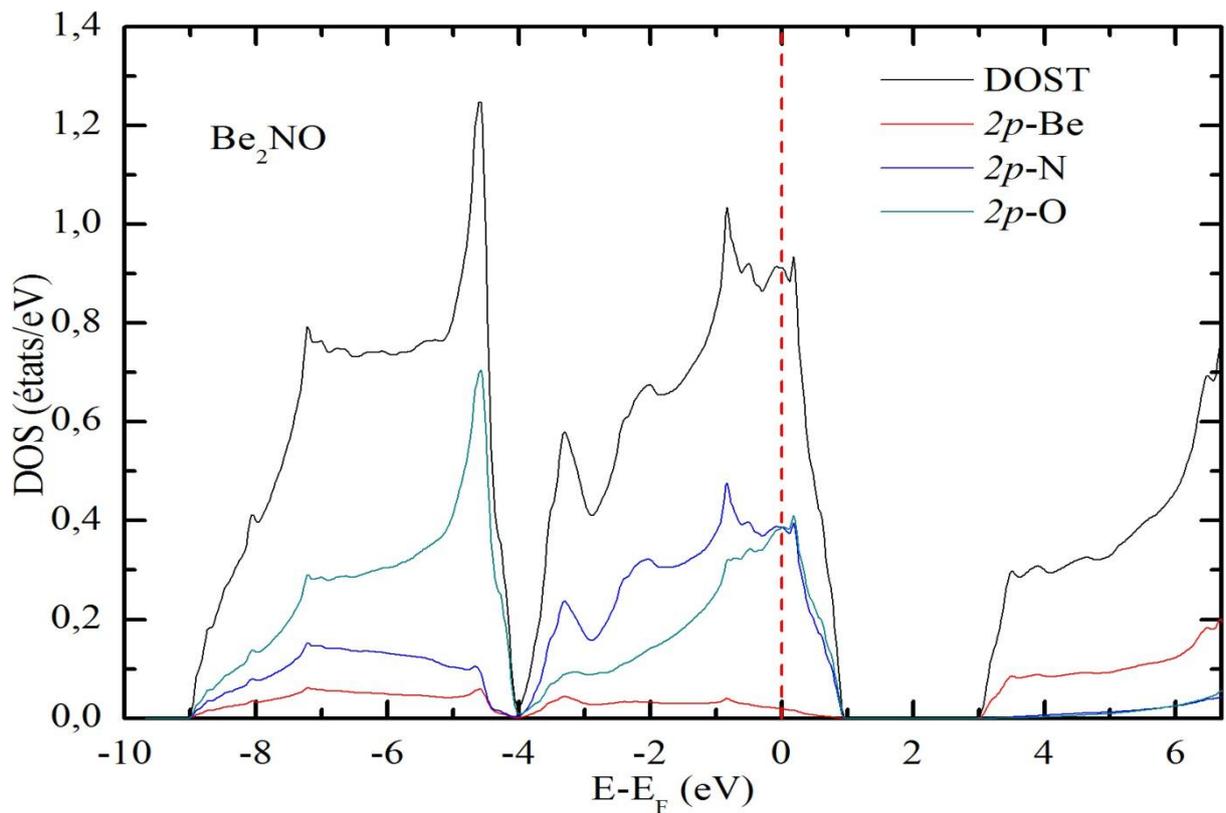


Figure III.18. Calcul de la densité d'états totale et partielle de l'alliage Heusler complet Be_2NO .

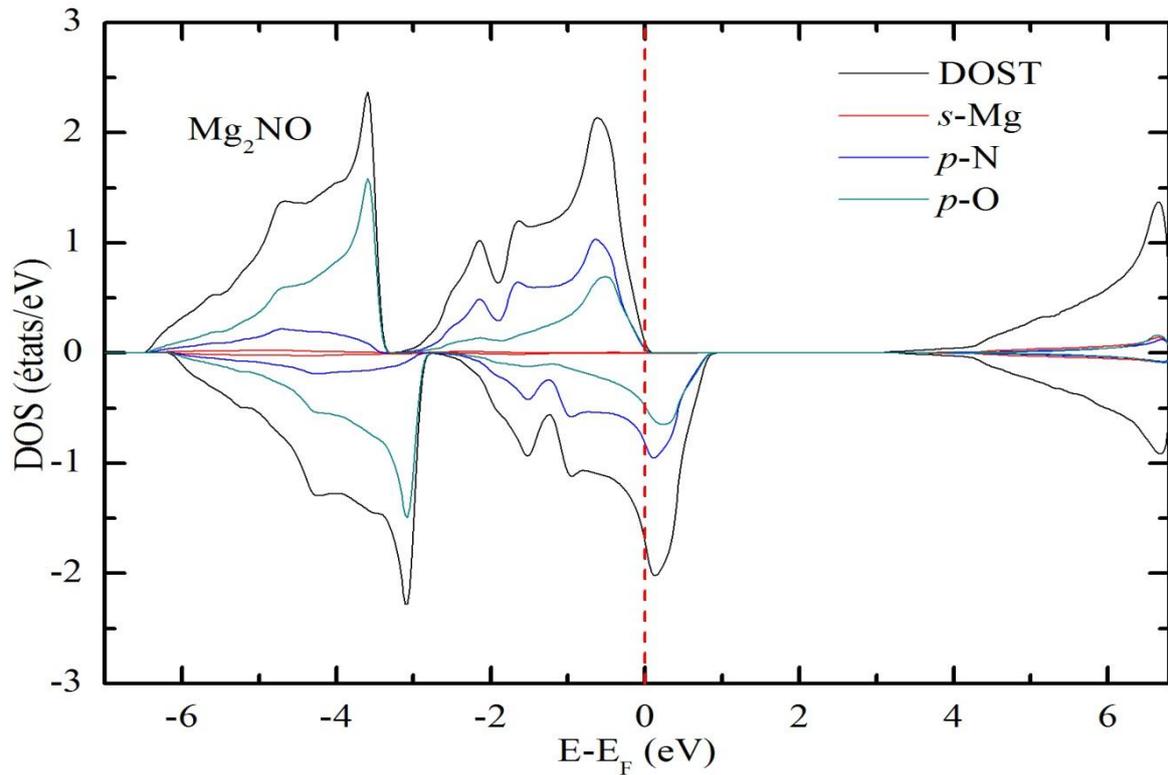


Figure III.19. Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle de l'alliage Heusler Mg_2NO .

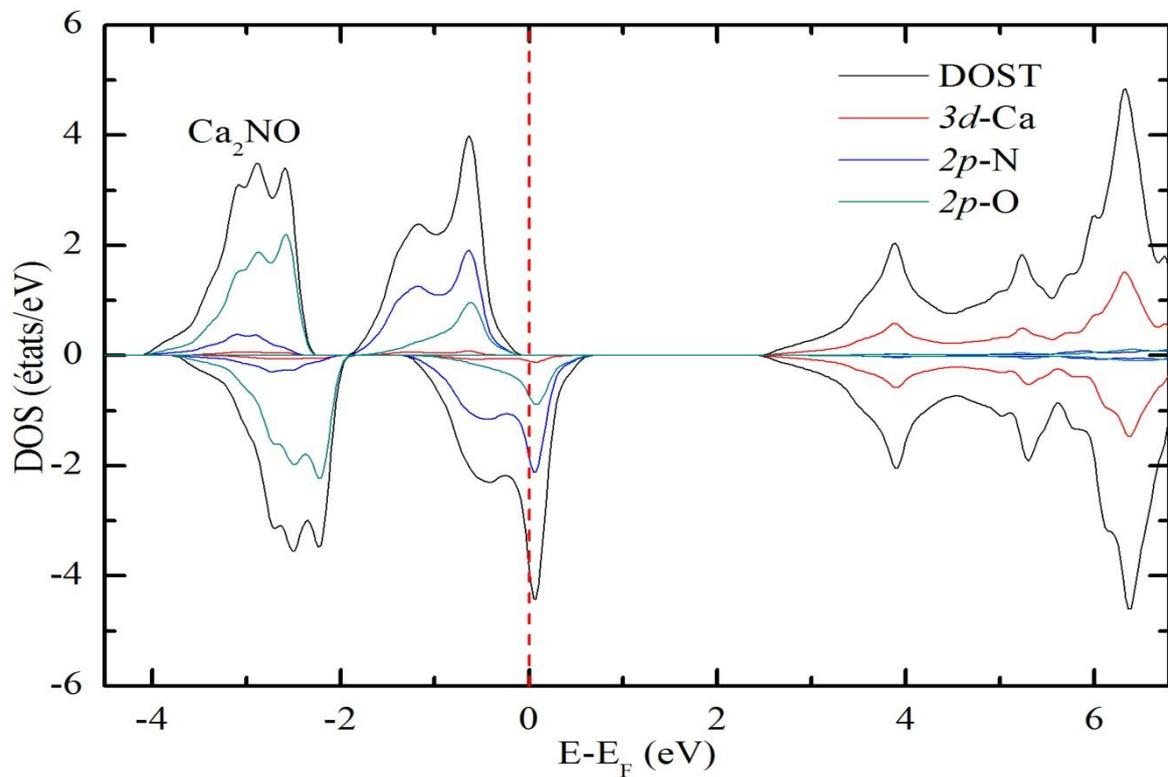


Figure III.20. Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle de l'alliage Heusler Ca_2NO .

La figure III.18 montre la densité d'état totale et partielle (T-DOS et P-DOS) du composé Be_2NO . On remarque qu'il existe une forte contribution des deux éléments N et O ainsi qu'une faible contribution de l'atome Be.

D'après la figure III.19, on constate qu'au-dessous et au-dessus du niveau de Fermi, les atomes N et O qui contribuent majoritairement et les atomes Mg contribuent très faiblement à la densité d'états (D-O-S) totale du composé Mg_2NO pour les spins majoritaires et minoritaires, et cela provenant des électrons $2p\text{-N}$ et $2p\text{-O}$.

Selon la figure III.20 pour les deux directions des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Heusler Ca_2NO , les spectres des densités d'états calculées montrent un pic loin du niveau de Fermi qui est dû aux états $3d$ de l'atome Ca et les autres pics qui viennent immédiatement en dessous et au-dessus du niveau de Fermi résultent principalement de la contribution des états $2p$ des deux atomes N et O. Après comparaison, nous pouvons nettement voir que les états $2p\text{-O}$ sont moins importants que ceux des états $2p\text{-N}$.

On remarque aussi d'après les figures III.19 et III.20, que les deux composé Ca_2NO et Mg_2NO présentent une polarisation complète (de 100 %) au niveau de Fermi, ce qui indique leurs caractère demi-métallique.

III.5. Propriétés magnétiques :

Les alliages Heusler ont des caractéristiques magnétiques très attrayantes. Il est possible d'étudier différents phénomènes magnétiques (itinérants et localisés) dans la même famille de ces alliages. Ce vaste comportement reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes, bien que la majorité des alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques.

Les propriétés magnétiques nous fournissent des informations particulières sur le moment magnétique, qui est un indicateur extrêmement important et qui est calculé sur la base de la différence entre le nombre total d'occupations des orbitales de spin majoritaires et le nombre total d'occupations des orbitales de spin minoritaires.

III.5.1. Les alliages Heusler Fe_2MnZ ($Z=\text{Si}$, Ge et Sn)

En vue de la compréhension de l'origine du magnétisme dans les alliages Heusler Fe_2MnZ étudiés, le calcul des propriétés magnétiques à l'état fondamental a été effectué afin de confirmer certains des résultats précédents.

Le tableau III.8 présente les valeurs obtenues pour le calcul du moment magnétique total des alliages Heusler Fe_2MnZ ($Z=\text{Si}$, Ge et Sn), du moment magnétique local (atomique) et interstitiel des atomes Fe, Mn, Si, Ge et Sn à l'équilibre en appliquant l'approximation GGA-PBE et GGA+mBJ (pour Fe_2MnGe). Toutes les valeurs de moments magnétiques indiquées sont exprimées en unités de magnéton de Bohr (μ_B) et par cellule unitaire.

L'alliage		Total	Fe	Mn	Z	Interstitiel
Fe_2MnSi ($\text{L}2_1$)	Nos calculs	3,000	0,268	2,459	-0,009	0,014
	Ref [131]	3,000	0,530	2,490	-0,010	
Fe_2MnGe ($\text{L}2_1$)	Nos calculs: (GGA)	3,005	0,196	2,612	-0,015	0,016
	(GGA+mBJ)	3,000	0,155	2,797	-0,027	-0,080
	Ref [131]	3,000	0,380	2,610	-0,010	
Fe_2MnSn ($\text{D}0_{19}$)	Nos calculs	7,190	2,228	2,792	-0,095	0,037
	Ref [128]	6,500	2,300	2,300	-0,150	

Tableau III.8. Le moment magnétique total et local en (μ_B) des composés Heusler ternaires Fe_2MnZ .

Le moment magnétique total des composés full-Heusler de stœchiométrie X_2YZ et le nombre d'électrons de valence sont liés par la relation de Slater-Pauling suivant cette expression :

$$M_{tot} = N_V - 24$$

Sur la base des données du tableau III.8, on remarque que dans les trois matériaux Fe_2MnZ , la contribution de l'élément Mn est très présente et plus importante que les moments magnétiques des autres éléments. Il ressort également que, selon les valeurs atteintes, le moment magnétique total de ces composés est principalement dû à l'atome de manganèse.

On constate aussi que le moment magnétique total est égal à $3,00 \mu_B$ pour les deux composés Fe_2MnZ ($Z = Si$ et Ge) de sorte que le moment magnétique de ces derniers confirme le caractère demi-métallique et satisfait clairement à la règle de Slater-Pauling. En revanche, le troisième matériau Fe_2MnSn possède un moment magnétique total non-entier de valeur $7,19 \mu_B$ ce qui conduit à un comportement métallique.

III.5.2. Les alliages Heusler X_2NO ($X=Be, Mg$ et Ca)

Dans cette section, nous étudions les propriétés magnétiques des composés X_2NO ($X=Be, Mg$ et Ca), les résultats des moments magnétiques obtenus par l'approximation GGA partiels et totaux semblent être pratiquement égaux pour les deux matériaux Mg_2NO et Ca_2NO , alors que la situation inverse est vraie pour l'autre matériau Be_2NO . Le Tableau III.9 regroupe les valeurs obtenues du moment magnétique total et partiel en (μ_B) à l'équilibre pour les composés X_2NO , ainsi que pas de résultats trouvés permettant de comparer nos résultats par d'autres méthodes théoriques ou expérimentales.

L'alliage	Total	X	N	O	Interstitiel
Be ₂ NO (L ₂₁)	0,000	/	/	/	/
Mg ₂ NO (L ₂₁)	1,000	-0,003	0,535	0,399	0,072
Ca ₂ NO (L ₂₁)	1,000	0,003	0,588	0,276	0,131

Tableau III.9. Le moment magnétique total et local en (μ_B) des composés Heusler d^0 X₂NO.

D'après le tableau ci-haut, les moments magnétiques partiels des deux composés Mg₂NO et Ca₂NO augmentent progressivement avec l'augmentation du numéro atomique de l'élément X. En effet, la principale contribution aux deux moments magnétiques totaux, qui sont égaux, dépend principalement des états électroniques des deux atomes N et O.

On constate aussi que sur les trois matériaux étudiés X₂NO, les deux composés Mg₂NO et Ca₂NO comportent un moment magnétique entier, ce qui valide la nature demi-métallique de ces deux composés, à l'exception du composé Be₂NO qui est non-magnétique.

III.6. L'effet de la température :

Dans cette partie, on se limite uniquement à l'effet de la température sur quelques grandeurs thermodynamiques, tel que le volume, le module de rigidité, le coefficient de dilatation thermique et la chaleur spécifique à volume constant. Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé le code Gibbs2 [132]. Du fait que la majorité des composés étudiés sont des matériaux magnétiques, nous avons pris une gamme de température qui prend en considération de la température de Curie de ces alliages.

Les composés Fe₂MnSi et Fe₂MnSn ont des températures de Curie (T_C) de 270 K [133] et 325 K [128], respectivement. Pour le composé Fe₂MnGe on a $T_C = 566$ K, elle est prédite selon la formule [134]:

$$T_C = 23 + 181.M$$

Où M est le moment magnétique total du composé (en μ_B).

Les composés Mg_2NO et Ca_2NO ont une température $T_C = 204$ K, selon la formule précédente [134], tandis que le composé Be_2NO est un matériau non-magnétique.

Selon ces températures limites, nous avons pris une gamme de température entre 0K et 600K pour les composés Fe_2MnZ , et une gamme entre 0K et 300K pour les composés X_2NO .

La figure III.21 montre la variation du volume V (Bohr^3), pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn (à pression nulle) en fonction de la température.

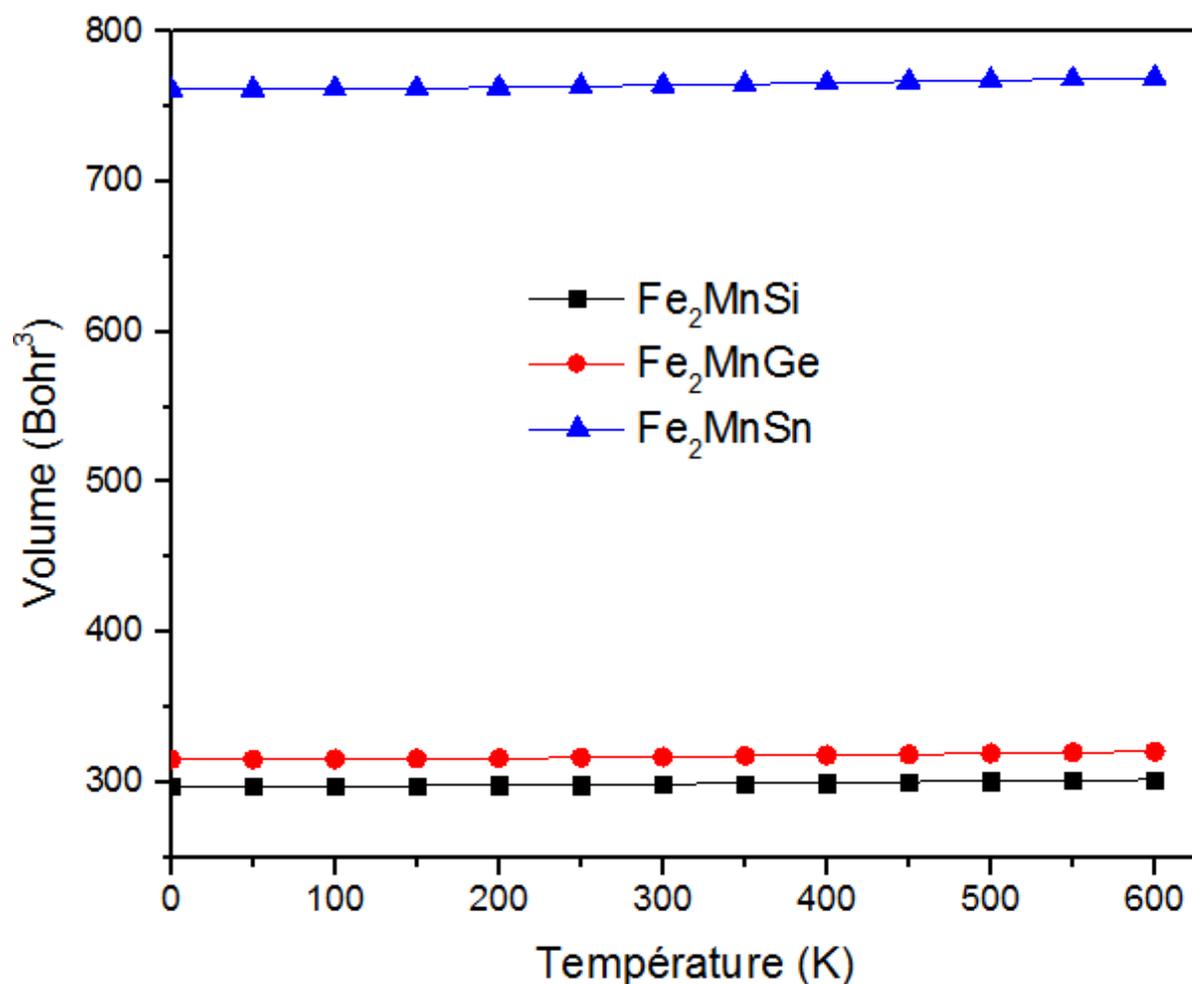


Fig. III-21: Variation du volume en fonction de la température, pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn , à pression nulle.

On remarque bien que le volume augmente légèrement d'une façon quasi-linéaire linéairement en fonction de la température.

La figure III.22 montre la variation du volume V (Bohr^3), pour les composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO (à pression nulle) en fonction de la température.

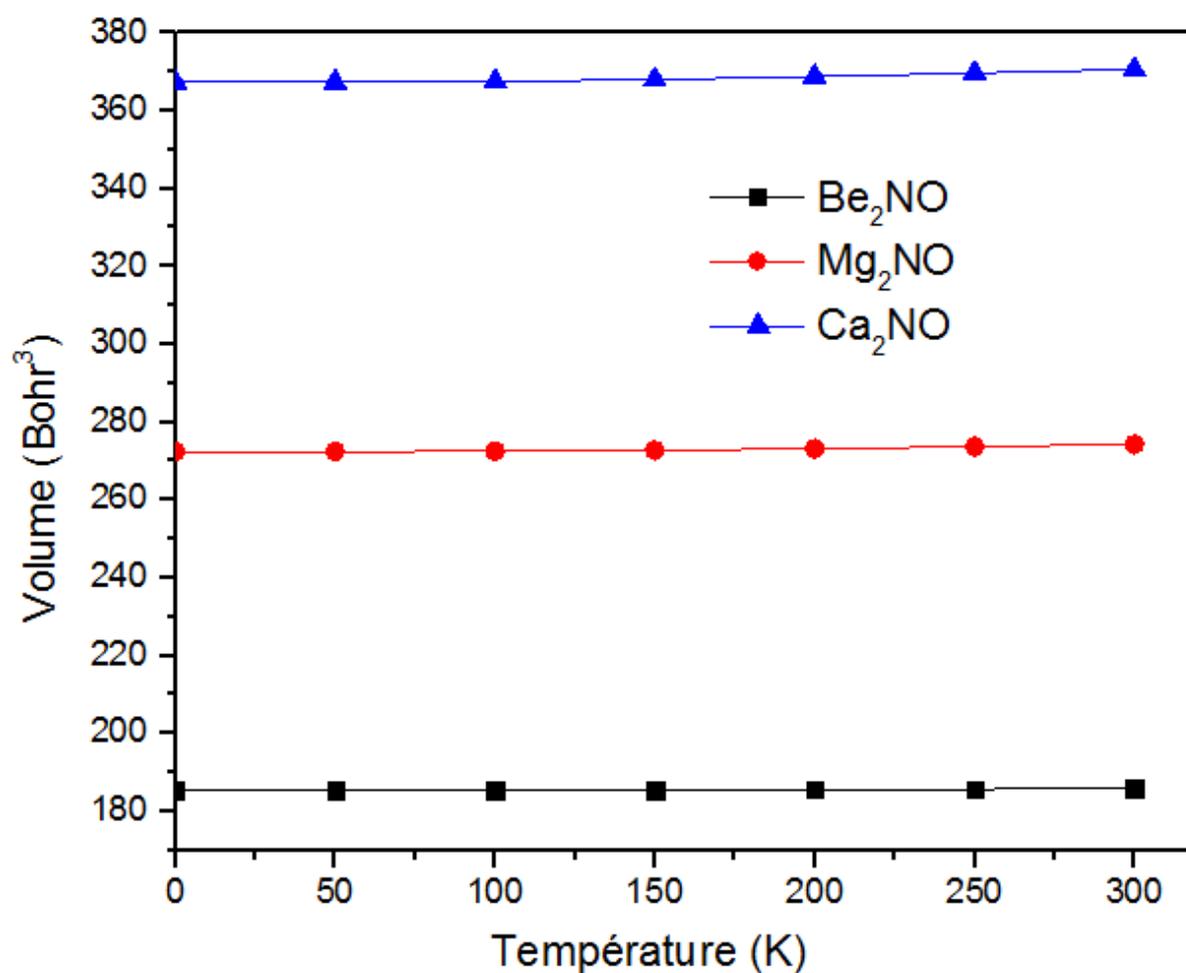


Fig. III-22: Variation du volume en fonction de la température, pour les composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO , à pression nulle.

On remarque aussi que le volume augmente légèrement d'une façon quasi-linéaire linéairement en fonction de la température.

La figure III.23 montre la variation du module de rigidité B (GPa), pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn (à pression nulle) en fonction de la température.

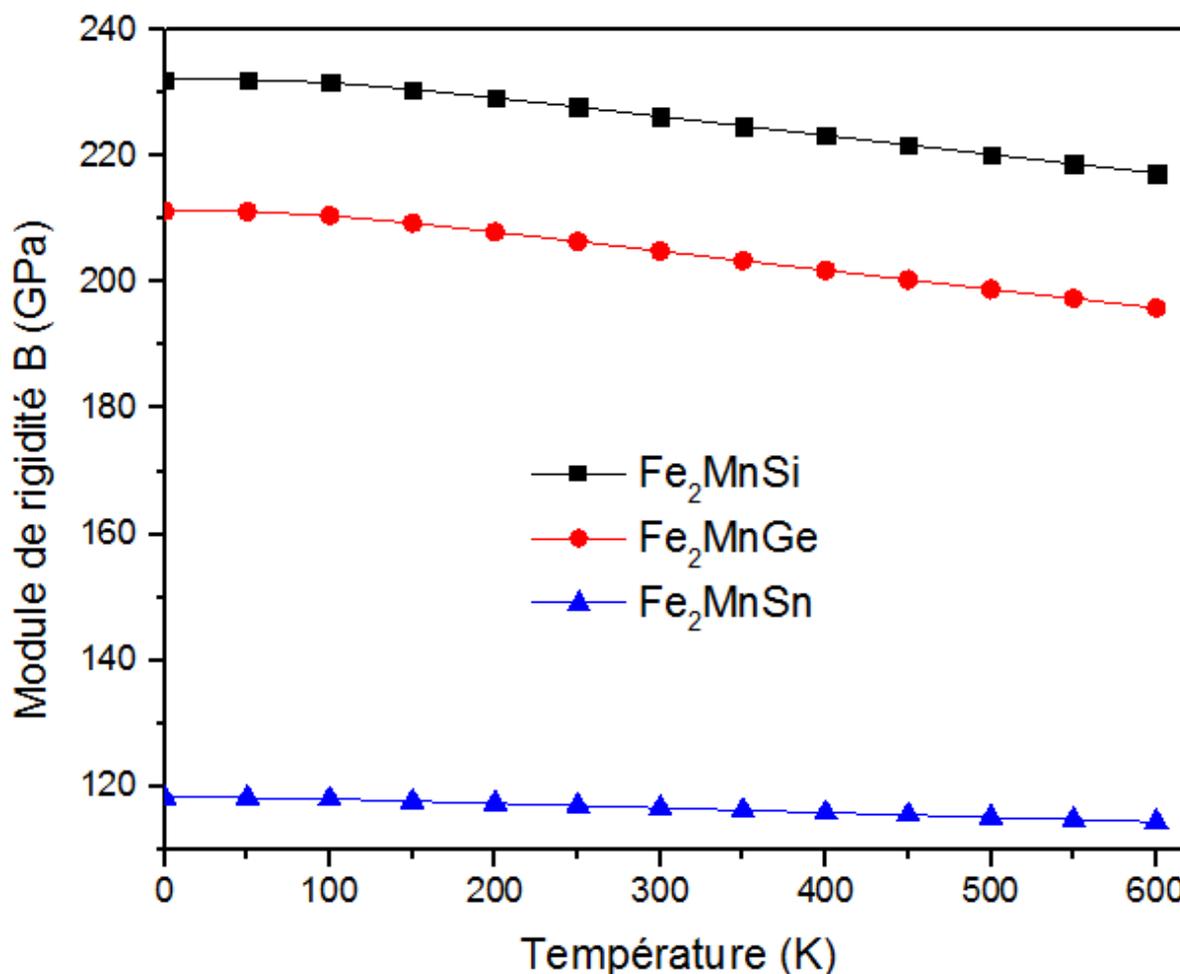


Fig. III-23: Variation du module de rigidité en fonction de la température, pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn , à pression nulle.

On remarque bien que le module de rigidité décroît légèrement d'une façon quasi-linéaire linéairement en fonction de la température. On remarque aussi que le composé Fe_2MnSn est moins rigide parmi les trois matériaux.

La figure III.24 montre la variation du module de rigidité B (GPa), pour les composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO (à pression nulle) en fonction de la température.

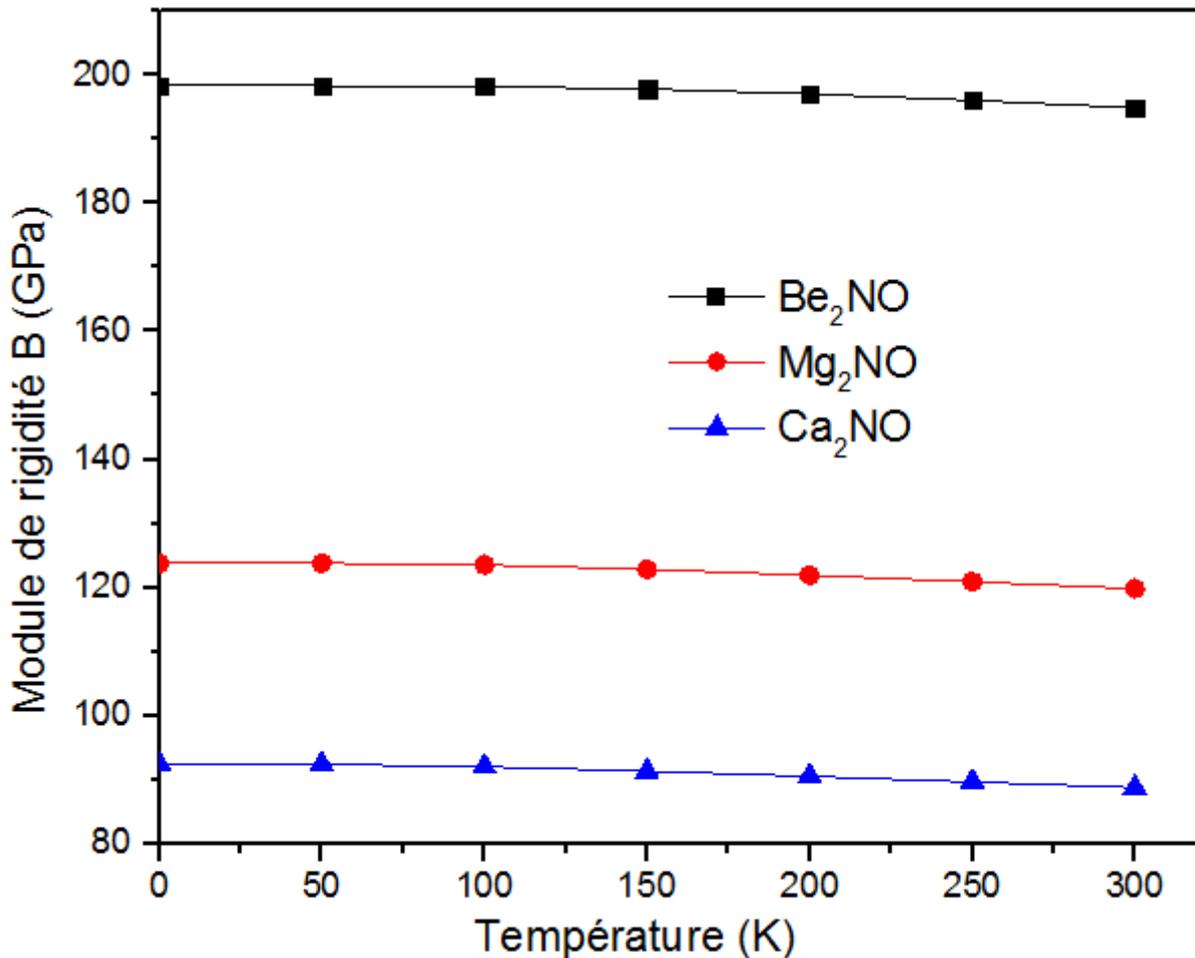


Fig. III-24: Variation du module de rigidité en fonction de la température, pour les composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO , à pression nulle.

De la même manière, on remarque que le module de rigidité décroît légèrement d'une façon quasi-linéaire en fonction de la température, et aussi que le composé Be_2NO est le moins rigide parmi les trois matériaux.

La figure III.25 illustre la variation du coefficient de dilatation thermique, pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn (à pression nulle) en fonction de la température.

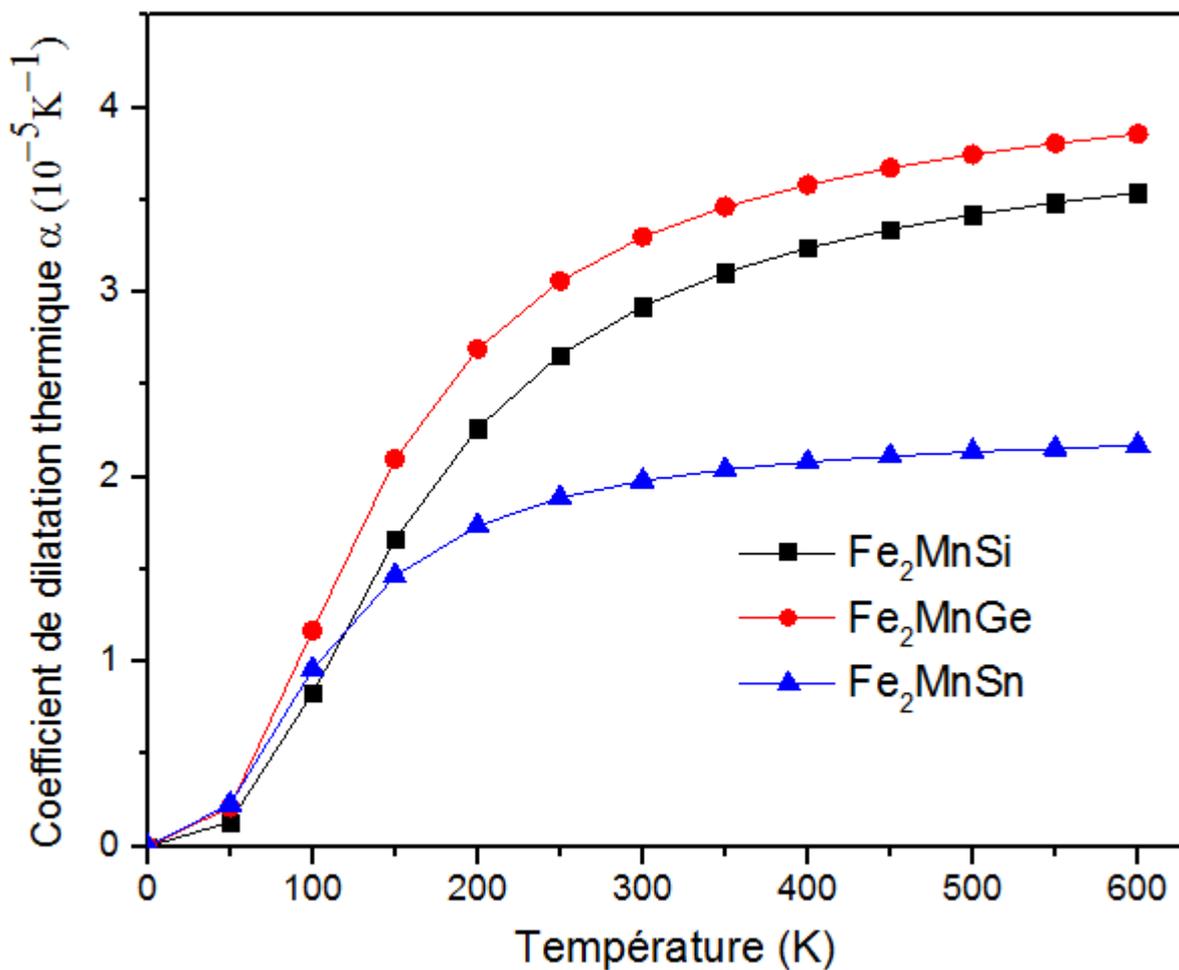


Fig. III-25: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température, pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn , à pression nulle.

D'après la figure, il semble que le coefficient de dilatation thermique varie proportionnellement à T^3 pour les températures moins de 300 K, et augmente légèrement au-dessus de cette température.

La figure III.26 illustre la variation du coefficient de dilatation thermique, pour les composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO (à pression nulle) en fonction de la température.

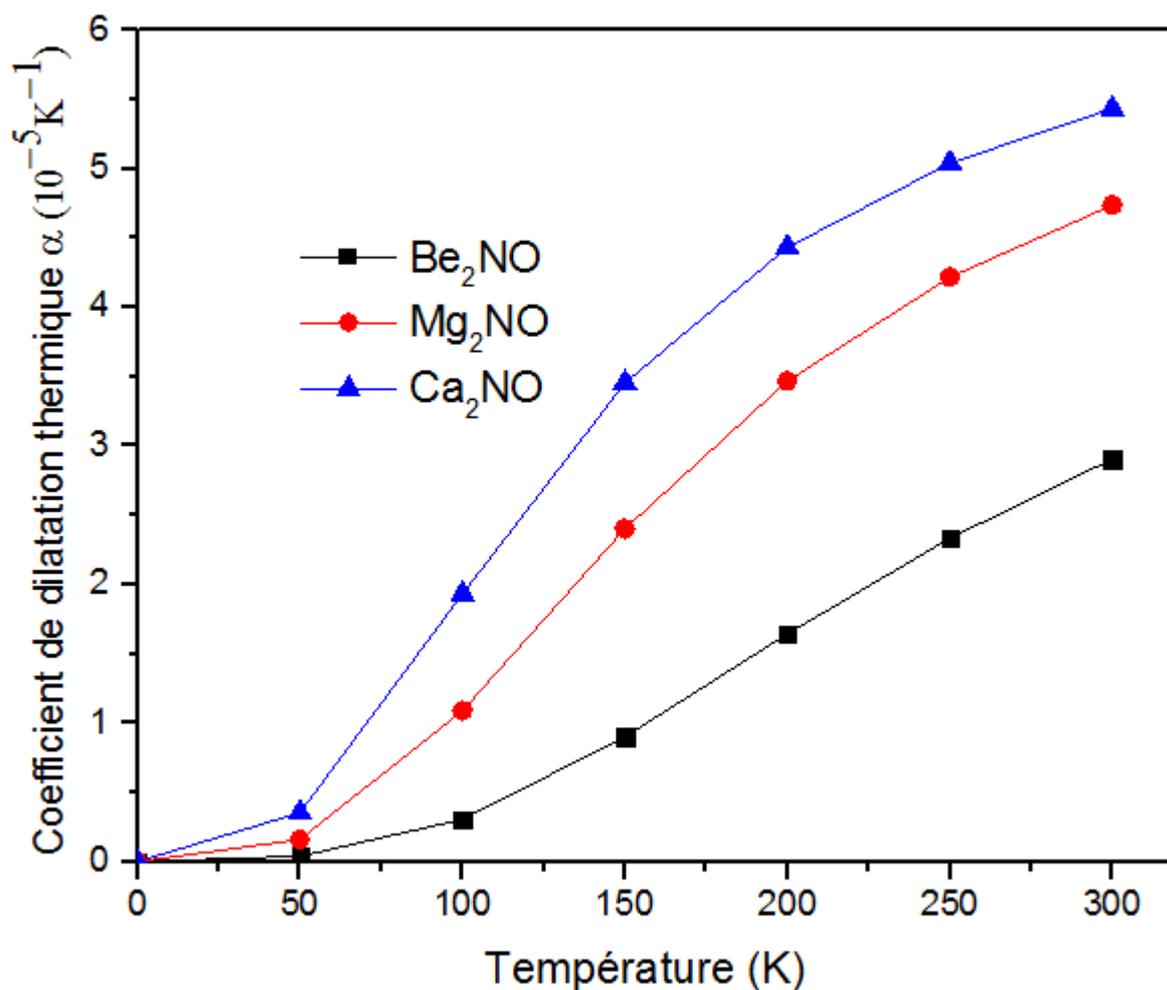


Fig. III-26: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température, pour les composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO , à pression nulle.

Il est clair, d'après la figure ci-dessus, que le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement pour les températures entre 0 K et 100 K, puis il augmente d'une manière presque linéaire entre 100 K et 300 K.

La figure III.27 illustre la variation de la chaleur spécifique (à volume constant), pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn (à pression nulle) en fonction de la température.

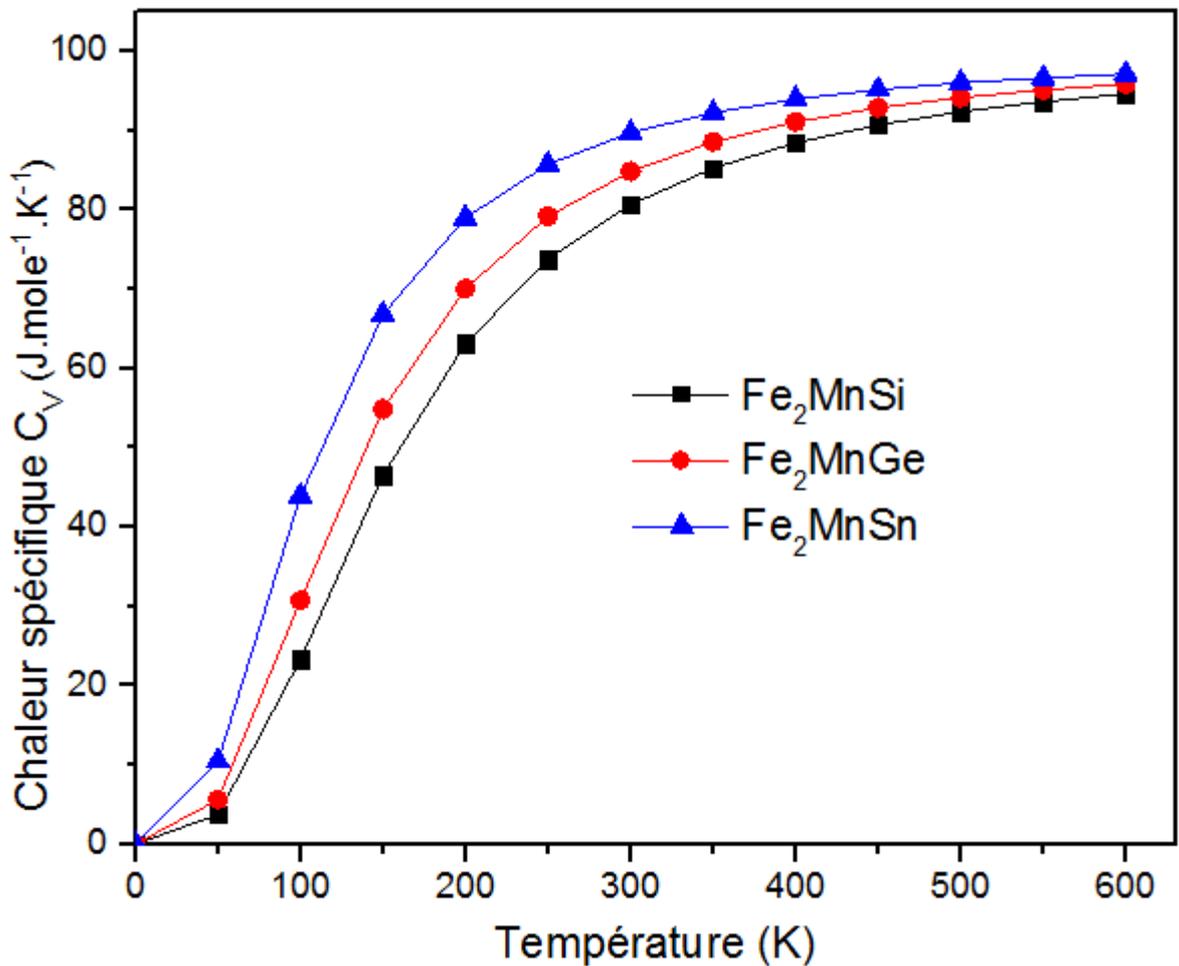


Fig. III-27: Variation de la chaleur spécifique (à volume constant) en fonction de la température, pour les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe et Fe_2MnSn , à pression nulle.

Comme illustré dans la figure III-27, la chaleur spécifique augmente rapidement pour les températures entre 0 K et 300 K, presque proportionnellement à T^3 , puis elle tend vers une limite spécifique.

La même valeur limite, est dite "limite de Dulong-Petit", et pour ces composés de formule chimique X_2YZ , (avec quatre atomes dans la cellule élémentaire), elle est autour de 100 J/mole.K.

Il est possible de déduire cette valeur à l'aide de l'expression suivante [135]:

$$C_V(\text{lim}) = 3.R.N$$

Telle que R est la constante des gaz parfaits (8,31 SI), et N le nombre d'atomes dans la maille élémentaire.

Dans le cas de nos composés:

$$C_V(\text{lim}) = 3 \times 8,31 \times 4 = 99,72 \text{ J/mole.K}$$

La figure III.28 illustre la variation de la chaleur spécifique (à volume constant), pour les composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO (à pression nulle) en fonction de la température.

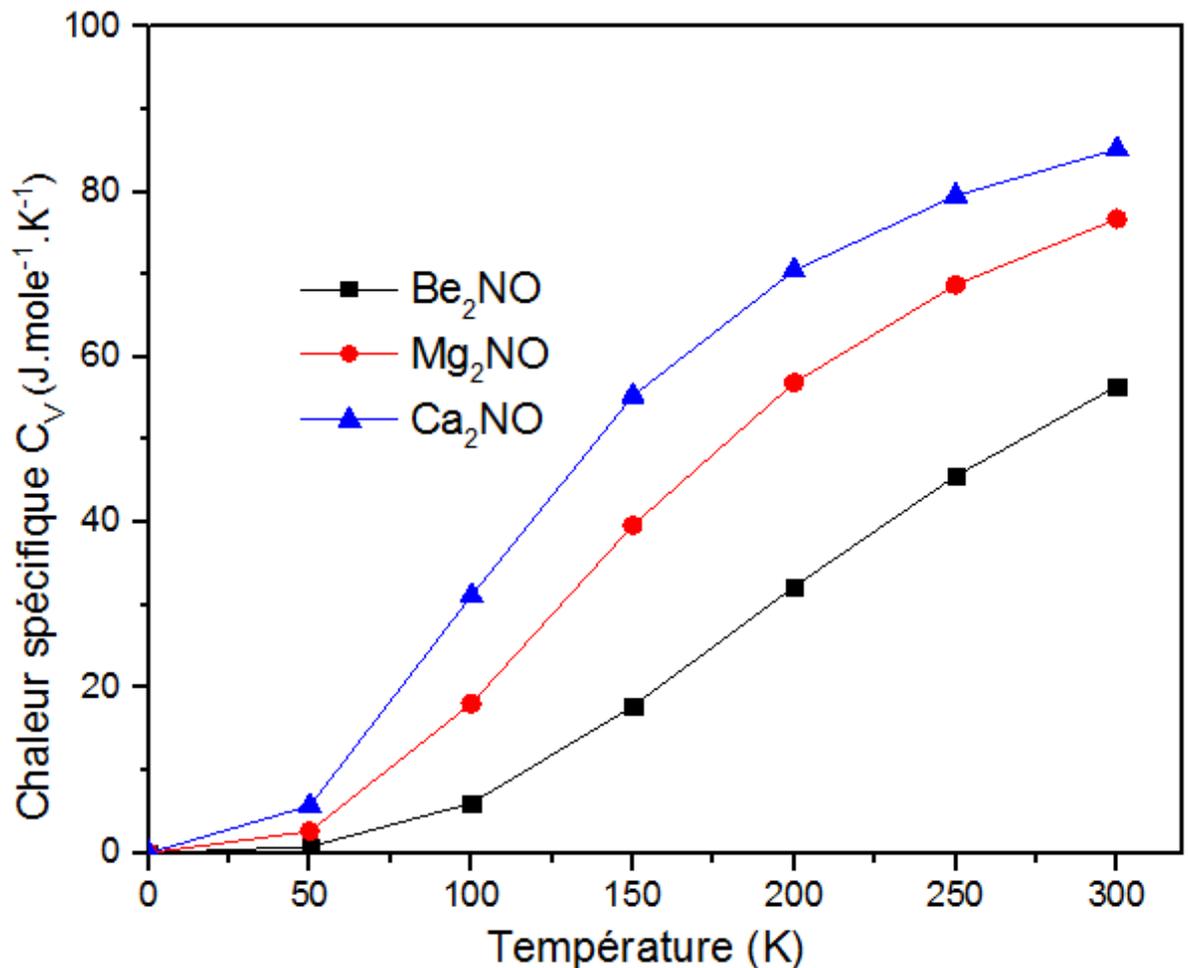


Fig. III-28: Variation de la chaleur spécifique (à volume constant) en fonction de la température, pour les composés Be₂NO, Mg₂NO et Ca₂NO, à pression nulle.

Comme illustré dans la figure III-28, la chaleur spécifique augmente rapidement pour les températures entre 0 K et 300 K, presque proportionnellement à T^3 , puis elle tend vers une limite spécifique.

On remarque que (d'après la figure ci-dessus) que la chaleur spécifique augmente plus vite pour les températures entre 0 K et 100 K, puis il augmente d'une manière presque linéaire entre 100 K et 300 K, mais elle reste loin de la limite de Dulong-Petit à cause de cette basse gamme de température .

III.7. Conclusion

Ce chapitre nous a apporté une bonne appréhension sur les aspects structuraux, électroniques et magnétiques des matériaux Fe_2MnZ appartenant à la famille des alliages ternaires Heusler X_2YZ . D'autre part, ce travail est intéressant dans la mesure où il traite également d'autres types de composés d⁰ X_2NO de la même famille Heusler X_2YZ qui n'ont jamais été abordés auparavant.

Les résultats obtenus dans la première étude indiquent que les matériaux à base de Fe_2MnZ ($\text{Z}=\text{Si}$, Ge et Sn) peuvent présenter un intérêt significatif du point de vue des applications spintroniques en raison de leurs propriétés électroniques, observées en particulier dans les matériaux Fe_2MnSi et Fe_2MnGe en ce qui concerne la propriété demi-métallique avec une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi, tandis que le troisième matériau Fe_2MnSn à un caractère métallique ce qui le rendre loin de cette propriété, avec une polarisation en spin qui n'atteigne pas 100%.

Ce chapitre sert également à expliquer les résultats rencontrés dans la deuxième étude dédiée aux matériaux basés sur X_2NO ($\text{X}=\text{Be}$, Mg et Ca), dans laquelle les conclusions ont permis de constater que l'étude des structures de bandes électroniques et de la densité d'états donnent une explication détaillée sur la contribution des atomes dans la structure électronique et montrent que les deux composés Mg_2NO et Ca_2NO ont un caractère demi-métallique (HM) avec une polarisation de spin complète (100 %) alors que le composé Be_2NO est un matériau de nature non-magnétique.

Pour confirmer nos résultats, nous avons pris en considération les valeurs de l'écart énergétique "gap" et du moment magnétique trouvées dans ces études théoriques.

L'effet de la température montre que la variation de quelques grandeurs spécifiques pour nos composés de forme X_2YZ (Fe_2MnZ et X_2NO), ne présente aucune anomalie pour les températures inférieures à la température critique (température de Curie, T_C).

Nous pensons que l'estimation théorique ab-initio est un moyen raisonnable pour obtenir des informations aussi importantes et que les résultats obtenus serviront également de référence pour d'autres travaux expérimentaux ultérieures afin de promouvoir les applications spintroniques des matériaux étudiés.

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons appliqué une méthode de calcul ab-initio de type FP-LAPW avec l'approche GGA dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k en vue de procéder à l'investigation théorique des propriétés physiques et plus particulièrement les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages ternaires X_2YZ de Heusler, à savoir : les paramètres d'équilibre de l'optimisation structurale, la structure de bande, la densité d'états totale et partielle, le moment magnétique et la polarisation du spin pour chaque composé.

L'objectif majeur de ce travail est d'identifier les qualités d'une série de matériaux de la famille X_2YZ des alliages full-Heusler dans laquelle nous avons choisi les composés Fe_2MnZ ($Z=Si, Ge, Sn$) et X_2NO ($X=Be, Mg, Ca$) pouvant indiquer s'ils sont de bons candidats sur le plan des applications de la spintronique.

Dans un premier temps, notre attention s'est portée sur l'étude de la première classe très spécifique d'alliages de Heusler ferromagnétiques de type Fe_2MnZ . Ce choix est motivé essentiellement par leur intérêt pour les propriétés électroniques et les valeurs des moments magnétiques obtenus. Deuxièmement, nous nous intéressons à la mesure de nouveaux types de composés $d^0 X_2NO$ de la même famille Heusler X_2YZ encore jamais étudiés. En voici les principaux résultats auxquels nous sommes parvenus :

✓ La première étape la plus importante consiste à déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental. Pour les deux composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe , la structure la plus stable est $L2_1$ dans l'état ferromagnétique, tandis que le troisième matériau Fe_2MnSn est plus stable dans la phase hexagonale ferromagnétique $D0_{19}$. En outre, la configuration la plus favorable pour les composés Be_2NO , Mg_2NO et Ca_2NO de la deuxième série correspond à la structure régulière $L2_1$, celle qui possède l'énergie totale la plus basse, ainsi que nous l'avons constaté en déduisant que les composés X_2NO ($X = Mg$ et Ca) sont magnétiques à l'exception du Be_2NO .

✓ Le calcul des énergies de formation indique que les alliages étudiés peuvent être formés à basse température.

✓ Sur la base du calcul de la structure de bande électronique et de la densité d'états totale (T-DOS) et partielle (P-DOS), il a été constaté que l'alliage Fe_2MnSn a un caractère métallique ferromagnétique, tandis que le composé Be_2NO a un caractère similaire d'un semi-conducteur non magnétique avec un gap décalé au-dessus du niveau de Fermi. Les composés Fe_2MnSi , Fe_2MnGe , Mg_2NO et Ca_2NO ont un caractère demi-métallique ferromagnétique (HMF).

✓ On relève encore que le moment magnétique total est égal à $3,00 \mu_B$ pour les composés Fe_2MnSi et Fe_2MnGe , ce qui confirme un caractère demi-métallique ferromagnétique (HMF) de ces deux composés et justifie parfaitement le critère de Slater-Pauling. De même, les composés Mg_2NO et Ca_2NO ont des moments magnétiques totaux complets ($1,00 \mu_B$), avec une polarisation de spins complète (100 %), ce qui conforme à la règle de Slater-Pauling. Par contre, le composé Fe_2MnSn porte un moment magnétique total non entier de $7,19 \mu_B$, ce qui conduit à un comportement métallique, à part le composé Be_2NO qui n'est pas magnétique.

On pense que le présent travail mériterait d'être un point de démarrage pour des études plus approfondies et plus avancées sur des systèmes de plus en plus compliqués. À cet égard, il y a lieu de poursuivre les investigations sur la réalisation des travaux expérimentaux pour les comparer avec les résultats obtenus, en plus effectuer d'autres propriétés telles que les propriétés thermoélectriques avec d'autres codes de calculs.

Références ;

- [1] Berastegui P, Hull S and Eriksson SG, A low-temperature structural phase transition in CsPbF₃, *JPhys Condens Matter* 13(12),(2001)5077-5088.
- [2] Chern MY, DiSalvo FJ, Parise JB, Goldstone JA, Synthesis of New Ternary Nitrides, *J. Solid State Chem* (1992) 96426-1.
- [3] Dirac PAM, Quantum Mechanics of Many-Electron Systems, *Proc Roy Soc London A* 123 (792),(1929)714-733.
- [4] D.J. Singh, *Planes Waves, Pseudo-potentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [5] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG.* 5 (1903) 220.
- [6] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. Treger, "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future," *science*, vol. 294, pp. 1488-1495, 2001.
- [7] De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G. & Buschow. *Phy. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [8] T. Graf, C. Felser, & S. S. Parkin, *Prog. Solid State Chem.* 39, 1–50 (2011).
- [9] C.T.Tanaka, J.Nowak and J.S.Moodera, *J.Appl. Phys.* 81(1997) 5515.
- [10] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida, and S. Asano, "High spin polarizaion of ferromagnetic Heusler type alloys in Mn–Cr–Z system (Z= IIIb, IVb, Vb elements)," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 77, p. 074702, 2008.
- [11] B. Nanda and I. Dasgupta, "Electronic structure and magnetism in half-Heusler compounds," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, p. 7307, 2003.
- [12] T. Malsawmtluanga and R. K. Thapa, "Ground state study of half-metallic ferromagnetism in the half-Heusler compound GeKCa using density functional theory," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1536, pp. 1047-1048, 2013.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University, (1993).

- [14] Heusler F, Starck W, Haupt E. Verh DPG 1903;5:220-3.
- [15] Heusler F. Verh DPG 1903; 5:219.
- [16] F. Heusler, Über magnetische manganlegierungen, V. Dtsch, Phys. Ges. 5 (1903) 219-223.
- [17] N.A. Viglin, V.V. Ustinov, and V.V. Osipov, JETP Lett. 86, 193-196 (2007).
- [18] T. Klimczuk, C.H. Wang, K. Gofryk, F. Ronning, J. Winterlik, G.H. Fecher, J.-C. Griveau, E. Colineau, C. Felser, J.D. Thompson, D.J. Safarik, and R.J. Cava, Phys.Rev.B 85, 174505(2012).
- [19] A. J. Bradley and J. W. Rodgers. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 144(852) :340_359, March 1934.
- [20] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, ‘Role of structural defects on the half-metallic character of Co₂MnGe and CoMnSi Heusler alloys,’ Phys. Rev. B, vol. 69, no. 9, Mar.2004.
- [21] Graf, C. Felser, S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in Solid State Chemistry*, 2011, 39(1), 1-50. (DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001).
- [22] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [23] K. Watanabe, Trans.Jpn. Inst.Met, 17, pp. 220–226 (1976).
- [24] J.Kübler, A.R.Williams and C.B.Sommers, Phys.Rev, B28, pp. 1745–1755 (1983).
- [25] C.Felser, G.H.Fecher and B.Balke, AngewChem, Int Ed 46, pp. 668–699 (2007).
- [26] C. Felser, A. Hirohata (Eds.), Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications, Springer, Cham, 2016.
- [27] Hem Chandra Kandpal, Claudia Felser and Ram Seshadri, J. Phys. D: Appl. Phys.39 (2006) 776–785.
- [28] S. Kacimi, H. Mehnane, A. Zaoui, Journal of Alloys and Compounds 587 (2014)451-458.
- [29] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balkeand, and C. Felser, Semicond. Sci.Technol.27 (2012) 063001.

- [30] L. Damewood, B. Busemeyer, M. Shaughnessy, C. Y. Fong, L. H. Yang, and C. Felser, *Phys. Rev. B* 91(2015) 064409.
- [31] Thomas Gruhn, *Physical Review B* 82 (2010)125210.
- [32] Anindya Roy, Joseph W. Bennett, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt, *Physical Review Letters* 109, (2012)037602.
- [33] R. Umamaheswari, M. Yogeswari, G. Kalpana, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 350(2014)167.
- [34] Felser C, Fecher GH, Balke B. *Angew Chem Int Ed* 2007;46:668e99.
- [35] Sakurada S, Shutoh N. *Appl Phys Lett* 2005;86:082105e8.
- [36] T.Graf, C.Felser, and S.S.P.Parkin, *Prog. Solid State Chem.* 39 (2011) 1.
- [37] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl Phys Lett* 86 (2005) 082105.
- [38] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol 19c*, ed. by H.R.J. Wijn (Springer, Berlin 1988) pp. 75–184.
- [39] Fu, C., Bai, S., Liu, Y., Tang, Y., Chen, L., Zhao, X., & Zhu, T. (2015). Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials. *Nature Communications*, 6(1), 1-7.
- [40] H. ZENASNI, " Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler ", Université de Tlemcen, Thèse de doctorat (2013).
- [41] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31 (1976)1540.
- [42] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J Phys Condens Matter* 11 (1999) 1697.
- [43] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* 8 (2006) 560.
- [44] Jianqiang Li, Fanbin Meng, Guodong Liu, Xueguang Chen, Luo Hongzhi, Enke Liu, Guangheng Wu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*331, (2013),82-87.
- [45] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, *Phys. Rev. Lett*, 57, pp. 2442–2445(1986).

- [46] S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, Phys. Rev. Lett, 64, pp. 2304–2308 (2004).
- [47] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52 (2007) 5339.
- [48] Ashis. Kundu, Srikrishna. Ghosh, Rudra. Banerjee, Subhradip. Ghosh, and Biplab. Sanyal. "New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures". Scientific Reports, 7: 1803 (1–14), May 2017.
- [49] Villars P and Calvert L D 1991 Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases (Materials Park, OH: ASM).
- [50] Nowotny H, Sibert W. Z. Metallkunde 1941;33:391e4.
- [51] Nuss J, Jansen M. Z Anorg Allg Chem 2002;628:1152e7.
- [52] G. E. Bacon, J.S. Plant, J Phys F Met Phys 1(1971) 524.
- [53] Tavares, K. Yang, M. Mayers, Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects, *Progress in Materials Science*, 2023, Volume 132. (DOI: 10.1016/j.pmatsci.2022.101017).
- [54] Bradley AJ, Rodgers JW. Proc Roy Soc A 1934;144:340e59.
- [55] Butler WH, Mewes CKA, Liu C, Xu, T. arXiv:1103.3855v1.
- [56] Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. P. (2011). *Simple rules for the understanding of Heusler compounds. Progress in Solid State Chemistry*, 39(1), 1–50. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.201
- [57] Junjie Yu, Kaiyang Xia, Xinbing Zhao and Tiejun Zhu (2018) High performance p-type half-Heusler thermoelectric materials. Journal of Physics D: Applied physics. 51 113001 <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaaa58>.
- [58] Zeier, W. G., Schmitt, J., Hautier, G., Aydemir, U., Gibbs, Z. M., Felser, C., & Snyder, G. J. (2016). *Engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry. Nature Reviews Materials*, 1(6). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.32>.
- [59] De Paula, M. Reis, All-d-Metal Full Heusler Alloys: A Novel Class of Functional Materials, *Chemistry of Materials*, 2021, 33(14), 5483–5495. (DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c01012).
- [60] T. Graf, S. Parkin, and C. Felser. IEEE Trans. Mag., 47:367, 2011.

- [61] S. Idrissi, H. Labrim, S. Ziti, L. Bahmad, Investigation of the physical properties of the equiatomic quaternary Heusler alloy CoYCrZ ($Z=\text{Si}$ and Ge) : a DFT study, *Applied Physics A* (2020) 126:190 <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3354-6>.
- [62] F. Casper, C. Felser, R. Seshadri, C. P. Sebastian, R. Pottgen, Searching for hexagonal analogues of the half-metallic half-Heusler XYZ compounds, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (3) (2008) 035002.
- [63] Krn E and Kdr G 1970 *Solid State Commun.* 8 1653.
- [64] Zimmer G J and Krn E 1971 *AIP Conf. Proc.* 5 513.
- [65] Kdr G and Krn E 1971 *Int. J. Magn.* 1 143.
- [66] Tomiyoshi S, Yamaguchi Y and Nagamiya T 1983 *J. Magn. Mater.* 31 629.
- [67] Tomiyoshi S and Yamaguchi Y 1982 *J. Phys. Soc. Japan* 51 2478.
- [68] Brown P J, Nunez V, Tasset F, Forsyth J B and Radhakrishna P 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* 2 9409.
- [69] Radhakrishna P and Cable J W 1992 *J. Magn. Mater.* 104–107 1065.
- [70] Cable J W, Wakabayashi N and Radhakrishna P 1993 *Phys. Rev. B* 48 6159.
- [71] Prinz, G.A.: *Science*. 282, 1660 (1998).
- [72] Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnar, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M.: *Science*. 294, 1488 (2001).
- [73] Pickett, W.E., Moodera, J.S.: *Phys. Today*. 54, 39 (2001).
- [74] de Boeck, J., van Roy, W., Das, J., Moutsny, V., Liu, Z., Lagae, L., Boeve, H., Dessen, K., Borghs, G. : *Semicond. Sci. Technol.* 17,342 (2002).
- [75] O. Volnianska, P. Boguslawski, Magnetism of solids resulting from spin polarization of p orbitals, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 073202.
- [76] G.Y. Gao, K.L. Yao, N. Li, Preserving the half-metallicity at the surfaces of rocksalt CaN and SrN and the interfaces of CaN/InN and SrN/GaP : a density functional study. *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 075501.
- [77] Graf, T., Felser, C., Parkin, S.S.: *Prog. Solid State Chem.* 39, 1–50 (2011).
- [78] Graf, T., Casper, F., Winterlik, J., Balke, B., Fecher, G.H.: *C. Felser. Z. Anorg. Allg. Chem.* 635, 976–981 (2009).
- [79] Du, J., Dong, S., Wang, X., Zhao, H., Wang, L., Feng, L.: *AIP Adv.* 6 (2016) 105308.

- [80] Chen, J., Gao, G.Y., Yao, K.L., Song, M.H.: *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 10172–10178.
- [81] Yang Zhou, Jian-Min Zhang, Yu-Hong Huang, Xiu-Mei Wei, *Journal Pre-proof*, the structural, electronic, magnetic and mechanical properties of d0 binary Heusler alloys XF₃ (X = Be, Mg, Ca, Sr, Ba). <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2019.109246>.
- [82] Rozale, H., Lakdja, A., Amar, A., Chahed, A., Benhelal, O.: Halfmetallic ferromagnetism in the full-Heusler compounds KCax₂ (X = C, N, and O). *Comp. Mater. Sci.* 69, 229–233 (2013).
- [83] Lakdja, A., Rozale, H., Chahed, A., Benhelal, O.: Ferromagnetism in the half-Heusler XCsb_a compounds from first-principles calculations (X = C, Si, and Ge). *J. Alloy. Compd.* 564, 8–12 (2013).
- [84] Lakdja, A., Rozale, H., Sayede, A., Chahed, A.: Origin of ferromagnetism in the half-Heusler XRbcs compounds (X = N, P and As). *J. Magn. Magn. Mater.* 354, 235–238 (2014).
- [85] Rozale, H., Amar, A., Lakdja, A., Moukadem, A., Chahed, A.: Half-metallicity in the half-Heusler RbSrC, RbSrSi and RbSrGe compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* 336, 83–87 (2013).
- [86] Zhang, L., Wang, X.T., Rozale, H., Lu, J.-W., Wang, L.-Y.: Prediction of d 0 half-metallic properties in CsMgS₂ full-Heusler compound from first-principle calculations. *J. Supercond. Nov.Magn.* 28, 3701–3705 (2015).
- [87] Gao, Y.C., Wang, X.T.: First-principle investigation of the d 0 halfmetallic properties in full-Heusler compounds csAX₂ (A = Mg,Ca, Sr, and Ba; X = N, and O). *J. Korean Phys. Soc.* 66, 1160–1166 (2015).
- [88] Lang Sun, Investigation of New d0 Half-metallic Heusler Alloy LiCsN₂ Using First-Principle Calculations. 31, 3239–3244 (2018).
- [89] S. Benatmane, B. Bouhaf, Investigation of new d0 half-metallic full-heusler alloys N₂ BaX (X=Rb,Cs, Ca and Sr) using first-principle calculations. 16(2019).
- [90] Du, J., Dong, S., Lu, Y.-L., Zhao, H., Feng, L., Wang, L.: *J. Magn.Magn. Mater.* 428 (2017) 250–254.

- [91] K. Belkacem, Y. Zaoui, S. Amari, L. Beldi, B. Bouhafs, First-principles study of the new half-metallic ferromagnetic quaternary Heusler alloys NaXNO (X = Ca, Sr and Ba), *SPIN*, doi: 10.1142/S2010324720500228.
- [92] Chris Rees, *Magnets and Magnetism: A Brief History*, Polaris Magnets, 8 janvier 2015.
- [93] Y. MOUFFOK, « Recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques pour la spintronique ». université Ahmed Ben Bella Oran (2019).
- [94] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 1903, 5(1), 219.
- [95] T. Graf, G. H. Fecher, J. Barth, J. Winterlik and C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 084003.
- [96] V. Jung, G. H. Fecher, B. Balke, V. Ksenofontov and C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 084007.
- [97] O. Gaier, J. Hamrle, S. Trudel, B. Hillebrands, H. Schneider and G. Jakob, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 232001.
- [98] D. Erb, G. Nowak, K. Westerholt and H. Zabel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 285001.
- [99] K. Miyamoto, A. Kimura, K. Iori, K. Sakamoto, T. Xie, T. Moko, S. Qiao, M. Taniguchi and K. Tsuchiya, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) S5797–S5800.
- [100] W. Zhang, Z. Qian, J. Tang, L. Zhao, Y. Sui, H. Wang, Y. Li, W. Su, M. Zhang, Z. Liu, G. Liu and G. Wu, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 096214.
- [101] D. Xiong, N. L. Okamoto, T. Waki, Y. Zhao, K. Kishida, and H. Inui, *Chem. Eur. J.* **18** (2012), 2536 – 2542.
- [102] F. Dahmane, D. Mesri, A. Tadjer, R. Khenataz, S. Benaliay; L. Djoudiy; B. Doumi, L. Boumiay and H. Aourag, *Modern Physics Letters B* Vol. **30** (2016) 1550265.
- [103] M. Chickey, A. Husmann, S.N. Holmes and G. A. C. Jones, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 2897–2903.
- [104] M. Meinert, J-M Schmalhorst and G. Reiss, *J. Phys.: Condens. Matter* **23** (2011) 036001.

- [105] K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik and E. Jedryka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** (2008) 014101.
- [106] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak and M. Rabah, *Phys. Status Solidi B* **246**, No. 7, 1580–1586 (2009).
- [107] Y. Kota, H. Tsuchiura and A. Sakuma, *Journal of Physics: Conference Series* **200** (2010) 052012.
- [108] Y. Kota and A. Sakuma, *Journal of Physics: Conference Series* **266** (2011) 012094.
- [109] E. Bayar, N. Kervan and S. Kervan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** (2011) 2945–2948.
- [110] J.C. Slater, *Phys Rev* **49** (1936) 537.
- [111] L. Pauling, *Phys Rev* **54** (1938) 899.
- [112] B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser and J. Kübler, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** (2008) 014102 (13pp).
- [113] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 174429.
- [114] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 134428.
- [115] B. Fadila, M. Ameri, D. Bensaid, M. Nouredine, I. Ameri, S. Mesbah, Y. Al-Douri, Structural, magnetic, electronic and mechanical properties of full-Heusler alloys Co_2YAl ($\text{Y} = \text{Fe}, \text{Ti}$) : first principles calculations with different exchange-correlation potentials, *J. Magn. Mater.* **448** (2018) 208-220.
- [116] L. Bainsla, K.G. Suresh, A.K. Nigam, M. Manivel Raja, B.S.D.ChS. Varaprasad, Y.K. Takahashi, K. Hono, High spin polarization in CoFeMnGe equiatomic quaternary Heusler alloy, *J. Appl. Phys.* **116** (2014) 203902.
- [117] B. Abderrahim, M. Ameri, D. Bensaid, Y. Azaz, B. Doumi, Y. Al-Douri, F. Benzoudji, Half-metallic magnetism of quaternary Heusler compounds $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ ($x = 0, 0.5, \text{ and } 1.0$): first-principles calculations, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** (2016) 277-283.

- [118] D. Bensaid, T. Hellal, M. Ameri, Y. Azzaz, B. Doumi, Y. Al-Douri, F. Benzoudji, First-principle investigation of structural, electronic and magnetic properties in Mn_2RhZ ($Z = Si, Ge, \text{ and } Sn$) Heusler alloys, *J. Supercond. Nov. Magn.* 29 (2016) 1843-1850.
- [119] G.H. Fecher, S. Chadov, C. Felser, Theory of the half-metallic Heusler compounds. *Spintronics*, Springer, Netherlands (2013) 115-165.
- [120] K. Schwartz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003).
- [121] 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.
- [122] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [123] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 30 (1944) 244.
- [124] Belkhouane, M., Amari, S., Yakoubi, A., Tadjer, A., M'ec, abih, S., Murtaza, G., Khenata, R.: First-principles study of the electronic and magnetic properties of Fe_2MnAl , Fe_2MnSi and $Fe_2MnSi_{0.5}Al_{0.5}$. *J. Magn. Magn. Mater.* 377, 211–214 (2015).
- [125] Hongzhi, L., Zhiyong, Z., Li, M., Shifeng, X., Heyan, L., Jingping, Q., Yangxian, L., Guangheng, W.: Electronic structure and magnetic properties of Fe_2YSi ($Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) Heusler alloys: a theoretical and experimental study. *J. Phys. D:Appl. Phys.* 40(22), 7121 (2007).
- [126] Hamad, B., Charifi, Z., Baaziz, H., Soyalp, F.: A DFT study of the electronic and magnetic properties of $Fe_2MnSi_{1-x}Ge_x$ alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 324(20), 3345–3350 (2012).
- [127] Rodriguez-Carvajal, J.: Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter* 192(1–2), 55–69 (1993)
- [128] Bishnu Dahal, Abdullah Al Maruf, Sam Prophet, Yung Huh, Pavel V. Lukashev, and Parashu Kharel, *AIP Advances* 10, 015118 (2020).
- [129] Jérôm Faist, « Introduction à la Physique des Semi-Conducteurs », Neuchâtel (2001).

- [130] X. Wang, "Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 156404, 2008.
- [131] Vivek Kumar Jain, N.Lakshmi, Rakesh Jain, Aarti Rani Chandra ,Electronic Structure, Elastic, Magnetic, and Optical Properties of Fe₂MnZ (Z =Si, Ge, and Sn) Full Heusler Alloys: First-Principle Calculations . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* (2018).
- [132] A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, *Computer Physics Communications* **182** (2011) 2232–2248
- [133] O. Životský, J. Buršík, D. Janičkovič, A. Titov, Y. Jirásková, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **475** (2019) 5–9
- [134] A. Boochani, H. Khosravi, J. Khodadadi, S. Solaymani, M. M. Sarmazdeh, R. T. Mendi, and S. M. Elahi, *Commun. Theor. Phys.* **63** (2015) 641-647
- [135] B. Benchehida, thèse de doctorat (Étude des propriétés électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages demi-Heusler par simulation ab-initio), 2023. Université de Mostaganem, Algérie.