



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



L'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique

Thèse de Doctorat Es-Sciences

Spécialité: Physique des matériaux

Présentée

Par

Mr ABBASSA Hamza

Intitulée

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-
CHIMIQUES DES ALLIAGES D'HEUSLER**

Soutenue le 09 /06 /2015,

devant le Jury composé de:

M ^r Khaled SNOUCI	Président	Professeur	Université de Mostaganem
M ^r Bouhalouane AMRANI	Encadreur	Professeur	Université d'Oran
M ^r Gérard VERGOTEN	Examineur	Professeur	Université de Lille
M ^{me} Fatima HAMDACHE	Examineur	Professeur	USTO-MB
M ^r Abdelkader BOUKORTT	Examineur	Professeur	Université de Mostaganem



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



L'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique

Thèse de Doctorat Es-Sciences

Spécialité: Physique des matériaux

Présentée

Par

Mr ABBASSA Hamza

Intitulée

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-
CHIMIQUES DES ALLIAGES D'HEUSLER**

Soutenue le 09 /06 /2015,

devant le Jury composé de:

M ^r Khaled SNOUCI	Président	Professeur	Université de Mostaganem
M ^r Bouhalouane AMRANI	Encadreur	Professeur	Université d'Oran
M ^r Gérard VERGOTEN	Examineur	Professeur	Université de Lille
M ^{me} Fatima HAMDACHE	Examineur	Professeur	USTO-MB
M ^r Abdelkader BOUKORTT	Examineur	Professeur	Université de Mostaganem

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes parents, à ma femme et mes enfants "Chaïmaa Nour El-Houda (Soumia)" et "Mohamed Tahar", sans oublier mes sœurs et tous ceux qui partagent mes sentiments.

Remerciements

*L*e travail rapporté dans cette thèse est principalement réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPC2ME), Université d'Oran, Es-sénia, Oran, sous la direction du Professeur B. Amrani.

J'adresse mes remerciements les plus profonds et les plus sincères à Monsieur B. Amrani Professeur à l'université d'Oran, Es-sénia, pour avoir dirigé ce travail et pour la patience et la confiance qu'il m'a témoignées. Je tiens également à le remercier pour avoir toujours su m'accorder le temps nécessaire et ce, malgré son emploi du temps surchargé; qu'il soit assuré de mon estime. Je lui exprime ma reconnaissance pour ses conseils fructueux qui m'ont été d'un grand appui.

Je remercie particulièrement le co-directeur de thèse Monsieur T. Belaroussi Maître de Conférence à l'Université de Mostaganem, pour son attention et son aide.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au membre de jury de cette thèse: Mr. SNOUCI Khaled qui a accepté de présider mon jury. Mes plus vifs remerciements vont également aux professeurs VERGOTEN Gérard, HAMDACHE Fatima, BOUKORT Abdelkader pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury de cette thèse.

Je remercie spécialement aussi, toute l'équipe du laboratoire "Química Física y Analítica" de l'université d'Oviedo (Espagne), J.L. CASAL SAINTZ, D. ABBASSI, Á.M. PENDING, V. LVAÑA, J.M. Menéndez, J.M. Recio et H. HELMY, pour leur soutien et leurs conseils durant la période que j'ai passé en Espagne.

J'exprime aussi ma reconnaissance à toutes les personnes du laboratoire et particulièrement à Madame Mebarכי pour son aide précieuse dans la rédaction de ce manuscrit.

Je tiens à remercier infiniment Mr. M. Benkhattab du département de génie mécanique à l'université de Mostaganem et Y. Moufoκ (université d'Oran), pour leurs aides au niveau de l'outil informatique (Linux et wien2k).

Nomenclature:

Abréviations les plus couramment utilisées :

ZB: Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

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

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

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

PP: Pseudo-Potentiel (*Pseudo-Potential*)

PAW: Pseudo-Potentiel et Onde Augmentée (*Projector Augmented Wave*)

E_F : Niveau de Fermi (*Fermi level*)

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

PW91: Perdew-Wang 91

B: Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

NM: Non-magnétique (*Non-magnetic*)

FM: Ferromagnétique (*Ferromagnetic*)

a: Paramètre de maille (Lattice parameter)

V: Volume (Volume)

V_{xc} : Echange et corrélation (Exchange and correlation)

Liste des figures

N°	Titre	Page
1	Spectre d'absorption optique du silicium	05
2	Croissance du nombre de transistors selon la loi de Moore	07
3	La structure de bande du composé demi-métallique ferromagnétique NiMnSb; la densité d'état (DOS) de NiMnSb	12
I.1	Le spectre magnétique d'un aimant	17
I.2	Variations sous champ magnétique de l'aimantation (a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique (b) pour une substance diamagnétique	19
I.3	Paramagnétisme des atomes libres	20
I.4	Antiferromagnétisme	21
I.5	Ferromagnétisme	22
I.6	Courbe d'aimantation d'un matériau non aimanté ou courbe de première aimantation. Cycle d'hystérésis	23
I.7	Ferrimagnétisme	24
I.8	Densité d'états schématique d'une bande s et d'une bande d	25
I.9	Ferromagnétisme d'une bande presque vide	29
I.10	Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine	29
I.11	Le processus de double échange	30
I.12	Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope	32
I.13	Niveaux d'énergie pour l'ion libre Ti^{3+} de configuration d^1	36
I.14	Niveaux d'énergie pour l'ion libre V^{3+} de configuration d^2	36
I.15	Le concept de l'électronique de spin (spintronics)	39
I.16	La structure demi-Heusler $C1_b$	43
I.17	La structure Heusler $L2_1$ (Full-Heusler)	44
I.18	(a) La structure CsCl, (b) une structure Heusler $L2_1$ (Full-Heusler)	45
I.19	L'alliage Heusler X_2YZ , (a) la structure $L2_1$, (b) la structure $D0_{22}$	45
I.20	L'arrangement atomique dans l'alliage Heusler X_2YZ avec la structure de type Ni_3Sn ($D0_{19}$) modifié.	46
I.21	Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y	47
I.22	Structure Heusler inverse $CuHg_2Ti$ (a), structure quaternaire $LiMgPdSn$ (b)	48
I.23	Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure demi-Heusler	50
I.24	Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler	51
I.25	(a) Alliages demi-Heusler de type XYZ (structure $C1_b$). (b) Alliages Heusler de X_2YZ (structure $L2_1$)	53
I.26	La densité d'états,	54
I.27	La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions 3d et leurs alliages.	56
I.28	La courbe de Slater-Pauling, pour les alliages demi-Heusler et les alliages Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence	57
I.29	Illustration schématique de l'origine du gap dans les états minoritaires dans un alliage demi-Heusler	59
I.30	Illustration schématique de l'origine du gap dans les états minoritaires dans un alliage Heusler	60
I.31	Températures de Curie pour des composés Heusler	61
I.32	(a) Composés demi-Heusler XYZ avec un seul sous-réseau magnétique. (b) composés Heusler X_2YZ avec deux sous-réseaux magnétiques	63

I.33	Illustration de densité d'états d'un demi-métal, (a) type I _A avec seulement des électrons majoritaires à E _F et (b) type I _B avec seulement des électrons minoritaires à E _F	65
I.34	Densité d'états du CrO ₂ pour les spins majoritaires et minoritaires	66
I.35	Système (GMR) Fe-Cr-Fe multicouche avec un couplage d'échange ferromagnétique (à gauche) ou antiferromagnétique (à droite) entre les couches de fer	67
I.36	Une configuration multicouche pour la mesure de la GMR. Les flèches rouges indiquent la direction du courant dans les configurations CIP et CPP	68
I.37	Un dispositif TMR constitué d'une couche magnétique épinglée et une couche magnétique libre séparées par une couche isolante	69
II.1	Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité	88
II.2	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement	89
II.3	Représentation graphique du modèle utilisé pour calculer Θ_D dans (a) cas harmonique, (b) cas quasi harmonique	93
III.1	Les énergies totales calculées pour les alliages Co ₂ XSn en fonction des volumes pour les états (PM) et (FM),	103
III.2	Les énergies totales calculées pour les alliages Rh ₂ XGe en fonction des volumes pour les états (PM) et (FM)	105
III.3	(a) l'énergie totale calculée pour l'alliage Rh ₂ CuGe en fonction du volume pour les états (PM) et (FM). (b) les énergies totales calculées pour les alliages Rh ₂ FeGe et Rh ₂ CoGe en fonction du rapport c/a pour les états (FM)	106
III.4	L'énergie totale calculée pour les alliages parents Ru ₂ VAl et Ru ₂ VGa en fonction du volume pour les états (PM) et (FM)	108
III.5	L'énergie totale calculée pour les alliages Ru ₂ VAl _x Ga _(1-x) , avec les concentrations 0.25; 0.50 et 0.75 en fonction du volume pour les états (PM). Avec la dépendance du paramètre de maille à la concentration x	109
III.6	L'énergie totale calculée pour les alliages parents NiMnSn et NiMnSb en fonction du volume pour les états (PM) et (FM)	111
III.7	L'énergie totale calculée pour les alliages NiMnSn _x Sb _(1-x) en fonction du volume pour les états (FM).	112
III.8	Les densités d'états totales et partielles des composés Heusler Co ₂ XSn	125
III.9	Les densités d'états totales et partielles des composés Heusler Rh ₂ XGe	127
III.10-a	La densité d'états totale et partielle du composé Heusler Ru ₂ VGa	129
III.10-b	La densité d'états totale et partielle du composé Heusler Ru ₂ VAl	129
III.11-a	La densité d'états totale et partielle du composé Heusler Ru ₂ VAl _{0.25} Ga _{0.75}	129
III.11-b	La densité d'états totale et partielle du composé Heusler Ru ₂ VAl _{0.50} Ga _{0.50}	130
III.11-c	densité d'états totale et partielle du composé Heusler Ru ₂ VAl _{0.75} Ga _{0.25}	130
III.12-a	La densité d'états totale et partielle du composé demi-Heusler NiMnSb	131
III.12-b	La densité d'états totale et partielle du composé demi-Heusler NiMnSn	131
III.13-a	La densité d'états totale et partielle de l'alliage NiMnSn _{0.25} Sb _{0.75}	131
III.13-b	La densité d'états totale et partielle de l'alliage NiMnSn _{0.50} Sb _{0.50}	132
III.13-c	La densité d'états totale et partielle de l'alliage NiMnSn _{0.75} Sb _{0.25}	132
III.14-a	La structure de bande de l'alliage Co ₂ TiSn	133
III.14-b	La structure de bande de l'alliage Co ₂ VSn	134
III.14-c	La structure de bande de l'alliage Co ₂ CrSn	134
III.15	Le sommet de la bande de valence VB _{Max} , le minimum de la bande de conduction CB _{Min} , et l'énergie de gap E _g en fonction du paramètre de maille	135

	pour les composés <i>full Heusler</i> Co_2XSn	
III.16	Les structures de bande des alliages cubiques Rh_2MnGe , Rh_2NiGe et Rh_2CuGe respectivement	136
III.17	Les structures de bande des alliages tétraogonaux Rh_2FeGe et Rh_2CoGe	137
III.18	Les structures de bande des alliages parents Ru_2VGa et Ru_2VAl	138
III.19-a	Les structures de bande de l'alliage $\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}$	139
III.19-b	Les structures de bande de l'alliage $\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	139
III.19-c	Les structures de bande de l'alliage $\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}$	140
III.20	Les structures de bande des alliages parents NiMnSb et NiMnSn	141
III.21-a	Les structures de bande de l'alliage $\text{NiMnSn}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$	152
III.21-b	Les structures de bande de l'alliage $\text{NiMnSn}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$	152
III.21-c	Les structures de bande de l'alliage $\text{NiMnSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$	143
III.22	Le moment magnétique total, le moment magnétique des atomes Co et X et la polarisation du spin en fonction du paramètre de maille à l'équilibre des composés Heusler Co_2XSn	145
III.23	Propriétés thermodynamiques des composés Heusler Co_2XSn	150
III.24	Propriétés thermodynamiques des composés Heusler Rh_2XGe	151
III.25	Propriétés thermodynamiques des composés Heusler $\text{Ru}_2\text{VAl}_x\text{Ga}_{1-x}$	152
III.26	Propriétés thermodynamiques des composés demi-Heusler $\text{NiMnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$	153

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Propriétés magnétiques des éléments à l'état atomique	25
I.2	Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants, et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion	31
I.3	Tableau périodique des éléments.	40
I.4	Les différents possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler C1 _b	42
I.5	L'alliage Heusler X ₂ YZ avec la structure de type Ni ₃ Sn (D0 ₁₉)	46
I.6	Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés demi-Heusler	49
I.7	Les différentes structures des composés Heusler	52
III.1	Paramètre de maille a(Å), module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des alliages Heusler	104
III.2	Paramètre de maille a(Å), rapport c/a, module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des alliages Heusler Rh ₂ XGe	107
III.3	Paramètre de maille a(Å), module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des alliages Heusler Ru ₂ VZ (Z=Al et Ga) et leurs alliages Ru ₂ VAl _x Ga _(1-x)	110
III.4	Paramètre de maille a(Å), module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des alliages intermétalliques demi-Heusler NiMnZ (Z=Sn et Sb) et leurs alliages NiMnSb _{1-x} Sn _x	113
III.5	Les différents type tétragonals selon les classes de symétries	115
III.6	Les constantes élastiques C _{ij} en (GPa) à pression nulle pour Co ₂ XSn	118
III.7	Les constantes élastiques C _{ij} en (GPa) à pression nulle pour Rh ₂ XGe	119
III.8	Les constantes élastiques C _{ij} en (GPa) à pression nulle pour les alliages Heusler Ru ₂ VZ et leurs alliages Ru ₂ VAl _x Ga _(1-x)	120
III.9	Les constantes élastiques C _{ij} en (GPa) à pression nulle pour demi-Heusler NiMnZ et leurs alliages NiMnSb _{1-x} Sn _x	120
III.10	Les propriétés mécaniques des alliages Co ₂ XSn	123
III.11	Les propriétés mécaniques des alliages Rh ₂ XGe	123
III.12	Les propriétés mécaniques des alliages Ru ₂ VZ et leurs alliages Ru ₂ VAl _x Ga _(1-x)	124
III.13	Les propriétés mécaniques des alliages demi-Heusler NiMnZ et leurs alliages NiMnSb _{1-x} Sn _x	124
III.14	La polarisation du spin au niveau de Fermi des composés Rh ₂ XGe	128
III.15	Le moment magnétique total et local des composés Co ₂ XSn	144
III.16	Le moment magnétique total des composés Rh ₂ XGe	146
III.17	Le moment magnétique total des composés NiMnX et leurs alliages	147

Table des matières

Introduction générale		
1	Rôle de la simulation et modélisation en sciences	02
2	La loi de Moore	05
3	Les matériaux intelligents	07
4	Les travaux antérieurs	10
5	Plan du manuscrit	12
Chapitre I: Le magnétisme		
I.1	Introduction	15
I.2	Historique	16
I.3	Classification classique	19
I.4	Propriétés magnétiques des éléments purs à l'état atomique	24
I.5	Classification quantique	25
I.6	Classification des matériaux magnétiques	37
I.7	Applications du magnétisme (Matériaux magnétiques)	66
I.8	Conclusion	70
Chapitre II: Fondements théoriques		
II.1	Introduction	79
II.2	Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	80
II.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (<i>FP-LAPW</i>)	88
II.4	Model quasi-harmonique de debye	93
II.5	Conclusion	95
Chapitre III: Application aux alliages d'Heusler		
III.1	Introduction	100
III.2	Détails et techniques	101
III.3	Propriétés structurales	102
III.4	Propriétés élastiques et mécaniques	113
III.5	Propriétés électroniques	124
III.6	Propriétés magnétiques	144
III.7	Propriétés thermodynamiques	147
Conclusion générale et perspectives		
	Conclusion générale et perspectives	158

Introduction
Générale

1- Rôle de la simulation et modélisation en sciences

1-1-Introduction

La simulation permet aujourd'hui d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques et même dynamiques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié. Les méthodes *ab-initio* ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau etc... même pour des systèmes très larges.

Bien que parfois, il n'y a pas de disponibilité de paramètres empiriques, ces approches donnent la possibilité d'explorer le matériau dans des conditions inaccessibles à l'expérience. Le caractère prédictif des simulations quantiques permet de proposer de nouveaux matériaux qui peuvent être plus tard synthétisés expérimentalement [1].

Depuis quelques années, les simulations numériques ont obtenu une place de choix dans le domaine des sciences physiques. Aujourd'hui, on parle «d'expériences numériques». Cette désignation définit un champ de la physique qui est à la fois lié aux approches expérimentales et théoriques. Ces approches numériques permettent d'observer aussi finement que possible le comportement du matériau à une échelle désirée.

D'un autre côté, la comparaison entre de différents résultats obtenus expérimentalement, permet de valider la performance de ces approches théoriques où les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. Les simulations numériques ont touché plusieurs domaines aujourd'hui, de l'aérodynamique jusqu'aux essais nucléaires, dont les objectifs sont bien connus à l'échelle du grand public. Dans le champ des sciences des matériaux, ces types d'approches se sont développés pour mieux comprendre et explorer tout comportement de la matière même à l'échelle atomique. Dans ce qui suit, nous présentons les usages et les limites de ces approches de simulations numériques quantiques.

1-2-Des approches empiriques aux calculs *ab-initio*

Après la proposition par le célèbre physicien Issac Newton, des lois de gravitation qui étaient les seuls moyens de prévoir les mouvements planétaires, beaucoup de physiciens se sont attachés à établir les lois responsables de l'attraction et de la répulsion qui permettent d'expliquer la stabilité de la matière à une échelle atomique.

Pour décrire l'évolution de l'énergie d'interaction $V(R)$ entre deux atomes séparés d'une distance R , l'anglais Lennard-Jones, proposait en 1924 une loi empirique de la forme :

$$V(R) = A/R^{12} - B/R^6 \text{ (} A \text{ et } B \text{ sont des paramètres ajustables).}$$

Au début de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, l'arrivée des premiers ordinateurs permit la mise en œuvre d'approches de simulations numériques exploitant au début les potentiels interatomiques existants.

De ce fait, de nombreuses fonctionnelles $V(R)$ ont été proposées afin de décrire de façon plus fine l'interaction interatomique dans plusieurs systèmes. Ces potentiels ont été améliorés de telle sorte qu'ils ne dépendent que de la position des atomes et, ainsi restent empiriques. Les lois de ces fonctionnelles sont établies afin d'assurer l'incorporation des principes physiques, alors que les paramètres nécessaires pour toute application pratique sont ajustés dans le but de reproduire quelques propriétés spécifiques pour un système particulier.

Par conséquent, ces lois manquent d'universalité et sont vraiment difficile d'être transférables entre différents systèmes. Comme par exemple, le cas de l'élément carbone qui présente plusieurs phases (graphite, diamant, nanotubes, etc.) aux propriétés tout à fait différentes. Est-il possible d'élaborer un seul ensemble de paramètres qui puisse décrire un même élément dans de différentes configurations? On constate que la réponse à cette question dépend très fortement des objectifs affichés.

Le recours à des lois paramétrées peut ne pas être une nécessité. Il est possible de calculer les énergies d'une interaction inter-atomique en considérant l'atome comme une entité qui ne peut pas être dissociée, et de regarder la matière qui le contient à une échelle un peu plus petite: l'échelle des noyaux atomiques et des électrons. Pour cette échelle plus élémentaire, décrite par la mécanique quantique, les lois décrivant l'interaction sont connues : les ions et les électrons sont des particules chargées interagissant sous l'effet d'un potentiel coulombien proportionnel à leur charge.

Avec la connaissance de l'espèce chimique des atomes dans le matériau considéré et les lois de la mécanique quantique, il est possible de calculer toute observable physique. De ce fait, les approches de simulation quantiques sont qualifiées d'*ab initio* car elles ne nécessitent pas la connaissance expérimentale a priori d'un tel système.

Ces approches quantiques sont limitées selon leur coût informatique. Un calcul correct des interactions inter-électroniques (problème à N -corps) est aujourd'hui largement compliqué pour des systèmes qui contiennent plus d'une centaine d'électrons. Le choix de recourir à des approximations est donc nécessaire.

Plusieurs modèles ont généralisé l'approche empirique en paramétrant l'interaction entre les ions et aussi celle entre les électrons dans la matière. Il est donc possible de conserver le caractère *ab-initio* par la mécanique quantique, tout en décrivant de façon approchée l'effet de l'interaction inter-électronique.

Une recherche bibliographique dans la littérature permet de citer deux approches distinctes, dites «de champ moyen» et «perturbative». Le point le plus important à noter est que ces approximations interviennent au niveau des fondements de la mécanique quantique (les simplifications de l'équation de Schrödinger, la restriction des configurations électroniques possibles, etc.). Elles ne font donc pas intervenir de paramètres empiriques et restent de ce fait *ab initio*.

1-3- Reproduire pour mieux comprendre

Par l'intermédiaire de ces approximations, les approches de simulations quantiques permettent aujourd'hui d'étudier des systèmes comptant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. L'expérience montre que des grandeurs très diverses tels que les structures atomiques (les distances et les angles de liaisons), les coefficients ou grandeurs élastiques ou bien fréquences de vibration (les phonons), l'énergie de formation (cohésion), les largeurs de bandes interdites dans les semi-conducteurs et aussi les spectres d'absorption optique, peuvent être calculées avec des précisions de l'ordre de grandeurs de quelques pour cent par rapport à celles obtenues expérimentalement.

Reproduire ou retrouver des valeurs expérimentales à l'aide d'un calcul complexe effectué par un ordinateur n'est pas une fin en soi. Le rôle des simulations est de mieux permettre la compréhension du comportement de la matière à une échelle atomique en rendant à titre d'exemple, visible la répartition des électrons ou bien la grandeur relative des différentes énergies mises en jeu (énergies cinétiques, échange et corrélation électronique, etc.).

Prenant par exemple, l'étude du spectre d'absorption optique du silicium qui indique l'importance des effets excitoniques dus à l'interaction de la matière avec la lumière comme illustré dans la figure 1. Quand un électron est diffusé par un photon, il interagit avec le trou (hole) de charge qu'il laisse derrière lui. La considération ou non de cet effet dans l'application de ces approximations pour la description ou l'explication des interactions inter-électroniques mène à des différents résultats. Le but des approches de simulations *ab initio*, est donc destiné à l'amélioration des approximations utilisées afin de traiter ces interactions pour mettre au point des fonctionnelles non paramétrées et les plus universelles possibles [1].

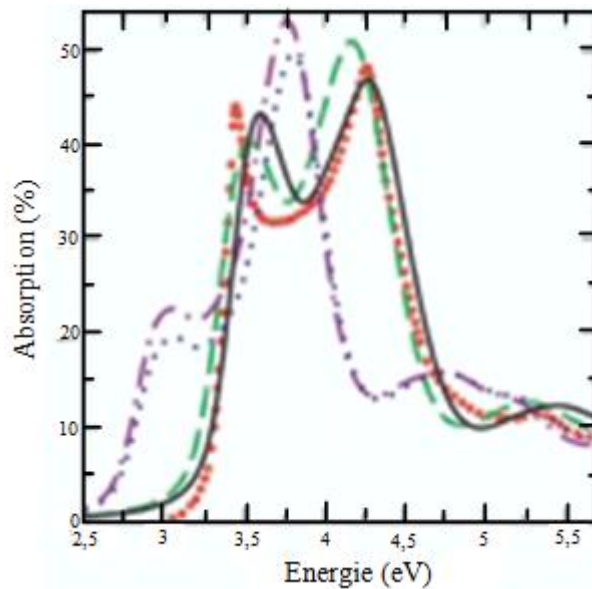


Figure 1: Le spectre d'absorption optique dans l'atome du silicium. Notons que les résultats expérimentaux sont indiqués en rouge. Avec la comparaison de plusieurs approches théoriques. On note aussi que les meilleurs résultats sont celles obtenus en tenant compte des effets excitoniques dans le cadre d'une approche de "champ moyen" (la courbe noire) ou "perturbative" (la courbe verte) [2].

2- La loi de Moore

La loi de Moore est une loi relative à la croissance des performances de nos ordinateurs. Enoncée il y a plus de quarante ans, elle reste toujours valable. Selon cette loi, dans les microprocesseurs, le nombre de transistors sur une puce de circuit intégré double tous les dix-huit mois.

En 2006, les microprocesseurs Core 2 d'Intel (64 bits / 3,20 GHz / 80 millions de transistors) confirme toujours la loi de Moore. En 2011, le GT400 (microprocesseur graphique) atteint 3 milliards de transistors en corroborant la loi des 18 mois (figure 2).

À l'origine Gordon Moore (1965) prévoyait 12 mois, mais pour la complexité des semi-conducteurs en général et à coût constant, il l'a rapidement (1975) amendé en l'étendant aux circuits intégrés à haute densité des microprocesseurs et en allongeant la durée à deux ans. Elle restera toujours valable sur une période de plus de 40 ans.

Entre 1971 et 2001, la densité des transistors a doublé sur un peu moins de deux ans. Aujourd'hui, on voit souvent une formulation donnant 18 mois pour un peu toute performance dans le domaine de la microélectronique.

Historiquement, le premier microprocesseur (Intel 4004) a été inventé en 1971. Il s'agissait d'une unité de calcul de 4 bits, cadencé à 108 kHz et intégrant 2 300 transistors. La capacité d'intégration des transistors et la diminution de la gravure ont amélioré les performances des processeurs.

Cette loi a été exprimée pour la première fois en 1965 dans «*Electronics Magazine*» par *Gordon Moore*, ingénieur de *Fairchild Semiconductor*, l'un des trois fondateurs de la société Intel. Constatant alors que la complexité des semi-conducteurs proposés doublait tous les ans à coût constant depuis 1959 (dès leur invention), il postulait la poursuite de cette croissance (en 1965, le circuit le plus performant comportait 64 transistors). Cette augmentation accélérée fut rapidement appelée "*Loi de Moore*" ou, compte tenu de l'ajustement ultérieur, *Première loi de Moore* [3].

En 1975, Moore réévalua sa prédiction en posant que le nombre de transistors des microprocesseurs (et non plus de simples circuits intégrés moins complexes car formés de composants indépendants) sur une puce de silicium double tous les deux ans. Bien qu'il ne s'agisse pas d'une loi physique mais seulement d'une extrapolation empirique, cette prédiction s'est révélée étonnamment exacte.

Entre 1971 et 2001, la densité des transistors a doublé d'une façon impressionnante. En conséquence, les machines électroniques sont devenues de moins en moins coûteuses et de plus en plus puissantes.

Une version commune, variable et sans lien avec les énoncés réels de Moore est : « quelque chose » double tous les dix-huit mois, cette chose étant « la puissance », « la capacité », « la vitesse », « la fréquence d'horloge » et bien d'autres variantes mais très rarement la densité des transistors sur une puce.

Ces pseudo « lois de Moore » sont celles le plus souvent diffusées, car elles fleurissent dans des publications grand public et sur de nombreux sites Internet.

Leur seul point commun est donc ce nombre de dix-huit mois, qu'on ne trouve pourtant dans aucun des deux énoncés de Moore.

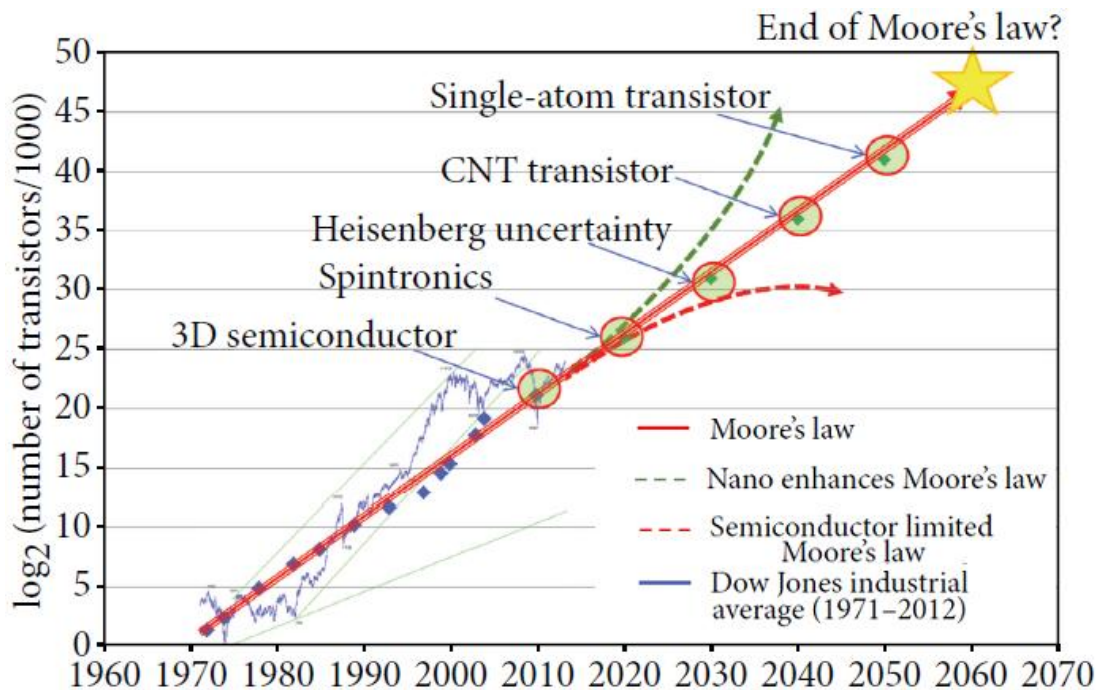


Figure 2: Croissance du nombre de transistors selon la loi de Moore, comparée par d'autres approches [4].

L'utilisation de matériaux intelligents permet de donner une bouffée d'oxygène à la loi de Moore.

3- Les matériaux intelligents

3-1- Introduction

Depuis l'antiquité, les civilisations se sont construites grâce à des matériaux existant dans la nature, tels que: le bois, la pierre, l'os, la corne, le lin, ... Nous avons ensuite connu, dans notre ère, l'apparition des matières plastiques, et encore plus les composites, dans plusieurs domaines, comme le bâtiment, l'automobile, l'aéronautique, la médecine, le sport et même le secteur militaire. Un objet naturel ou en matière plastique dépend des caractéristiques de la matière avec laquelle il est constitué. Mais progressivement, les chercheurs et les ingénieurs ont eu le besoin d'utiliser des matériaux comportant eux-mêmes leurs propres fonctions. C'est l'apparition des matériaux intelligents, nés au début des années 1980 par des travaux menés principalement aux États-Unis dans le domaine de l'aérospatiale et qui a progressé aujourd'hui dans tous les secteurs d'activités.

Grâce à ces matériaux intelligents les fonctions sont inscrites dans la forme et dans la matière. Les matériaux deviennent adaptatifs et évolutifs. Cette révolution pour le XXI^e siècle marque le grand retour de la chimie dans le domaine industriel. Les matériaux intelligents célèbrent aussi le rôle grandissant des modèles biologiques dans la conception de produits nouveaux. Copier les systèmes vivants, les micromachines moléculaires ou cellulaire, les membranes actives ou sélectives, permet d'explorer des voies d'applications nouvelles dans le domaine médical. Les matériaux dits intelligents s'imposent actuellement dans les secteurs les plus divers, allant du bâtiment aux équipements sportif en passant par l'aéronautique, la biomédecine, la robotique et en plus le secteur militaire.

3-2- Le matériau intelligent et ses applications

Un matériau intelligent est de qualité sensible, adaptatif et évolutif. Il possède des fonctions qui lui permettent de se comporter comme un capteur ou détecteur des signaux, un actionneur (qui effectue une action dans son environnement) ou parfois comme un processeur (faire un traitement ou un stockage des informations). Le matériau intelligent est capable de modifier spontanément ses propriétés physiques, comme par exemple sa forme, sa connectivité, sa viscoélasticité ou bien sa couleur, suite à la réponse à une excitation naturelle ou provoquée venant de l'extérieur ou de l'intérieur de ce matériau, à des variations de température, à l'application des contraintes mécaniques, de champs électriques ou magnétiques. Le matériau intelligent va donc adapter sa réponse ou signaler une modification apparue dans l'environnement et dans certains cas, provoquer une action de correction. Il devient ainsi possible de détecter une faiblesse de structure dans le revêtement d'un avion, des fissures apparaissant dans un immeuble ou un barrage construit en béton, réduire ou minimiser les vibrations de pales d'hélicoptère, ou même d'insérer dans les artères des filtres qui se déploieront pour réduire le risque de dispersion de caillots sanguins.

3-3- Catégories de matériaux intelligents

Principalement, on cite trois catégories de matériaux intelligents connaissant de nombreuses applications dans des multiples secteurs: les composés ou alliages à mémoire de forme (AMF), les matériaux piézo-électriques, électrostrictifs et magnétostrictifs [5].

Les alliages dite "à mémoire de forme" sont les plus connus. Suite à une déformation à froid, ils retrouvent leur forme initiale au-delà d'une certaine température par suite d'un changement de phase. Le principe physique se base sur une transformation réversible (une modification de la structure cristalline), sous l'effet de la température. Ces alliages sont le plus souvent construits à base de nickel-titane, avec différents éléments d'addition, comme le cuivre, le fer, le chrome ou bien l'aluminium. Dès la fin des années 1960, l'industrie de l'armement ou de l'électronique utilise ces alliages dans la fabrication des conduites hydrauliques ou des collecteurs électriques.

Concernant ces alliages pour le grand public, on trouve des thermostats, des carburateurs, des jouets utilisant ces propriétés.

Les matériaux dits piézo-électriques, produisent une tension électrique lorsqu'ils subissent une contrainte mécanique, comme par exemple, lorsqu'ils sont comprimés. Soumis à un courant électrique, ils ont aussi la possibilité de se déformer mécaniquement. La variation de fréquence du signal électrique et même de son amplitude dépendent directement en fonction de la déformation mécanique qu'ils subissent. Ces types de matériaux sont généralement constitués de céramique et plus récemment de polymères. Parmi les plus connus, on trouve des montres à quartz, qui permettent d'entretenir les vibrations de base servant à la mesure du temps. Les matériaux piézo-électriques sont aussi utilisés pour amortir des vibrations et réduire le bruit. On peut, par exemple, entourer un axe rotatif avec des matériaux piézo-électriques afin de diminuer d'une façon considérable les vibrations.

Les polymères piézo-électriques sont aussi utilisés dans le domaine des applications médicales ou bien pour capter des ultrasons. Une autre application intéressante de ces matériaux piézo-électriques est celle du contrôle de santé de certains matériaux qui interviennent dans la construction des carlingues d'avions ou les bâtiments en ciment. Le capteur piézo-électrique a la possibilité de détecter des défauts localisés, comme les fissures, les trous ou les impacts.

Une autre application, est le "ciment intelligent", un ciment doté d'une sorte de "système nerveux" qui permet la détection des changements internes et de transmettre des informations à l'extérieur. En utilisant ce type de ciment, on peut alors construire des ponts ou des barrages capables d'avertir les ingénieurs des zones de fragilisation aux endroits même où des fissures ou des fractures peuvent apparaître.

Les matériaux magnétostrictifs sont des matériaux qui peuvent se déformer sous l'action d'un champ magnétique. Il existe de même des matériaux électrostrictifs qui vont subir aussi le même type de déformation proportionnelle au carré de la puissance des champs appliqués. Ce type de matériaux ou polymères va être capable de s'adapter d'une manière automatique à l'environnement en prenant une forme utile en réaction à des sollicitations extérieures d'ordre acoustique vibratoire, mécanique ou thermique.

Les trois catégories de matériaux intelligents citées ci-dessus sont les plus étudiées, mais il en existe d'autres; tels que les fluides électrorhéologiques qui sont capables de se rigidifier sous l'action d'un champ électrique, en raison de l'orientation de certaines particules polarisables suspendues dans un liquide. On peut ainsi obtenir des liquides qui se transforment en gel avec diverses applications dans le domaine biomédical. Il existe aussi des polymères conducteurs ou semi-conducteurs, et des polymères à transparence variable en fonction de la température ou des vitrages pouvant se colorer en fonction de certaines sollicitations extérieures. Citons aussi les célèbres cristaux liquides, considérés comme des matériaux intelligents, qui interviennent dans les écrans des ordinateurs portables, les téléphones ou les montres et les semi-conducteurs.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes concentrés sur la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques à base des alliages d'Heusler pour la spintronique.

4- Les travaux antérieurs

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quelque soit les domaines d'applications considérés (micro-électronique, spintronique, énergie, matériaux, ...).

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs.

Les matériaux d'Heusler objet de nombreuses études attirent l'intérêt de chimistes et physiciens du solide pour leurs remarquables propriétés physiques et magnétiques fréquemment rencontrées.

Ce travail a pour but d'étudier les propriétés physiques des nouveaux matériaux innovant appelés les alliages d'Heusler X_2YZ (Co_2XSn , Rh_2XGe , Ru_2VZ) et XYZ ($NiMZ$). Les alliages Heusler sont des composés ternaire intermétalliques avec la formule générale X_2YZ [6], où X et Y sont des matériaux de transitions, tandis que Z est un élément du reste du groupe. Ces alliages ont suscité l'attention de la communauté magnétique pour la première fois, quand Heusler *et al.* [7] ont montré que le composé Cu_2MnAl devient ferromagnétique alors qu'aucun élément dans ce composé n'est ferromagnétique lui même [8]. Après une trentaine d'année, leurs structures ont été décrites comme étant stabilisées dans la phase cubique à face centré (cfc) [9, 10]. Cependant, il a été établi que les propriétés de ces alliages peuvent être modifiées par le changement de la nature de l'élément chimique, c'est à dire en remplaçant par exemple, un élément par un autre. Les alliages à base de Co_2 ont été synthétisés et explorés dans les années 1970 [11]. La valeur élevée des températures de Curie dans ces alliages, a rendu ces matériaux plus intéressants dans le domaine technologique [12, 13], ils sont prédits d'être des demi-métaux ferromagnétiques [14, 15], et de ce fait, ils ont trouvé leurs applications dans les jonctions tunnel magnétiques [16, 17], et autres dispositifs spintroniques comme les sondes magnétiques et les MRAM (nonvolatile magnetic random access memories) [18, 19]. Les calculs de la structure de bande des alliages Heusler ont été initialisés par Ishida *et al.* à la fin des années 1970 et au début des années 1980. Les auteurs ont utilisé la méthode SAPW (non-self-consistent spherical augmented plane wave) pour étudier la structure électronique de Ni_2MnSn , Pd_2MnSn [20] et Cu_2MnAl [21]. En 1983, Kübler *et al.* ont présenté une étude détaillée sur la formation et le couplage du moment magnétique dans plusieurs alliages Heusler utilisant l'approximation ASW (self-consistent augmented spherical wave). En utilisant des calculs de structures de bandes pour les alliages demi-métalliques $NiMnSb$ et $PtMnSb$, de Groot *et al.* [22], ont été les premiers à introduire le concept du ferromagnétisme demi-métallique (voir figure I.3). En plus des dispositifs spintroniques, les alliages Heusler présentent actuellement, plusieurs type d'applications, particulièrement dans le domaine thermoélectrique et les superconducteurs [23-26].

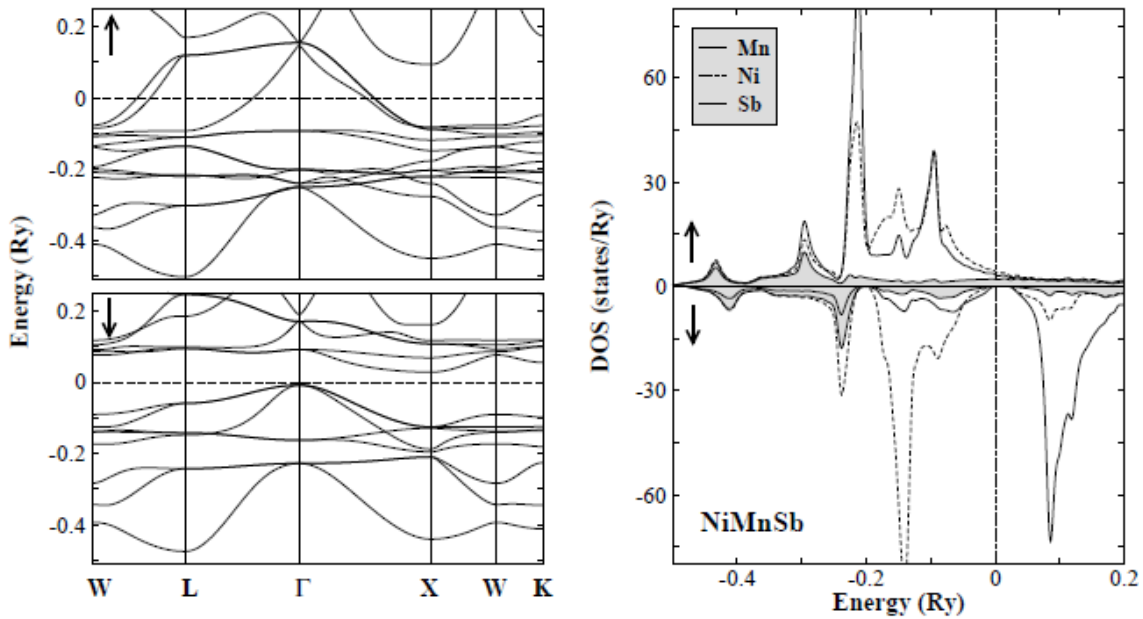


Figure 3: La structure de bandes du composé demi-métallique ferromagnétique NiMnSb pour les deux états de spins majoritaires et minoritaires (à gauche); la densité d'état (DOS) de NiMnSb, la zone coloré indique la DOS de Sb (à droite) [22].

5- Plan du manuscrit

Notre étude se focalisera sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques, tels que: l'optimisation structurale, les coefficients d'élasticité, la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle, le moment magnétique, la polarisation de spin par chaque composé. D'une façon générale, notre travail se présente comme suit: après une introduction générale, le chapitre I présente des généralités sur le magnétisme. Le chapitre II rappelle les fondements théoriques et l'ensemble des outils numériques, notamment les méthodes basées sur la DFT. Le chapitre III traite l'essentiel du travail, soit l'application aux alliages d'Heusler. Enfin, une conclusion met en exergue l'essentiel des points abordés et énumère les résultats les plus marquants tout en proposant des voies d'explorations futures.

Bibliographie:

- [1] X. Blase, J-C. Charlier, A. De Vita, R. Car et al, Phys. Rev. Lett. **83**, (1999) 5078.
- [2] L. Reining *et al.*, *Review of Modern Physics*, **74**, (2002) 601.
- [3] G. E. Moore, «Cramming More Components Onto Integrated Circuits», *Electronics*, vol. **38**, (1965).
- [4] J. Wu, Y-L Shen, K. Reinhardt, H. Szu, B. Dong, *Applied Computational Intelligence and Soft Computing*, 2013, ID 426962.

- [5] J. de Rosnay, 278e conférence de l'Université de tous les savoirs donnée (2000). [6] F. Heusler, *Verh. DPG*, **5** (1903), 219.
- [7] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh. DPG*, **5** (1903), 220.
- [8] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, and C. Felser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635** (2009), 976-981
- [9] O. Heusler, *Ann. Phys.*, **411** (1934), 155.
- [10] A. J. Bradley, J. W. Rodgers, *Proc. R. Soc.*, **144** (1934), 340.
- [11] P. J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids*, **32** (1971), 1221.
- [12] S. Wurmehl, G. H. Fecher, V. Ksenofontov, F. Casper, U. Stumm, C. Felser, *J. Appl. Phys.*, **99** (2006), 08J103.
- [13] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2006), 032502.
- [14] J. Kübler, A. R. William, C. B. Sommers, *Phys. Rev. B*, **28** (1983), 1745.
- [15] R. A. de Groot, F. M. Müller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, (1983), 2024.
- [16] T. Marukame, T. Ishikawa, S. Hakamata, K. Matsuda, T. Urmura, M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007), 012580.
- [17] N. Tezuka, N. Ikeda, S. Sugimoto, K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006), 252508.
- [18] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* **294** (2001) 1488.
- [19] R.A. de Groot, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **54–57** (1986) 1377.
- [20] S. Ishida, Y. Kubo, J. Ishida, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48** (1980) 814.
- [21] S. Ishida, J. Ishida, S. Asano, and J. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45** (1978) 1239.
- [22] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **20** (1983) 2024.
- [23] N. Shutoh, S. Sakurada, *J. Alloys Compds.*, **389** (2005), 204.
- [24] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 174429.
- [25] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem.* 2007, *119*, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, (2007) 668.
- [26] J. Winterlik, G. H. Fecher, C. Felser, *Solid State Commun.*, **145** (2008), 475.

Chapitre I

Le Magnétisme

I.1- Introduction

Depuis des millénaires, où nos aïeux avaient déjà reconnu les singulières propriétés de la magnétite (ou pierre d'aimant), les phénomènes magnétiques ont toujours retenu l'attention de l'homme, notamment en raison de leur action à distance. Qu'il s'agisse dans notre quotidien, nous les retrouvons partout; depuis la fermeture des portes d'armoire ou de réfrigérateurs, dans les voitures et les téléphones portables jusqu'aux suspensions des trains à grande vitesse. Aussi dans les sciences pures, ils sont présents à toutes les échelles de dimension, depuis les particules élémentaires jusqu'aux amas de galaxies, en passant par la structure et l'histoire de la Terre.

Les propriétés magnétiques des matériaux composés par des éléments à couches électroniques incomplètes ne sont pas encore très bien comprises, et plusieurs hypothèses ont été proposées afin de traiter ce sujet.

L'hystérésis magnétique a un rôle important dans les phénomènes irréversibles. Si les champs magnétiques faibles, ou les champs très forts sont assez bien compris au voisinage de la saturation, la description de ce qui se passe à l'intérieur du cycle limite, dans le cas où l'hystérésis dépend de l'action combinée de deux variables, (par exemple celle du champ magnétique et de très hautes pressions), s'avère difficile.

Les physiciens Pierre Curie, Paul Langevin et Pierre Weiss sont les pionniers dans le magnétisme; ils trouveront certainement de dignes successeurs, notamment dans le biomagnétisme au sens large.

Ce chapitre est dédié aux rappels de quelques notions de base des propriétés magnétiques de la matière. Les différentes catégories de matériaux magnétiques, définies par rapport à leur réponse au champ magnétique interne, leurs propriétés et leurs principaux domaines d'applications sont présentés.

En raison de l'importance capitale des substances ferro- et ferrimagnétiques, les propriétés magnétiques macroscopiques de celles-ci sont examinées. Ensuite, les notions de domaine de Weiss et d'anisotropie magnétique sont introduites. Nous rappelons enfin très brièvement quelques contributions magnétiques aux autres propriétés physiques de ces matériaux; notamment la notion de phénomènes de couplage.

I.2- Historique

L'approche historique permet d'introduire des notions de base sur le magnétisme. La notion du magnétisme a débuté à Sumer, en Chine ou en Grèce, et a progressé ces deux derniers siècles menant à une véritable explosion des connaissances des techniques d'étude et des applications industrielles dans ce domaine de la Science.

Le plus ancien ouvrage mentionnant l'existence des pierres d'aimant est l'œuvre d'un écrivain chinois, Guanzhong (décédé en 645 avant J.C.), cependant des objets en matière magnétique ont été retrouvés sur des sites beaucoup plus anciens [1].

Toutes les connaissances sur les origines du magnétisme en Chine sont tirées d'un ouvrage chinois sur l'histoire de l'électromagnétisme [2], et d'un ouvrage récent de M. Soutif, publié sur les origines des Sciences et des Techniques en Orient [3]. Chez les anciens chinois, les pierre d'aimant ont été appelées "pierres tendres" qui est le nom commun de tous les oxydes fortement magnétiques existant dans la nature, et ayant un caractère magnétique permanent. Ces oxydes sont des minéraux magnétiques à base de fer : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{FeO-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et la *magnétite* Fe_3O_4 . Cette désignation de "pierres tendres" a pour origine leur attirance pour les métaux ferreux, par similitude avec la tendresse que manifeste chaque mère à son enfant. Les écrits faits par les deux chinois Gui Guzi et Han Fei (-233 à -280) indiquent que le phénomène de directivité vers les pôles magnétiques terrestres, par des pierres d'aimant naturelles, était connu depuis longtemps. Le premier "outil directif" connu a été fabriqué en Chine, c'est une pierre d'aimant naturelle sculptée, et polie en forme de cuillère, dite "cuillère directive", et qui est l'ancêtre de la boussole.

Les spectres magnétiques peuvent être observés en utilisant la limaille de fer, un barreau aimanté possédant deux pôles où se concentrent les lignes du spectre (figure I.1). Le pôle sud de l'aimant se dirige vers le pôle boréal (nord) et son pôle nord vers le pôle austral (sud). Les pôles d'un aimant naturel ne sont pas liés à l'orientation du minéral comme des pôles terrestres. Il est possible de modifier les pôles d'un aimant par un aimant plus puissant. La terre possède deux pôles magnétiques, Nord et Sud ; mais l'axe des pôles magnétiques ne coïncide pas avec celui des pôles géographiques.

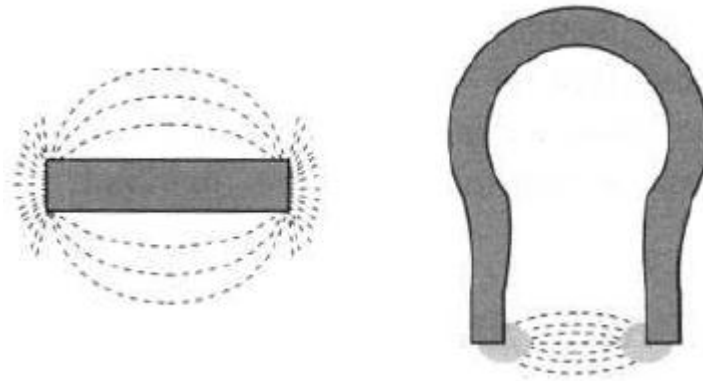


Figure I-1: Le spectre magnétique d'un aimant.

Dans le cadre de l'expérience de Mitchell, Charles de Coulomb eut une idée d'utiliser des aimants très longs pour éloigner les pôles non concernés par cette expérience afin de pouvoir mettre en évidence sa fameuse loi en $1/r^2$ d'interaction entre "masses magnétiques". Cette nouvelle découverte en 1795, fut à l'origine d'un incroyable saut en avant des connaissances. Le physicien Denis Poisson (1781-1840) introduisit la notion de *champ magnétique*, comme une force agissant sur l'unité de masse magnétique, en tout point de l'espace. Cependant, à la différence des charges électriques, les masses magnétiques semblent aller par paires, constituant des "dipôles magnétiques" soit des ensembles de deux masses magnétiques égales et de polarité opposée.

En 1820, une expérience réalisée par le physicien Hans Ørsted (1777-1851) montra qu'un champ magnétique pouvait être créé par la circulation d'un courant électrique qui traverse un fil conducteur [1]. Juste après, le physicien André-Marie Ampère renouvela cette expérience historique, et réussit à en donner ou proposer une formulation élégante. Il montra alors qu'une boucle circulaire d'un courant électrique engendrait un champ magnétique identique à celui qui est créé par un dipôle magnétique, et suggéra que le magnétisme de la matière pourrait être créé par de petites boucles de courant électrique à une échelle moléculaire. C'est le début de la célèbre controverse entre les tenants de l'approche coulombienne (description par des masses magnétiques ou pôles) et ceux qui admettent l'approche ampérienne (description du magnétisme par des courants).

Actuellement, ces deux approches sont tenues pour complémentaires: l'approche ampérienne est souvent utile en physique atomique, et l'approche coulombienne en électrotechnique.

Dans les deux cas, la qualité magnétique d'un corps est définie par la même quantité, son *moment magnétique*, qui est proportionnel au moment du couple des forces mécaniques qu'il subit sous l'effet d'un champ magnétique uniforme.

En 1821, le physicien anglais Michael Faraday (1791-1867) découvrit le phénomène d'induction magnétique, et construisit la première dynamo. Ensuite, le physicien Pierre-Simon de Laplace (1749-1827) établit l'expression de la force qui agit sur un conducteur parcouru par un courant électrique et soumis à un champ magnétique [1]. Ces découvertes troublèrent la physique, en unifiant les interactions électriques et magnétiques, et causèrent des discussions sans fin quant au choix des systèmes d'unités. Les équations de l'électromagnétisme établies en 1864 par le physicien James Clark Maxwell couronnaient un demi-siècle d'efforts, et restent encore de nos jours la base analytique incontournable du magnétisme.

Faraday, est le premier, qui tira parti de l'action motrice d'un gradient de champ magnétique afin de mesurer le magnétisme des substances, et il construisit, à cet effet, la balance qui porte son nom, et lui permit d'étudier les propriétés magnétiques de la matière. Il observa donc que l'application d'un champ magnétique a la possibilité d'induire des effets magnétiques dans toutes les substances, mais généralement ces effets étaient inférieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux que l'on observe dans le cas du fer.

Vers le début du XX^e, débutait la nouvelle ère de l'étude théorique des matériaux magnétiques. Le physicien Pierre Curie (1859-1906) introduisit les notions de diamagnétisme, de paramagnétisme et de ferromagnétisme, tandis que Paul Langevin (1872-1946) suggéra celles de magnétisme induit et permanent ; et établit aussi la théorie statistique classique du paramagnétisme.

Des grandes avancées ont été réalisées dans la description classique du magnétisme dans les solides par le physicien Pierre Weiss (1865-1940), expérimentateur et auteur de l'hypothèse du champ moléculaire, et par Louis Néel (1904-2000), qui reçut, en 1970, le prix Nobel de physique pour ses théories de l'antiferromagnétisme (1936) et du ferrimagnétisme (1948). Un an après que Louis Néel ait exposé sa théorie de l'antiferromagnétisme, le premier antiferromagnétique incontestable, MnO, a été découvert par Bizette et Tsai [1].

I.3- Classification classique

Un atome est dit magnétique à l'état libre, s'il est porteur d'un moment magnétique permanent décrit par un vecteur de module constant. Chaque substance matérielle est constituée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques, soit magnétiques. Pour un système d'atomes magnétiques, la direction et parfois le module du moment magnétique peuvent dépendre du milieu particulier de chaque atome.

Dans ce qui suit, nous citerons les principaux les comportements magnétiques.

I-3 -a- Diamagnétisme

Le diamagnétisme est un phénomène qui caractérise les substances qui ne contiennent que des atomes non magnétiques : leur aimantation induite par un champ, est très faible et opposée à ce dernier. La susceptibilité magnétique (pratiquement indépendante du champ et de la température) est négative et est habituellement de l'ordre de 10^{-5} (figure I-2).

Ce type de magnétisme est causé par une modification du mouvement orbital des électrons sous l'action du champ appliqué. Selon la loi de Lenz, les courants induits par le champ appliqué donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation de ce champ. Ce type de magnétisme existe également dans les substances qui possèdent des atomes magnétiques, cependant, il est si faible qu'il est masqué par la contribution des atomes magnétiques. Les substances supraconductrices possèdent un très fort diamagnétisme, avec une susceptibilité de l'ordre de (-1).

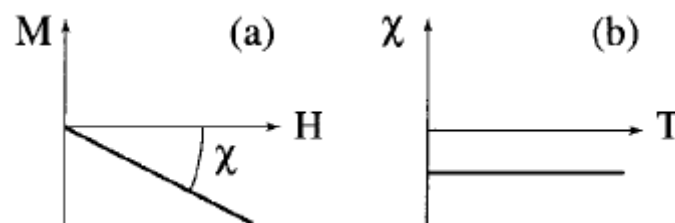


Figure I.2: Les variations de l'aimantation sous l'effet du champ magnétique (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique (b) pour une substance diamagnétique.

I-3 -b- Paramagnétisme

Dans la plupart de cas, le magnétisme des substances paramagnétiques résulte des moments magnétiques permanents portés par tous les atomes de la substance ou par une partie seulement. Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux, et peuvent même s'orienter librement dans n'importe quelle direction, c'est le paramagnétisme des atomes libres (figure I-3- a).

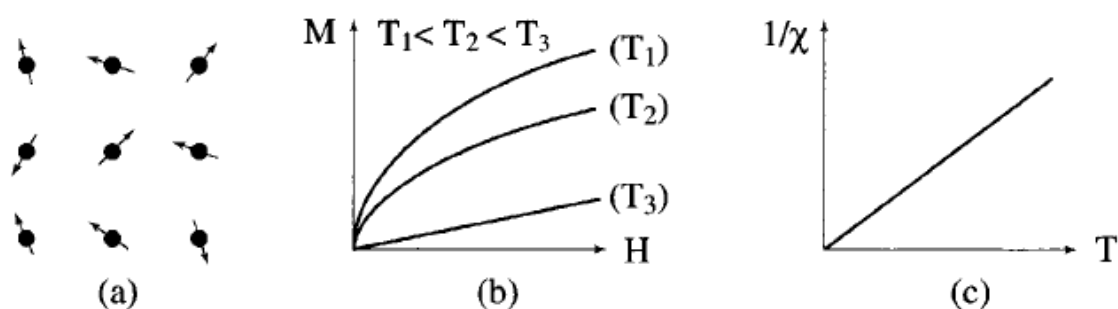


Figure I.3: Paramagnétisme des atomes libres.

Sous l'effet d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée, avec l'apparition d'une aimantation induite parallèle à ce champ. Cette aimantation varie inversement en fonction de la température, c'est-à-dire quand l'agitation thermique est importante (figure I.3-b). Au cours de l'augmentation de la température, les variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires. La susceptibilité initiale est positive et infinie au zéro absolu, puis décroît lorsque la température augmente. Elle est souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température: on parle de la loi de Curie (figure I.3-c).

Dans les substances réels, des décalages dans la loi de Curie sont généralement observés, à basses températures. Dans les métaux, les électrons de la bande de conduction ont la possibilité de donner lieu à un comportement paramagnétique, dit *paramagnétisme de Pauli*, avec une susceptibilité magnétique pratiquement indépendante de la température.

I-3 -c- Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est un type de magnétisme semblable au paramagnétisme, à la différence où la susceptibilité magnétique est faible et positive. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité (mesurée sur une substance polycristalline) présente un minimum à une température dite température de Néel T_N (figure I.4-c). L'origine de ce maximum de susceptibilité est l'apparition (en-dessous de T_N) d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent (dans les cas les plus simples) en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées dont en absence du champ, l'aimantation totale est nulle (figure I.4-a).

L'arrangement antiparallèle des moments individuels est le résultat d'interactions entre atomes voisins (dites *interactions d'échange négatives*). Celles-ci s'opposent à l'effet du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Au-dessous de T_N , la susceptibilité diminue du fait de la diminution de l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments. Aussi, pour des températures très élevées, l'agitation thermique prend le dessus, et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (figure I.4-b et -c).

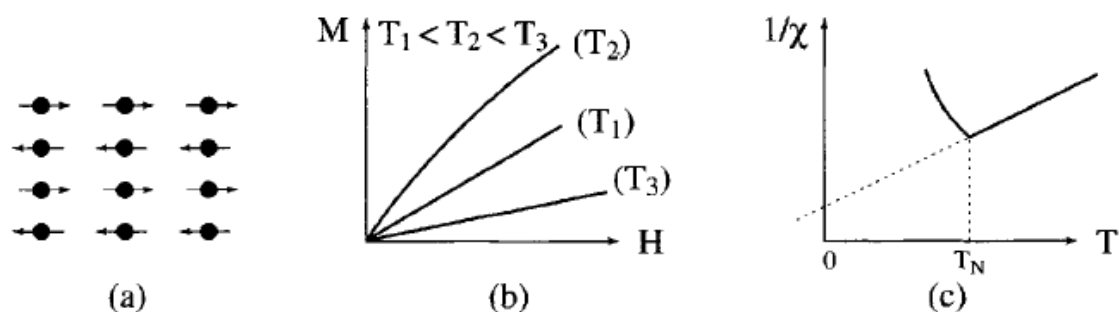


Figure I.4: Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins ; (b) $M(H)$; (c) $\chi^{-1}(T)$.

En plus, il existe de nombreuses substances antiferromagnétiques qui présentent des structures magnétiques plus complexes, on parle du magnétisme non colinéaires.

I-3 -d- Ferromagnétisme

À l'inverse du cas précédent, des interactions d'échange (dites d'échange positives) favorisent un parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins, dans une substance ferromagnétique (figure I.5-a). Le processus se passe comme si un champ magnétique (Champ moléculaire) alignait les moments. Comme le cas de l'antiferromagnétisme, à une température élevée, l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique: on parle de *loi de Curie-Weiss* schématisée sur la figure I.5-c. Cependant, sous l'effet des interactions magnétiques, la susceptibilité magnétique devient infinie à une température caractéristique, dite *température de Curie* T_C . En dessous de cette température, les interactions dominent pendant l'agitation thermique et une aimantation spontanée (M_s) apparaît en l'absence de champ appliqué, une aimantation qui atteint à la température 0K, sa valeur maximale M_0 correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (figures I.5-b et I.5-d).

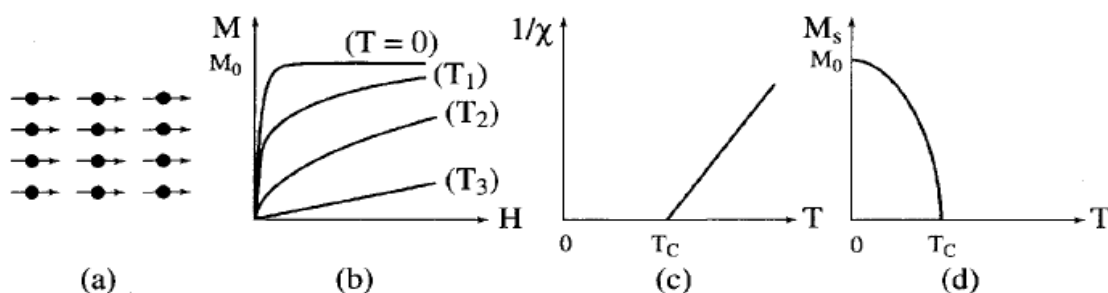


Figure I.5: Ferromagnétisme :

(a) Réseau de spins; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T_1 < T_C < T_2 < T_3$); (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

En dépit de l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de T_C , un matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté: son moment magnétique peut être nul, et le matériau sera donc désaimanté. Ceci est dû au fait que le matériau est divisé à l'intérieur en domaines magnétiques, appelés *domaines de Weiss*: Chaque domaine qui comporte un grand nombre d'atomes, est spontanément aimanté. D'un domaine à l'autre, la direction des moments (l'aimantation spontanée locale) varie de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon soit nul.

Cependant, en appliquant un champ, on modifie la répartition des domaines qui en résulte une variation de l'aimantation (représentée en trait plein sur la figure I.6) dite courbe de première aimantation: ainsi, à l'échelle macroscopique, un matériau ferromagnétique est une substance qui acquiert généralement une forte aimantation sous l'action d'un champ.

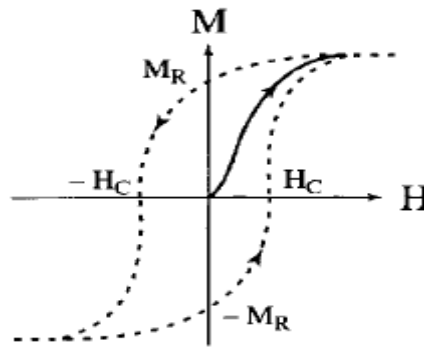


Figure I.6: Courbe d'aimantation d'un matériau non aimanté dite courbe de première aimantation (trait plein). Cycle d'hystérésis (traits discontinus).

Pour des champs magnétiques suffisamment élevés, l'aimantation tend à se saturer. Si on applique la variation du champ entre deux valeurs extrêmes $\pm H_0$, la variation de l'aimantation n'est plus réversible, et décrit un cycle d'hystérésis. Outre la forte aimantation, une courbe de première aimantation, ainsi que le cycle d'hystérésis comptent parmi les propriétés essentielles des substances ferromagnétiques. Ce cycle est à la base de plusieurs applications technologiques.

I-3 -e- Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme caractérise une substance de type antiferromagnétique où deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (figure I.7-a): Il n'y a alors plus de compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux. De ce fait, en dessous de la température T_C , une aimantation spontanée dont les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cet intervalle de températures peuvent présenter une ressemblance avec celles d'un ferromagnétique (figures I.7-b et I.7-d).

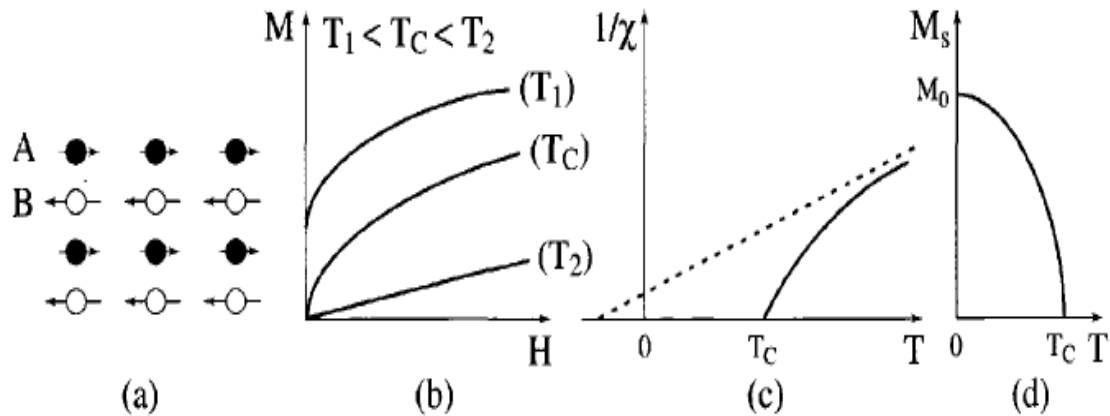


Figure I.7: Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontané.

Cependant, l'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques plus tourmentées que celle de la figure I.7-d, avec la possibilité de s'annuler à une température T_{comp} inférieure à T_C , du fait de la compensation exacte des deux sous-réseaux : T_{comp} est appelée température de compensation. De la même façon, si à une température très élevée, l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi$ varie presque linéairement en fonction de la température, elle s'éloigne beaucoup de ce comportement linéaire tout en s'approchant de la température de Curie. L'asymptote de la courbe $1/\chi(T)$ coupe l'axe des abscisses dans une zone de températures négatives (figure I.7-c), dans le cas contraire au substances ferromagnétiques.

Plusieurs matériaux qui présentent des structures magnétiques non colinéaires et/ou qui sont formées par différents types d'atomes magnétiques, présentant des moments différents, peuvent être répertoriés dans la classe des substances ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

I.4-Propriétés magnétiques des éléments purs à l'état atomique:

Notons que 79 parmi les 103 premiers éléments purs sont porteurs d'un moment magnétique à l'état atomique fondamental, comme le montre le tableau I.1.

I.5-1-1- La bande d des métaux de transition

Les orbitales d des électrons de valence dans les métaux de transition sont petites par comparaison aux orbitales s ou p de même énergie. Elles sont moins perturbées par le réseau bien qu'elles se recouvrent partiellement avec les orbitales des atomes voisins. C'est la raison pour laquelle l'approximation des électrons libres n'est pas convenable. On utilise alors une autre approche dite des *liaisons fortes* où l'on considère que la fonction d'onde décrivant les électrons itinérants est la combinaison linéaire des orbitales atomiques. Plus exactement, on tient compte du potentiel des ions considéré comme une somme de potentiels atomiques centrés sur tous les sites i du réseau envisagé:

$$V = \sum_i V_i \quad (\text{I.1})$$

Pour chaque site du réseau, il y a cinq orbitales d notées $|i, m\rangle$ où le nombre quantique orbital m varie de 1 à 5. Elles sont fonctions propres de l'hamiltonien avec l'énergie E_0 .

I.5-1-2- Origine du magnétisme

Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde des électrons $\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, N)$ est le produit des fonctions d'onde Ψ_i de chacun des électrons :

$$\Psi = \prod_i \Psi_i(i) \quad (\text{I.2})$$

Ψ n'obéit pas au principe de Pauli, il faut l'antisymétriser en construisant un déterminant à partir des fonctions d'onde de tous les électrons.

Prenons l'exemple de deux électrons. Si leurs spins sont parallèles, la fonction d'onde d'espace doit être antisymétrique soit [1]:

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{im}(1)\Psi_{jm'}(2) - \Psi_{im}(2)\Psi_{jm'}(1)] \quad (\text{I.3})$$

où la dégénérescence de l'état d est rétablie en introduisant le nombre quantique orbital m variable de 1 à 5. En introduisant la répulsion coulombienne entre les deux électrons, un terme d'énergie prend la forme :

$$\langle \Phi_A | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} | \Phi_A \rangle = U_{ij}^{mm'} - J_{ij}^{mm'} \quad (\text{I.4})$$

avec:

$$U_{ij}^{mm'} = \langle \Psi_{im}(1)\Psi_{jm'}(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{im}(1)\Psi_{jm'}(2) \rangle \quad (\text{I.5})$$

$$J_{ij}^{mm'} = \langle \Psi_{im}(1)\Psi_{jm'}(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{im}(2)\Psi_{jm'}(1) \rangle \quad (\text{I.6})$$

Si les spins des électrons sont antiparallèles, la fonction d'onde d'espace doit être symétrique. Ceci revient à remplacer le signe - par le signe + dans l'équation et ce qui donne l'énergie:

$$\langle \Phi_S | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} | \Phi_S \rangle = U_{ij}^{mm'} + J_{ij}^{mm'} \quad (\text{I.7})$$

On obtient donc une différence d'énergie entre les deux configurations de spins.

I.5-2- Interactions d'échange

I.5-2-1- Généralités

Généralement, dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres, mais ils interagissent entre eux et aussi avec leur environnement. Il en résulte un comportement collectif qui se manifeste par l'apparition d'ordres magnétiques tels que le ferro-, le ferri- ou l'antiferromagnétisme, en dessous d'une température critique. Ceux-ci se caractérisent, à basse température, par un arrangement microscopique des moments magnétiques atomiques. À une température élevée, l'agitation thermique finit par l'emporter et un comportement paramagnétique est observé.

D'autres interactions sont également présentes mais constituent seulement une faible perturbation des propriétés magnétiques. Bien entendu, il existe aussi l'interaction magnétique dipolaire classique entre moments magnétiques, et qui est responsable du champ créé par la matière à l'intérieur comme à l'extérieur de celle-ci. Cependant, cette interaction est si faible en comparaison avec les autres qu'elle ne contribue pas (ou très peu) aux propriétés magnétiques microscopiques de la matière. En revanche, parce que c'est une interaction à longue portée, elle joue un rôle fondamental dans les processus d'aimantation des ferromagnétiques, et dans la plupart des applications techniques.

Parmi les interactions que nous venons de rappeler, l'interaction d'échange et les interactions responsables de l'anisotropie magnétocristalline toutes deux prédominent et par conséquent sont responsables des comportements magnétiques microscopiques de la plupart des matériaux. Les aspects fondamentaux de ces deux types d'interaction font appel à la mécanique quantique.

Nous allons décrire maintenant l'interaction d'échange et ses effets, puisque c'est elle qui est responsable de l'apparition d'un ordre magnétique dans grand nombre de substances.

I.5-2-2-Interactions d'échange dans les métaux

Dans un métal, les électrons de conduction sont les responsables des interactions d'échange; dans les métaux de transition, les électrons $3d$ sont à l'origine à la fois du moment magnétique et des interactions d'échange, alors que dans les terres rares le moment magnétique est celui des électrons $4f$ et l'interaction d'échange est due aux électrons de conduction (s , p et d).

I.5-2-2-1- Interactions d'échange dans les métaux $3d$

Notons que dans les métaux de transition, le moment magnétique μ_B provient d'une différence d'occupation des bandes de spin \uparrow et \downarrow et peut donc prendre des valeurs non entières de μ_B . Ce moment magnétique de bande apparait lorsque l'interaction coulombienne intra-site (qui tend à localiser les électrons) est suffisamment grande par rapport à l'énergie cinétique des électrons d . L'interaction entre les moments $3d$ dépend, comme dans le cas des terres rares du remplissage de la bande : elle est ferromagnétique pour une bande presque vide (ou presque pleine) et antiferromagnétique pour une bande à moitié pleine.

Pour les métaux de transition, si l'on considère deux atomes premiers voisins avec un petit nombre d'électrons (ou de trous), la configuration ferromagnétique sera privilégiée car elle minimise l'énergie cinétique en permettant aux électrons de se déplacer d'un atome à l'autre (figure I.9) tout en respectant la règle de Hund. C'est la situation du nickel et du cobalt, pour lesquels la bande $3d$ est presque pleine, et, dans une moindre mesure, du fer.

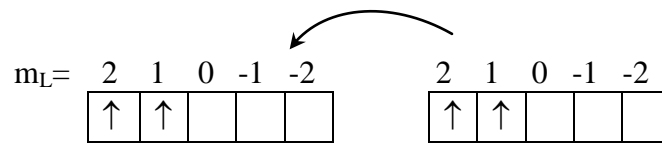


Figure I.9: Ferromagnétisme d'une bande presque vide.

Si la bande est à moitié remplie, la configuration ferromagnétique ne permet pas aux électrons de se déplacer, comme le montre la figure I.10-a: En revanche, la configuration antiferromagnétique le permet, comme le montre la figure I.10-b: celle-ci sera donc privilégiée. C'est le cas du chrome et du manganèse.

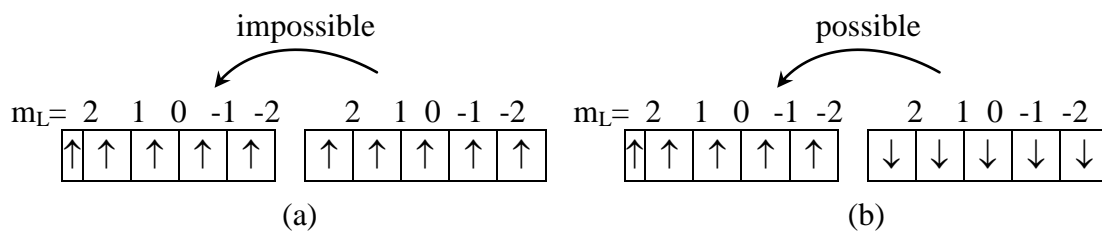


Figure I.10: Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine.

La valeur des interactions entre les moments magnétiques $3d$ dépend beaucoup de la structure électronique. Les températures de Curie du fer et du cobalt sont très élevées (1043 et 1388 K respectivement) mais dans des composés proches de l'instabilité de Stoner, celles-ci sont beaucoup plus faibles (Une température de 6 K pour Sc_3In par exemple).

I.5-2-2-2- Double échange

Dans les oxydes de métaux de transition, l'interaction d'échange est du type superéchange, n'agissant qu'entre ions qui sont dans un état de valence fixe.

Dans certains oxydes, l'ion de transition peut présenter deux états de valence selon le dopage : c'est le cas par exemple des alliages $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ou $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, dans lesquels une fraction $(1-x)$ d'ions Mn est dans l'état Mn^{3+} avec un spin total $S=2$, les autres ion Mn étant dans la configuration Mn^{4+} ($S=3/2$). Une interaction ferromagnétique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , appelée double échange, se produit (par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales p de l'ion O^{2-}) comme le montre la figure I.11 [4].

La configuration ferromagnétique (a) est alors stabilisée par le gain d'énergie cinétique de l'électron supplémentaire.



Figure I.11: En raison de la règle de Hund, l'électron supplémentaire de l'ion Mn^{3+} ne peut se déplacer sur un site voisin Mn^{4+} que si les spins sont parallèles (configuration a). Dans la configuration b, l'électron supplémentaire reste localisé sur Mn^{3+} .

Dans l'alliage $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, coexistent des interactions de superéchange antiferromagnétiques entre ions de même valence et des interactions de double échange ferromagnétiques entre ions de valence différente.

I.5-2-2-3- Super échange

L'antiferromagnétisme par interaction de superéchange a été mis en évidence pour des cristaux de LaMnO_3 [5]. Goodenough et *al.* [6] ont formalisé l'interaction de superéchange qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori: Un ion de la série des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électroniques $3d$ en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin Δ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le triplet de plus basse énergie est appelé t_{2g} et le doublet de plus haute énergie e_g . Dans le tableau I.2, les différentes configurations cation-anion-cation à 180° sont présentées. Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, ceci donne naissance à un fort antiferromagnétisme (cas 1 dans le tableau I.2). Le cas où les deux orbitales e_g sont vides (cas 2 dans le tableau I.2) donne également de l'antiferromagnétisme assez faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide e_g , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 du tableau I.2, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

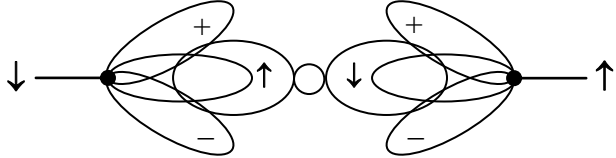
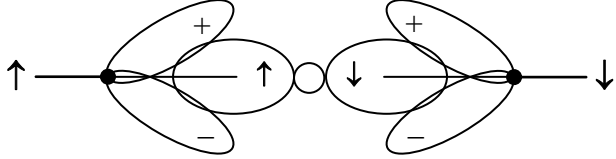
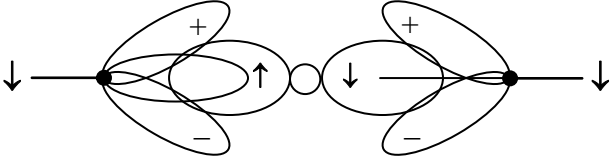
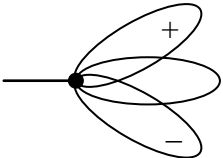
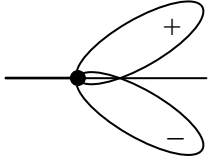
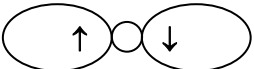
Cas	Configuration orbitale	Couplage par superéchange
1		Couplage antiferromagnétique Fort
2		Couplage antiferromagnétique Faible
3		Couplage ferromagnétique Faible
Cation	Description	
	Orbitales t_{2g} à demi-remplies et une orbitale e_g à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.	
	Orbitales t_{2g} à demi-remplies et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion.	
Anion	Description	
	Orbitale p	

Tableau I.2: Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants, et description des orbitales $3d$ du cation et $2p$ de l'anion. L'angle entre deux cations est fixé à 180° .

I.5-2-2-4- Le couplage RKKY

Le mécanisme RKKY (**Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida**) a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique, non complètement pleine qui porte le moment magnétique, est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales $4f$ des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage J dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure I.12).

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique / antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [7].

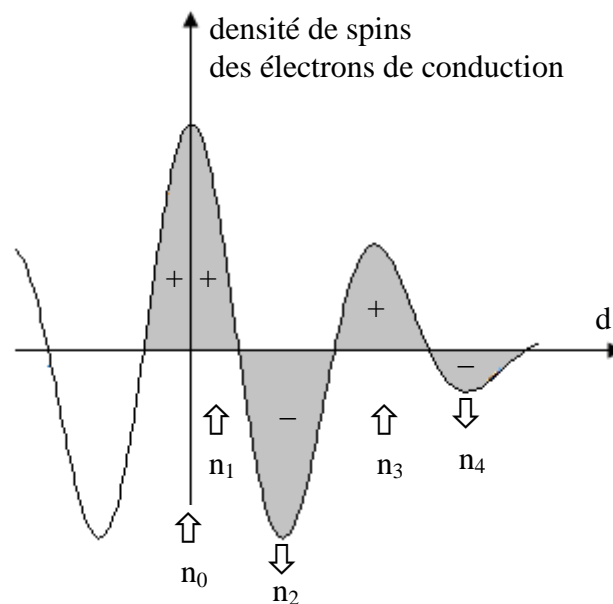


Figure I.12: Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 .
 ↑ et ↓ représentent l'orientation des moments magnétiques.

I.5-3- L'interaction spin-orbite

En mécanique quantique, l'interaction spin-orbite qualifie toute interaction entre le spin d'une particule et son mouvement. L'exemple le plus connu de cette interaction, est la production de décalages dans les niveaux d'énergie électroniques (observé par la séparation des raies spectrales) en raison de l'interaction entre le spin de l'électron et le champ électrique nucléaire dans lequel il se meut. Un effet similaire, dû à la relation entre moment angulaire et la force nucléaire forte, se produit pour les mouvements des protons et neutrons dans le noyau atomique, conduisant à un décalage dans leurs niveaux d'énergie dans le modèle en couches du noyau. En spintronique, les effets spin-orbites pour les électrons dans les semi-conducteurs et autres matériaux sont étudiés et exploités technologiquement. En tenant compte du couplage spin-orbite, l'Hamiltonien du système s'écrit:

$$H = H^0 + \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \zeta_d \sum_{i=1}^n \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i \quad (I.8)$$

avec L et S les nombres quantiques, dont:

$$\hat{L} = \sum_{i=1}^n \hat{L}_i \quad \text{et} \quad \hat{S} = \sum_{i=1}^n \hat{S}_i$$

le terme $\sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}$ représente la perturbation, et H^0 représente l'Hamiltonien sans

interaction.

où ζ_d est la constante de couplage spin-orbite pour les électrons d . Les opérateurs moment angulaire total \hat{J}^2 sont définis par:

$$\hat{J} = \hat{S} + \hat{L} \quad (I.9)$$

et ses composantes \hat{J}_x , \hat{J}_y et \hat{J}_z commutent avec l'hamiltonien. Le nombre quantique J associé à \hat{J}^2 est le bon nombre quantique du problème qui permet de définir chacun des niveaux d'énergie dont la dégénérescence est $2J+1$.

Pour trouver les niveaux d'énergie issus de l'action du couplage spin-orbite sur un terme donné, il faut calculer toutes les valeurs possibles du nombre quantique M_J associé à \hat{J}_z et en déduire les valeurs possibles de J sachant que pour chaque valeur de J, M_J prend les $2J+1$ valeurs $J, J-1, \dots, -J+1, -J$. Le niveau obtenu est noté en ajoutant au terme dont il est issu l'indice J.

Par exemple, pour le terme fondamental 3F de la configuration d^2 , nous avons:

$$S = 1, \text{ d'où } M_S = \pm 1, 0$$

$$L = 3, \text{ d'où } M_L = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0.$$

On en déduit que les valeurs possibles de J sont:

$$J = 4 \text{ auquel correspond } M_J = \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$$

$$J = 3 \quad \rightarrow \quad M_J = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$$

$$J = 2 \quad \rightarrow \quad M_J = \pm 2, \pm 1, 0$$

Les niveaux issus de 3F auxquels on donnera le nom d'état seront notés 3F_4 , 3F_3 et 3F_2 .

La dégénérescence $2J+1$ de chacun de ces états ne peut être complètement levée que par l'action d'une perturbation externe, par exemple un champ magnétique.

Une règle empirique proposée à nouveau par Hund permet de prévoir l'état fondamental.

Si la couche est moins que demi-remplie (configuration d^1 à d^4), l'état fondamental est donné par la plus petite valeur de J ; si la couche est plus que demi-remplie, c'est la plus grande valeur de J qui correspond à l'état fondamental. Cet état fondamental, dans le cas de l'ion d^2 , est donc 3F_2 . Le couplage spin-orbite non seulement lève partiellement la dégénérescence de chaque terme mais peut aussi coupler des termes n'ayant ni les mêmes symétries orbitales et ni les mêmes multiplicités de spin en mélangeant les états ayant le même J . Cet effet du second ordre est d'autant plus important que le couplage spin-orbite est plus fort et que les termes sont moins espacés, c'est-à-dire que la répulsion électronique est faible. Ce couplage de différents termes est ainsi approximativement négligeable pour les ions de transition de la première série, il joue un certain rôle avec ceux de la seconde série et plus encore de la troisième. Il devient très important avec les terres rares. Si on néglige ce couplage entre différents termes, on montre que la perturbation de couplage spin-orbite peut prendre la forme [8]:

$$H_{so} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (\text{I.10})$$

où λ est la constante de couplage spin-orbite pour le terme considéré. λ est relié à ζ_d par:

$$\lambda = \pm \frac{\zeta_d}{2S} \quad (\text{I.11})$$

le signe $+$ étant valable pour une couche moins que demi-complète et le signe $-$ pour une couche plus que demi-complète.

On peut s'écrire:

$$H_{so} = \frac{\lambda}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad (\text{I.12})$$

opérateur dont les valeurs propres sont:

$$E = \lambda[J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]/2 \quad (\text{I.13})$$

Cette expression conduit aux énergies des états, l'origine étant l'énergie du terme dont ces états sont issus. En revenant au terme fondamental 3F d'un ion d^2 , nous avons:

$$\begin{aligned} E({}^3F_2) &= -4\lambda \\ E({}^3F_3) &= -\lambda \\ E({}^3F_4) &= +3\lambda \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

Le paramètre λ peut être déterminé empiriquement à partir des énergies expérimentales des états.

L'obtention des fonctions d'onde associées aux états requiert la diagonalisation sur la base des fonctions associées aux termes de la perturbation de couplage spin-orbite. Pour calculer les éléments matriciels de H_{SO} , on développe cette perturbation selon:

$$H_{SO} = \lambda(\hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y + \hat{L}_z \hat{S}_z) \quad (\text{I.15})$$

ou bien:

$$H_{SO} = \lambda(\hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} \hat{L}_+ \hat{S}_- + \frac{1}{2} \hat{L}_- \hat{S}_+) \quad (\text{I.16})$$

où \hat{L}_x , \hat{L}_y et \hat{L}_z sont les composantes de \hat{L} ; \hat{S}_x , \hat{S}_y et \hat{S}_z les composantes de \hat{S} et où \hat{L}_+ et \hat{L}_- sont définis par:

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad (\text{I.17})$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$

et deux relations analogues pour \hat{S}_+ et \hat{S}_- .

Selon qu'on utilise comme base d'orbitales d , les orbitales réelles ou les $|m_l\rangle$, on emploie la relation (I.15) ou la relation (I.16).

La diagonalisation de $\zeta_d \sum_{i=1}^n \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i$ sur la base complète des fonctions propres de

$H^0 + \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}$ conduit au même résultat que la diagonalisation de $\sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}$ sur la base

complète des fonctions propres de $H^0 + \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \zeta_d \sum_{i=1}^n \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i$. Cela tient à ce que les deux

bases se déduisent l'une de l'autre par une transformation unitaire.

Les figures I-13 et I-14 présentent les effets successifs des différentes perturbations dans le cas d'une configuration d^1 , il n'intervient alors que le couplage spin-orbite, et d'une configuration d^2 . Bien que pour la clarté de la figure l'échelle des énergies n'ait pu être respectée, nous précisons les valeurs des énergies à partir de l'état fondamental obtenues expérimentalement pour les ions Ti^{3+} et V^{3+} et cela afin de bien mettre en évidence les importances relatives de la répulsion électronique et du couplage spin-orbite.

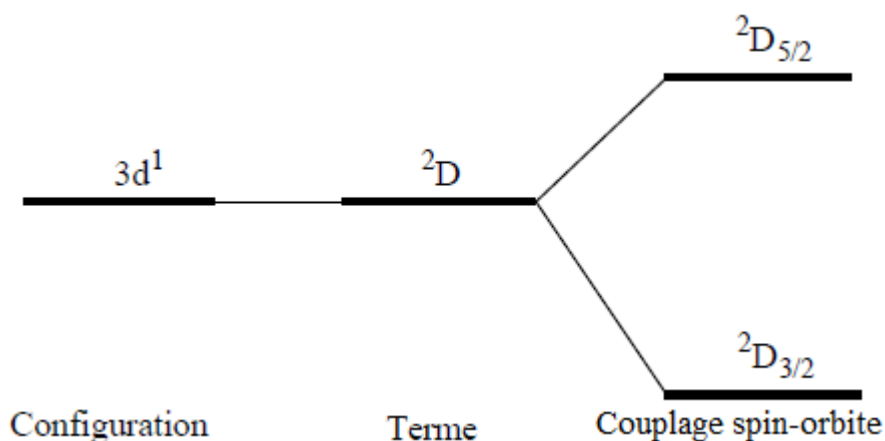


Figure I.13: Niveaux d'énergie pour l'ion libre Ti^{3+} de configuration d^1 .

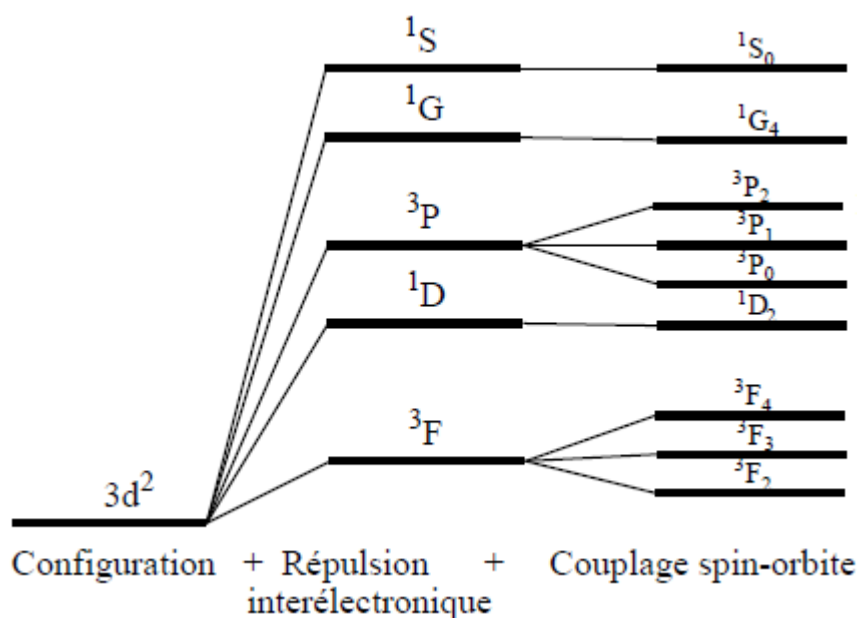


Figure I.14: Niveaux d'énergie pour l'ion libre V^{3+} de configuration d^2 .

I.6- Classification des matériaux magnétiques

I.6-1- Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Les technologies d'information moderne utilisent le degré de liberté de la charge des électrons dans les semi-conducteurs pour traiter l'information, et le degré de liberté du spin dans les matériaux magnétiques pour sauvegarder l'information. La magnéto-électronique est devenu un nouveau champ qui se développe rapidement, où les deux degrés de liberté, la charge et le spin des porteurs de charge, sont utilisés simultanément afin de créer des nouvelles fonctionnalités. D'une façon générale, ce nouveau domaine est référé comme spin-électroniques ou spintroniques afin d'inclure ces dispositifs qui utilisent le spin, et qui ne nécessite ni le champ magnétique ni les matériaux magnétique. Les capteurs magnéto-résistant (MR) fabriqués par des multicouches contenant des métaux ferromagnétiques, qui présentent une magnétorésistance géant (GMR) ou une magnétorésistance à effet tunnel (TMR), sont actuellement les meilleurs dispositifs magnéto-électroniques connus et réussis, et qui sont basés sur l'effet réciproque entre les deux degrés de liberté [9-14].

Dans les dispositifs semi-conducteur, le spin des porteurs de charges a joué un rôle mineur jusqu'ici car la plupart des dispositifs semi-conducteurs établis basés sur Si et GaAs sont non magnétiques et présentent un effet négligeable du spin.

D'autre part, de points de vue physique, le phénomène du spin amélioré dû à la double existence du magnétisme et des propriétés semi-conducteurs, est reconnu dans les semi-conducteurs magnétique, et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) (ou semi-magnétique semi-conducteurs; SMSC) depuis les années soixante.

La famille des semi-conducteurs magnétiques comprend les chalcogénides d'euporium et de chrome (type rock-salt: EuSe, EuO et spinels: CdCr_2S_4 , CdCr_2Se_4), qui présentent un ordre ferromagnétique à des basses températures avec une température de Curie $T_C=100\text{K}$. Leurs propriétés particulières résultent du fait de l'interaction d'échange entre les électrons itinérants et les spins magnétiques localisés (les interactions d'échange $s-f$ et $s-d$) [15-17]. En raison de ces interactions, les semi-conducteurs magnétiques montrent une riche diversité d'optique et de phénomène de transport, qui sont fortement touchés par le champ magnétique et l'ordre magnétique, particulièrement près de la transition métal-à-isolant (MIT).

Cependant, les difficultés de préparation des matériaux et fabrication d'hétéro-structures rendent cette famille de composés moins attirantes du point de vue d'application. Les manganites (pérovskite: $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ et ses matériaux reliés), qui présente une magnéto-résistance énorme (CMR), sont des semi-conducteurs magnétiques dont l'ordre ferromagnétique commençant à 350 K est à l'origine de l'interaction double-échange. Les propriétés des manganites et leurs hétéro-structures épitaxiales ont subi actuellement des immenses études [18-20]. Leur compatibilité au dispositifs électroniques établis est une issue ouverte à cause des différences dans la structure cristallographique et les éléments constituants.

Les DMS (semi-conducteurs magnétiques dilués) sont basés sur des semi-conducteurs non-magnétiques obtenus par leurs alliages avec des quantités considérables (quelques pourcents ou plus) d'éléments magnétiques, tel que le Mn. Les études des DMS et leurs hétéro-structures ont offert une large variété de matériaux et de structures, rendant possible davantage l'exploration de l'effet de l'interaction d'échange dans les semi-conducteurs.

La plupart des travaux cible des matériaux (semi-conducteurs) à base II-VI tel que $(\text{Cd,Mn})\text{Te}$, $(\text{Zn,Co})\text{S}$, $(\text{Hg,Fe})\text{Se}$, où la valence des cations du group II est identique à celle de la plupart des matériaux de transition magnétiques [21-23]. Bien que relativement facile à préparer, les difficultés de dopage des DMS à base II-VI, soit de type-p ou de type-n, rendent ces matériaux moins attrayants dans le domaine des applications.

Les propriétés magnétiques des DMS à base II-VI sont dominées par les interactions de superéchange antiferromagnétique des spins localisés, résultant du comportement paramagnétique ou antiferromagnétique qui dépend de la concentration des ions magnétiques et la température. Le récent avancement dans le dopage des matériaux II-VI change progressivement cette situation [24-25].

Une approche compatible avec les matériaux électroniques actuels est de rendre, les semi-conducteurs non-magnétiques, magnétiques, et encore ferromagnétiques, en introduisant une haute concentration des ions magnétiques.

Les composés semi-conducteurs III-V sont largement utilisés pour les dispositifs électroniques de grande vitesse, et aussi dans les dispositifs électro-optiques.

En outre, les hétéro-structures à base de systèmes $\text{GaAs}/(\text{Al,Ga})\text{As}$ ont prouvé d'être un banc d'essai convenable pour un nouveau concept de dispositif et de la physique.

L'introduction des composés magnétiques III-V ouvre aussi plus de possibilité d'utiliser une variété de phénomènes magnétiques et/ou phénomènes dépendant du spin, qui n'existe pas dans les composés non-magnétiques III-V habituels, dans les dispositifs optiques et électriques déjà établis (Figure I.15).

La proposition des semi-conducteurs magnétiques à base III-V avec diverses séries de plusieurs matériaux et métaux de transition a été avancée dans les années soixante-dix [26], et quelques études expérimentales ont été ensuite initiées. À cette époque, cependant, des matériaux III-V avec des concentrations considérables d'éléments magnétiques uniformément distribués n'ont pas été obtenus, ceci est dû à la basse solubilité des matériaux de transitions dans les semi-conducteurs III-V [27].

Huang *et al.* [28] ont prouvé par des calculs ab-initio que (Ga,Cr)P est un DMS ferromagnétique de caractère demi métallique pour des concentrations en élément de transition, de moins de la moitié des éléments parents, avec des valeurs de gap des plus favorables tout en minimisant ces concentrations.

L'application des méthodes de non-équilibre pour faire pousser les DMS à base III-V sont récompensés avec l'épithaxie de faisceau moléculaire (molecular beam epitaxy "MBE") des films uniformes de (In,Mn)As sur des substrats de GaAs [29].

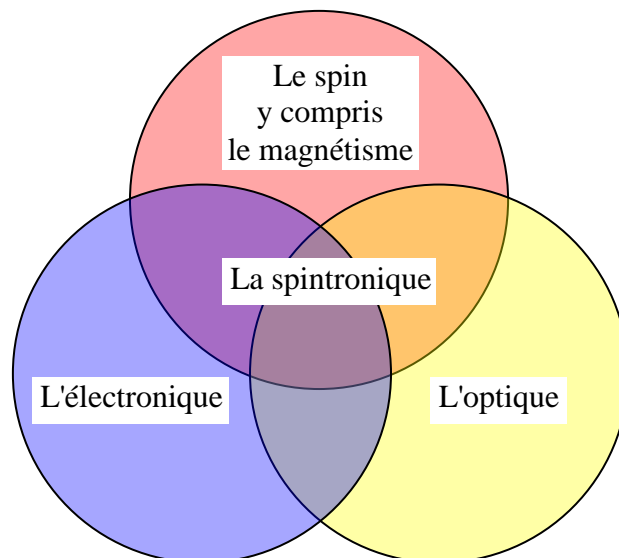


Figure I.15: Le concept de l'électronique de spin (spintronics). Dans les semi-conducteurs spin-électroniques les propriétés de spin en plus des propriétés électroniques et optiques sont utilisé au même temps.

La découverte ultérieure de l'ordre ferromagnétique du trou induit dans le composé (In,Mn)As de type-p [30] a encouragé les chercheurs à explorer les système à base GaAs [31] et a conduit à des croissances réussies de (Ga,Mn)As ferromagnétique [32]. Actuellement, un nombre de chercheurs travaillent sur la croissance MBE de (Ga,Mn)As et les hétéro-structures reliées afin d'avancer la compréhension de cette nouvelle classe de matériaux [33-42].

I.6-2- Les Alliages d'Heusler

I.6-2-1- Introduction

Tout a commencé en 1903 avec l'historique découverte de Fritz Heusler, où un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl est trouvé comme un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique [43, 44]. C'est la naissance d'une nouvelle classe des matériaux des plus passionnants.

Cette classe de matériaux comprend actuellement une grande collection avec plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Une première classe est constituée avec des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 1:1:1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler"), et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler").

Le tableau I.3 montre les différentes combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

Composés Heusler X_2YZ

H																	He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
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																

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Tableau I.3: Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau.

Le nombre d'électrons de valence des composés Heusler peut servir à la prédiction de leurs propriétés [45]. Les semi-conducteurs présentant une sous-catégorie avec plus de 250 combinaisons possibles sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies énergétiques, avec un gap allant de 0 eV à 4 eV tout en modifiant leur composition chimique. Ces matériaux peuvent être des bons candidats pour les applications des cellules solaires et même pour les applications thermoélectriques comme dans le TiNiSn [46] par exemple. Le calcul des structures de bandes électroniques a prédit une nouvelle classe d'alliages Heusler appelée "isolants topologiques multifonctionnels" [47], où les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [48, 49]. Une grande classe de composés magnétiques de type X_2YZ montre une diversité de comportement magnétique et de propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [50], magnétocaloriques [51] et magnéto-structurales [52]. Selon l'orientation du spin, les alliages d'Heusler demi-métalliques ferromagnétiques HMF peuvent se classer en matériaux métalliques pour une telle orientation, et semi-conducteurs pour l'orientation opposée, avec une polarisation de spin à 100% pour les électrons de conduction, ce qui les rend des meilleurs candidats aux applications technologiques du domaine spintronique, que leur température de Curie est élevée [53]. Parmi ces applications, on cite les jonctions tunnel magnétique (TMR) [54].

I.6-2-2- Classification des alliages d'Heusler

I.6-2-2-1- Les alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler ont pour formule XYZ et peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties de caractère différent, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [47].

Généralement, l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. Tandis que l'élément le plus électronégatif qui se trouve à la fin, est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [55-57].

I.6-2-2-2- Les alliages Heusler

Les alliages Heusler ont la formule générale X_2YZ où 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. 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 [58, 59]. On peut trouver des exceptions où l'ordre de classement suit l'échelle de l'électronégativité, soit par exemple l'élément $LiCu_2Sb$ [60].

I.6-2-3- Structure cristalline

Les alliages d'Heusler se classent en deux grandes familles, l'une avec la formule générale XYZ selon une stœchiométrie de 1:1:1 et l'autre avec la formule générale X_2YZ selon une stœchiométrie de 2:1:1.

Les alliages XYZ nommés demi-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m) connue sous la structure $C1_b$ et qui est dérivée d'une structure tétraédrique de type ZnS par le remplissage des sites octaédriques du réseau (figure I.16). Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [61], selon les positions de Wyckoff suivantes; 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

On peut associer trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure ($C1_b$), le Tableau I.4. présente ces différentes possibilités.

	X	Y	Z
1 ^{er} arrangement	4a	4b	4c
2 ^{ème} arrangement	4b	4c	4a
2 ^{ème} arrangement	4c	4a	4b

Tableau I.4: Les différents possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler $C1_b$.

La structure demi-Heusler $C1_b$ est l'équivalent d'un sous-réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, et même les sites octaédriques 4b sont occupés. Cette description explique bien l'interaction de liaison covalente entre deux éléments dans cet alliage.

Selon cette description, les atomes sur les sites 4a et 4b forment un sous-réseau de type Rock-Salt (NaCl), dont l'ordre ionique dépend de la nature chimique des éléments.

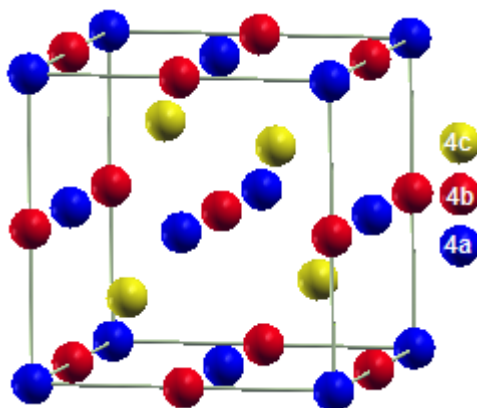


Figure I.16: La structure demi-Heusler $C1_b$.

Généralement, le 1^{er} et le 2^{ème} arrangement sont souvent utilisés. Un prototype MgAgAs décrit généralement la structure $C1_b$, où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que X et Y forme une maille de type NaCl [62]. En fait, ce prototype ne coïncide pas avec la plupart des alliages demi-Heusler [63]. En réalité, la majorité des composés demi-Heusler suit l'arrangement atomique du composé MgCuSb [62, 64], où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que X (électropositif) et Y (électronégatif) forme une maille de type NaCl. Dans l'exemple de MgCuSb, l'atome Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

Les arrangements atomiques cités au-dessus dépendent en général de deux facteurs, le premier facteur est la différence de taille entre les atomes, et le deuxième est le type d'interactions interatomiques. La formation d'une liaison covalente dépend généralement de la nature chimique des éléments, certains parmi eux (Mg, Ag, Al, ...) ont une tendance de former ce type de liaison avec une maille covalente ZnS, comme LiMgSb.

Dans l'exemple MgCuSb, l'anion Sb est entouré par quatre cations Cu, l'atome Cu lui-même est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome Mg est entouré par quatre cations. On trouve cette situation souvent dans les composés demi-Heusler à deux matériaux de transitions. Il est noté que la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, et ils sont souvent désignés dans la littérature par le prototype MgAgAs [63].

Une deuxième famille des alliages Heusler est celle dont la formule générale est X_2YZ et d'une stœchiométrie de 2:1:1 connue souvent sous "full-Heusler". Celles-ci cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec un prototype Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$) [43, 44, 65, 66]. Dans ce prototype les atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. La structure $L2_1$ se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, où deux parmi eux sont occupés par l'atome X. Dans cette situation, les éléments Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) forment une structure de type NaCl, dont ils occupent les sites octaédriques, tandis que les sites tétraédriques sont réservés aux atomes X qui forment une structure ZnS illustrée dans la figure I.20.

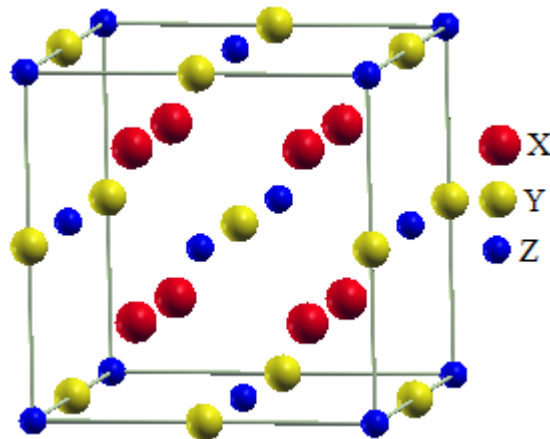


Figure I.17: La structure Heusler $L2_1$ (Full-Heusler).

La structure $L2_1$, illustrée dans la figure I.18 peut être considéré comme une superstructure CsCl, si on fait déplacer les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler de ($1/4, 1/4, 1/4$) par rapport à la cellule Fm-3m.

On peut dire que la combinaison de deux alliages binaires d'une structure CsCl forme un composé Heusler (Full-Heusler) [67].

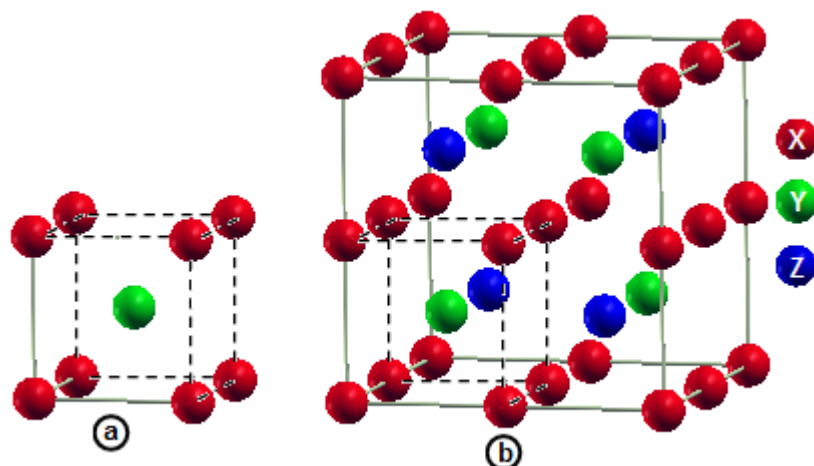


Figure I.18: (a) la structure CsCl, (b) une structure Heusler $L2_1$ (Full-Heusler) décalée par $1/4$ par rapport à la diagonale de la cellule pour rendre la superstructure de CsCl visible.

Dans de rares cas, cette description donne des composés Heusler instables dans la phase $L2_1$. Une nouvelle structure favorable peut être la structure tétragonale avec le groupe $I4/mmm$ (groupe d'espace N° 139) souvent désignée par $(D0_{22})$ [68]. En réalité, la structure $D0_{22}$ est une structure $L2_1$ déformée par un allongement de l'ordre de 27% [68] environ selon l'axe c . Cependant, cette valeur n'est plus fixe, et le rapport c/a dépend de la nature chimique des constituants de l'alliage.

Dans cette structure tétragonale, les éléments X, Y et Z prennent les positions $4d$ $(0, 1/2, 1/4)$; $2b$ $(0, 0, 1/2)$ et $2a$ $(0, 0, 0)$ respectivement.

La figure I.19 montre l'empilement des atomes dans la structure Heusler $D0_{22}$ et sa structure d'origine $L2_1$.

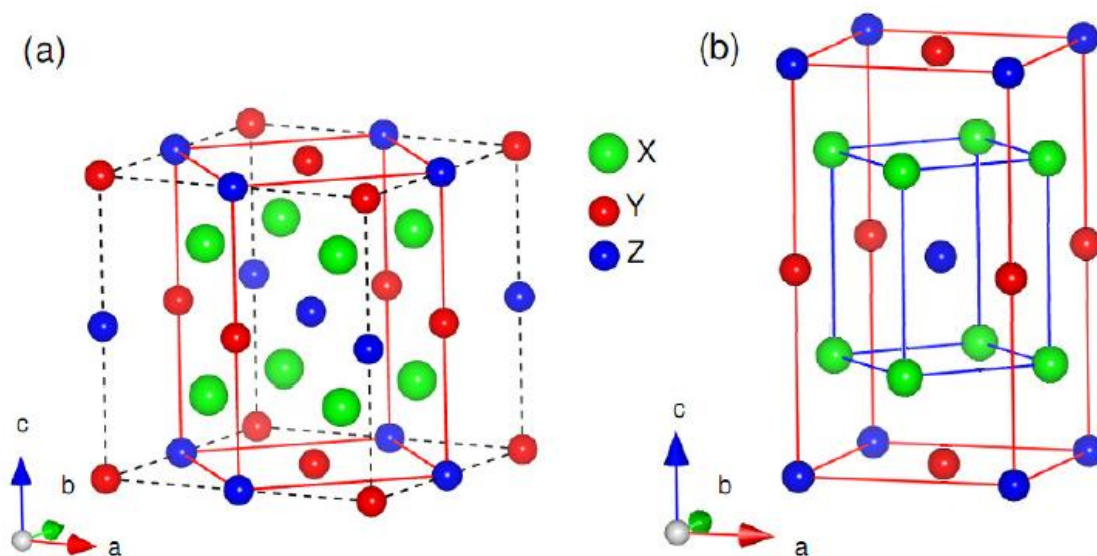


Figure I.19: L'alliage Heusler X_2YZ , (a) la structure $L2_1$, (b) la structure $D0_{22}$.

Il existe une autre structure rarement observée, c'est la structure hexagonale $D0_{19}$ dérivée de la structure de type Ni_3Sn avec le groupe $P6_3/mmc$ (groupe d'espace N° 194) [69]. On obtient cette structure par changement de la formule générale X_3Z en substituant un atome X par un atome Y. Le tableau I.5 présente les différentes positions occupées par les atomes X, Y et Z.

atomes	coordonnées (x)	coordonnées (y)	coordonnées (z)	positions
Y_1	0.83333333	0.66666667	0.25	6h
Y_2	0.16666667	0.33333333	0.75	
X_3	0.16666666	0.83333333	0.75	
X_1	0.83333334	0.16666667	0.25	
X_4	0.66666667	0.83333333	0.75	
X_2	0.33333333	0.16666667	0.25	
Z_1	0.33333333	0.66666667	0.25	2c
Z_2	0.66666667	0.33333333	0.75	

Tableau I.5: L'alliage Heusler X_2YZ avec la structure de type Ni_3Sn ($D0_{19}$ modifiée).

Les positions sont illustrés dans la figure I.20 pour le composé Mn_2TiSn selon le prototype Ni_3Sn , où un atome Mn est substitué par un atome Ti ($X=Mn$, $Y=Ti$ et $Z=Sn$).

La figure I.20 montre l'arrangement atomique dans l'alliage Heusler X_2YZ avec la structure de type Ni_3Sn ($D0_{19}$ modifiée). $X=Mn$, $Y=Ti$ et $Z=Sn$

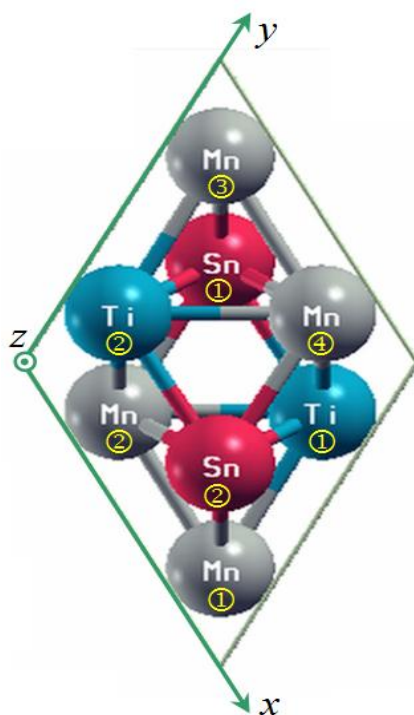


Figure I.20: L'arrangement atomique dans l'alliage Heusler X_2YZ avec la structure de type Ni_3Sn ($D0_{19}$ modifiée). $X=Mn$, $Y=Ti$ et $Z=Sn$.

La structure $L2_1$ reste la structure la plus favorable fréquemment observée dans la plupart des alliages Heusler, mais dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse et différente est observée [70]. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X, avec le prototype CuHg_2Ti . Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique $F-43m$ (groupe d'espace N° 216).

Notons que l'élément X est plus électropositif que l'élément Y. Par conséquent, X et Z forment une structure NaCl avec une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent. Mais, les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont alors placés dans les positions 4a (0, 0, 0) et 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), tandis que les atomes Y et Z sont situés dans les positions 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4c ($1/4, 1/4, 1/4$), respectivement [47].

Il est possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY)X'Z$, souvent observés pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Y) > Z(\text{Mn})$ comme illustré dans la figure I.21. Un exemple bien étudié, est le Mn_2CoSn ou $(\text{MnCo})\text{MnSn}$ [71, 72].

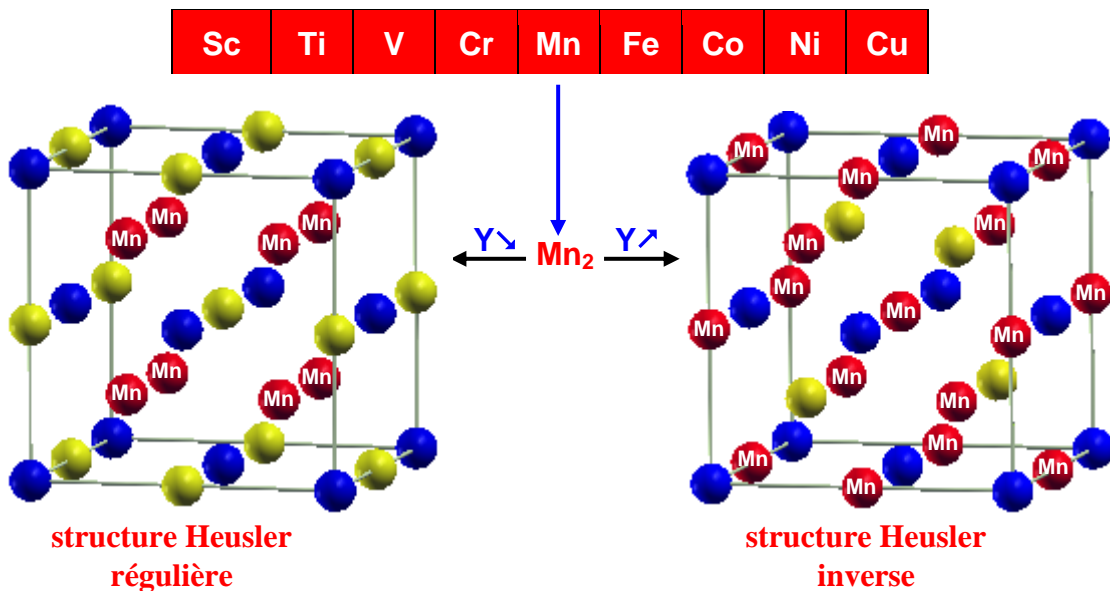


Figure I.21: Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y.

Une autre famille existe pour les alliages d'Heusler, c'est le cas de composés Heusler quaternaires, où il y a quatre atomes de nature chimique différentes, avec deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, l'élément Y est placé sur les positions 4b tandis que l'élément Z sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn et cristallisent dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216).

Une illustration de la structure Heusler inverse et l'alliage Heusler quaternaire est donnée dans la figure I.22.

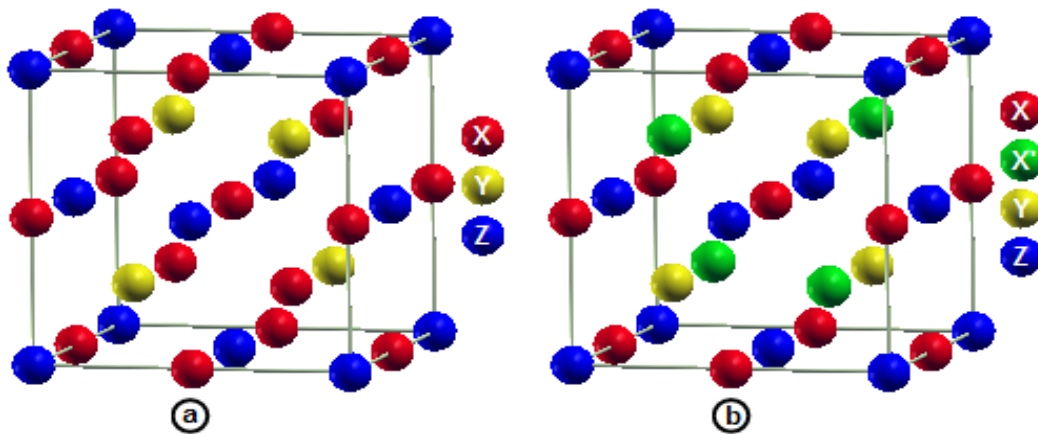


Figure I.22: Structure Heusler inverse CuHg₂Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b).

I.6-2-4- Propriétés structurales et phénomènes ordre-désordre

Les propriétés des alliages d'Heusler sont décrites par leur arrangement atomique, dont une modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Les alliages demi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies, et de même ils sont liés aux semi-conducteurs binaires à une certaine limite. L'interaction de liaison covalente est importante dans ces composés, et leur ordre cristallin est conservé à la température de composition [73]. Il est très rare qu'un composé demi-Heusler ait un désordre structural qui conduit à une occupation des sites de réseau vacants. Les alliages X₂YZ présentent souvent des désordres atomiques.

I.6-2-4-1- Les alliages demi-Heusler

Différents types de désordre atomique peuvent être observés pour la structure demi-Heusler $C1_b$. Dans le tableau I.6 [74], différents types de structures, et différentes notations en fonction de la base de données structure de cristal inorganique « Inorganic crystal structure database » (ICSD), les rapports de structure « Strukturberichte » (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace, sont présentées.

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi	$C1_b$	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_2MnAl	$L2_1$	cF16	Fm-3m (N°. 225)
4a= 4b, 4c=4d	XZ	$CsCl$	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
4a= 4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a= 4b= 4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Tableau I.6: Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés demi-Heusler.

Ces types de désordres sont illustrés avec les différents mélanges des positions Wyckoff dans la figure I.23.

En cas d'atomes de même nature dans les positions 4a et 4b, on aura une structure de type CaF_2 (C1, groupe d'espace Fm-3m, n° 225). Un mélange entre les positions 4c et 4d vacants conduit à une structure de type Cu_2MnAl ($L2_1$, groupe d'espace Fm-3m, n° 225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type $CsCl$ (B2, Pm-3m, n° 221).

Une structure de type NaTl (B32a, Fd-3m, n° 227) est favorable dans le cas d'un mélange entre les positions 4a, 4c d'une part, et 4b, 4d d'autre part. Finalement, dans le cas où les atomes sont de même nature chimique dans toutes les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d), un désordre de type tungstène (W, Im-3m, n° 229) est observé.

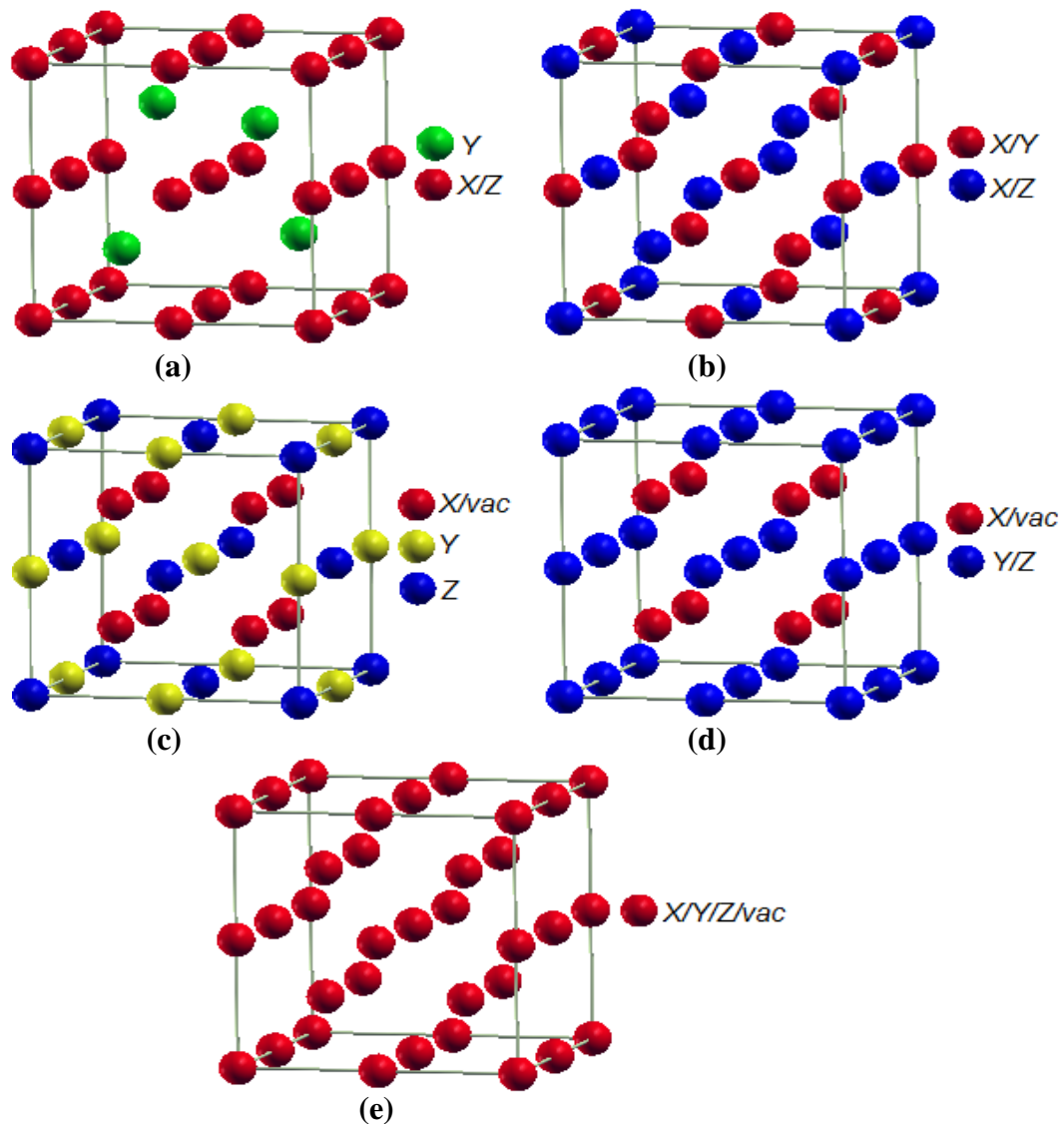


Figure I.23: Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure demi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type NaCl , (c) désordre de type Cu_2MnAl , (d) désordre de type CsCl , et (e) désordre de type tungstène.

I.6-2-4-2- Les alliages Heusler

Les propriétés des alliages d'Heusler (Full-Heusler) dépendent fortement de l'ordre atomique. Ainsi, des petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure électronique, et même sur les propriétés magnétiques et de transport [75-77].

La figure I.24 présente les différentes transitions possibles de la structure Heusler ordonnée ($L2_1$) vers d'autres désordonnées [61, 74, 78-80]. Si les atomes Y et Z sont uniformément répartis, les positions 4a et 4b deviennent équivalentes. Ceci conduit à une structure de type CsCl, désignée souvent désordre de type B2, avec le groupe d'espace $Pm-3m$.

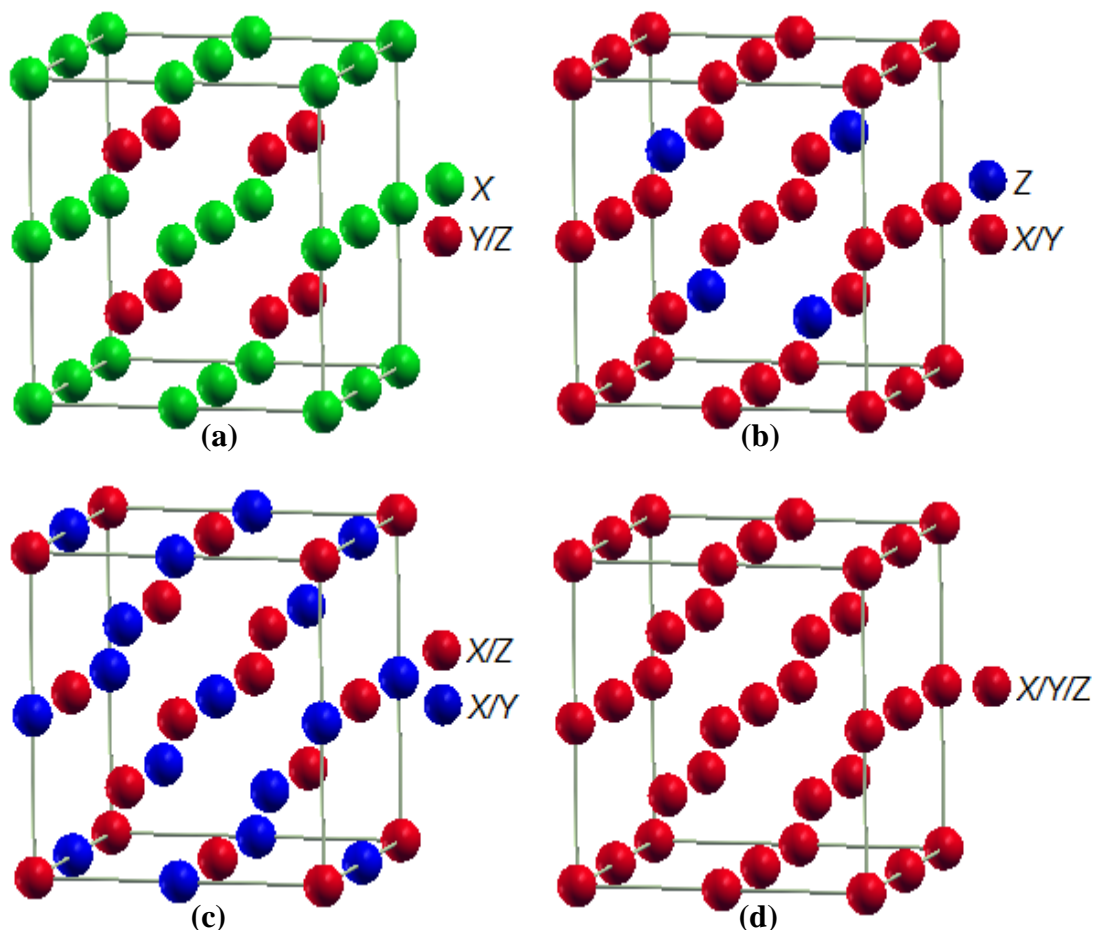


Figure I.24: Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler: (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF_3 de type (c) désordre de type NaTl, et (d) désordre de type tungstène.

Par ailleurs, la distribution aléatoire de X et Y ou X et Z conduit à un désordre de type BiF_3 (groupe d'espace $Fm-3m$, N° 225, DO_3) [47]. D'autres types de désordre existent, tels que la structure de type NaTl qui est très rarement observée.

Dans ce type de structure les atomes X qui occupent l'un des sous-réseaux cfc, sont mélangés avec les atomes Y, alors que les atomes X sur le second sous-réseau sont mélangés avec les atomes Z.

Ce type de désordre est également connu comme le désordre B32a (groupe d'espace Fd-3m, N° 227). Dans ce cas, les atomes X sont placés dans la position de Wyckoff 8a (0, 0, 0), tandis que les atomes Y et Z sont répartis de façon aléatoire dans la position 8b (1/2, 1/2, 1/2). Contrairement à ces phénomènes de désordre partiel, toutes les positions deviennent équivalentes dans la structure de type tungstène avec un réseau bcc et une symétrie réduite (A2) (groupe d'espace Im-3m, N° 229). Le tableau I.7 résume les différentes structures des composés Heusler [80].

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

Tableau I.7: Les différentes structures des composés Heusler.

I.6-2-5- Le comportement magnétique des alliages d'Heusler

F. Heusler a constaté (en 1903) que le composé Cu₂MnAl devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs n'ont pas d'ordre ferromagnétique [43, 44]. Cependant, il a fallu presque trente ans pour que la structure cristalline soit choisie d'être cubique à faces centrées [65, 66]. Après cette découverte, une période de rupture a touché la recherche dans ce type de composés, et peu de rapports sur la synthèse de nouveaux alliages ont été édités dans les années 70 [81, 82]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans MnNiSb par *de Groot et al.* [83] et dans Co₂MnSn par *Kübler et al.* [84] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique [53].

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique où seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, tel qu'il est indiqué dans la figure I.23.

Les synthèses expérimentales montrent qu'un petit moment magnétique induit se retrouve également dans le nickel et aussi dans quelques métaux de transition.

Comme les ions magnétiques occupent le sous-réseau NaCl, la distance entre ces derniers est grande, suggérant une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super-échange. Seuls, quelques composés demi-Heusler ferromagnétiques sont décrits dans la littérature, comme par exemple, les éléments NdNiSb et VCoSb [85, 86]. Les composés demi-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques demi-métalliques à haute température de Curie.

Concernant les composés Heusler X_2YZ , une autre situation se présente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques qui permettent une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (figure I.25). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X_2YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes et ordre magnétiques, tel que le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme et le ferromagnétisme demi-métallique.

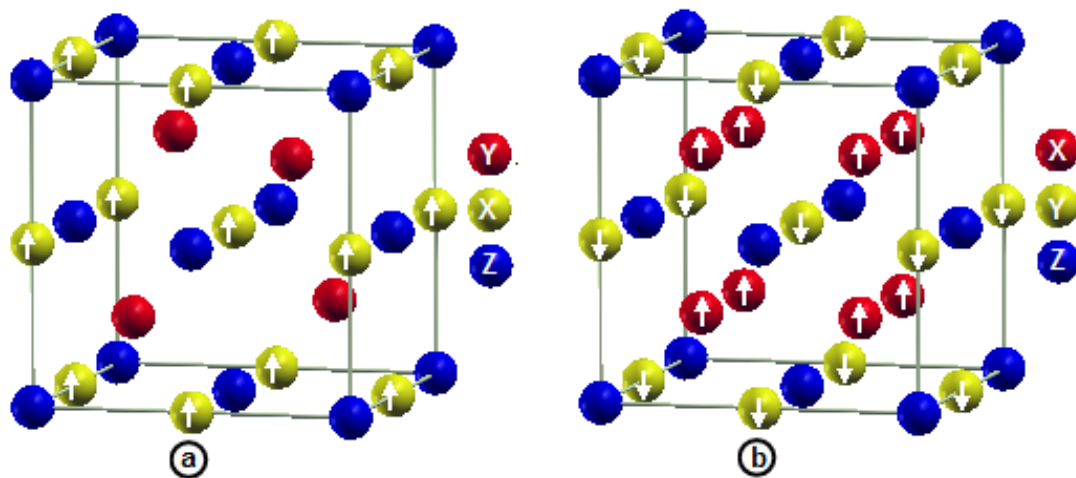


Figure I.25: (a) Alliages demi-Heusler de type XYZ (structure $C1_b$) avec un seul sous-réseau magnétique, du fait que seulement les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Alliages Heusler de X_2YZ (structure $L2_1$) avec deux sous-réseaux magnétiques d'où la possibilité d'un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I.6-2-5- 1- Le ferromagnétisme demi-métallique

L'étude de structure électronique des alliages d'Heusler X_2YZ conduit à un des résultats inattendus. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques, tandis qu'ils présentent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin, c'est le ferromagnétisme demi-métallique [83, 84].

De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme demi-métallique [87]. On note qu'un semi-métal n'est un demi-métal [88].

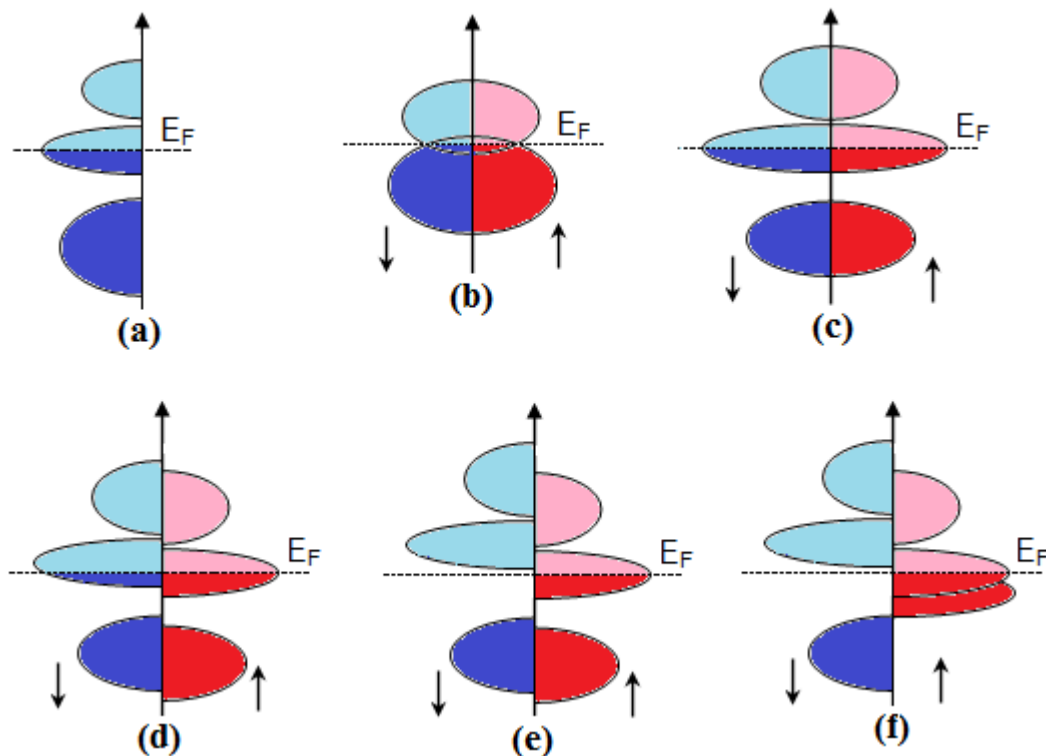


Figure I.26: La densité d'états, (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. (↑) spin majoritaire, (↓) spin minoritaire.

La figure I.26 représente la densité d'états (DOS) dans les cas : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement (1%) des densités d'états au niveau de Fermi, (c) une représentation avec spin polarisé d'un métal dont les deux états sont identiques dans les deux directions de spin (↑) et (↓), et tout aussi occupés, (d) la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états (↑)

et (\downarrow) sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin, enfin (f) le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.

I.6-2-5- 1-1- La règle Slater-Pauling

Après la découverte de Slater et Pauling, le moment magnétique \bar{m} des éléments $3d$ et de leurs alliages binaires peut être prédit ou estimé à travers le nombre moyen d'électrons de valence (n_V) par atome [89, 90]. Slater et Pauling ont établi une courbe présentant deux zones qui sont en fonction de $m(n_V)$. La première zone de cette courbe est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($n_V \leq 8$) et du magnétisme localisé, avec des structures bcc. La deuxième zone est le domaine des concentrations élevées d'électrons de valence ($n_V \geq 8$) et du magnétisme itinérant, avec des structures *cfc* et *hcp*. Au milieu de cette courbe, on trouve le fer avec $n_V = 8$, entre le magnétisme localisé et itinérant.

La figure I.27 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. Le moment magnétique est donné par l'équation [91]:

$$m = n_V - 6$$

où n_V est le nombre d'électron de valence par atome (la moyenne de valence entre les atomes constituant le composé), et 6 est le double de la moyenne des états minoritaires occupés.

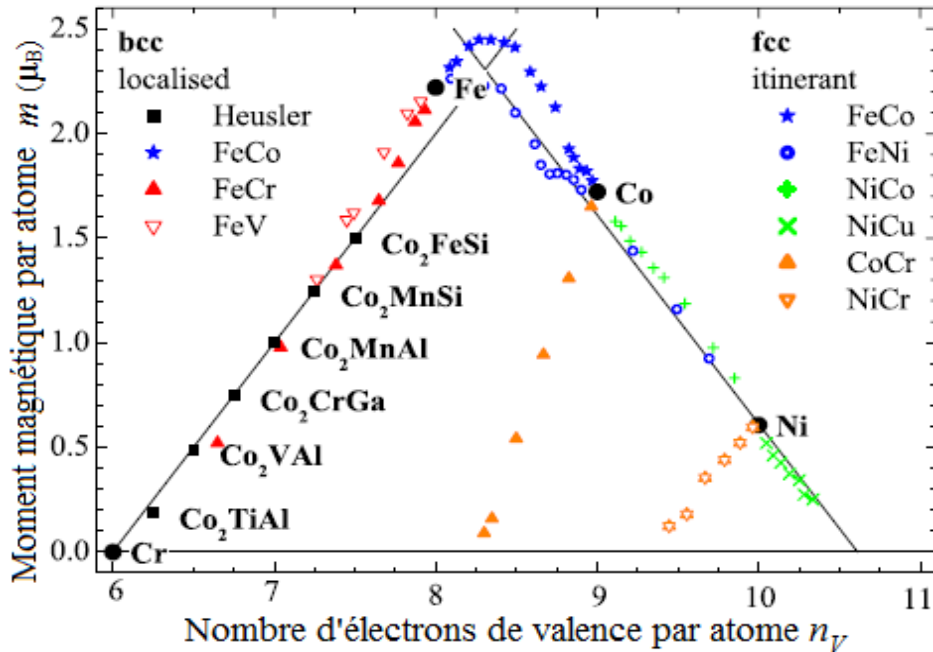


Figure I.27: La courbe Slater-Pauling pour les métaux de transitions $3d$ et leurs alliages. Des valeurs expérimentales sont données pour quelque alliages Heusler à base de Co_2 pour la comparaison. (Les alliages $A_{1-x}B_x$ sont abrégées par AB) [91].

La courbe Slater-Pauling [92, 93] est un simple moyen pour étudier l'interaction entre la concentration des électrons de valence et le moment magnétique dans les alliages ferromagnétiques. Les composés Heusler à base de Co_2 suit la règle de Slater-Pauling pour l'estimation de leur moment magnétique de spin [94-96] qui varie linéairement avec le nombre d'électron de valence. Ces composés se trouvent dans la zone du magnétisme localisé dans la courbe Slater-Pauling [95, 96] où le moment magnétique augmente pour une augmentation du nombre d'électrons de valence.

En cas de plusieurs type d'atomes, il est préférable de placer tous ces atomes dans une cellule unitaire. Pour le cas de quatre atomes par cellule unitaire (le cas des alliages Heusler), nous faisons la soustraction de 24 (6 multiplié par le nombre d'atomes) par le nombre d'électrons de valence N_V (les électrons s , d dans les métaux de transitions et s , p pour le reste) pour déduire le moment magnétique (m) par cellule unitaire.

$$m = N_V - 24$$

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

Quant aux alliages Heusler, le nombre 24 s'élève à partir du nombre des états minoritaires occupés complètement qui vaut 12 dans un état demi-métallique, donc un s (a_{1g}), trois p (t_{1u}), et huit d états [97, 98].

Le dernier contient un triplet dégénéré avec une symétrie t_{2g} et un doublet dégénéré avec une symétrie e_g .

Une règle analogue pour les composés $C1_b$ est mentionné par Kübler [97] avec trois atomes par cellule unitaire:

$$m = N_v - 18$$

Dans les deux cas ($L2_1$ et $C1_b$), le moment magnétique total doit être entier pour un composé demi-métal (voir figure I.28).

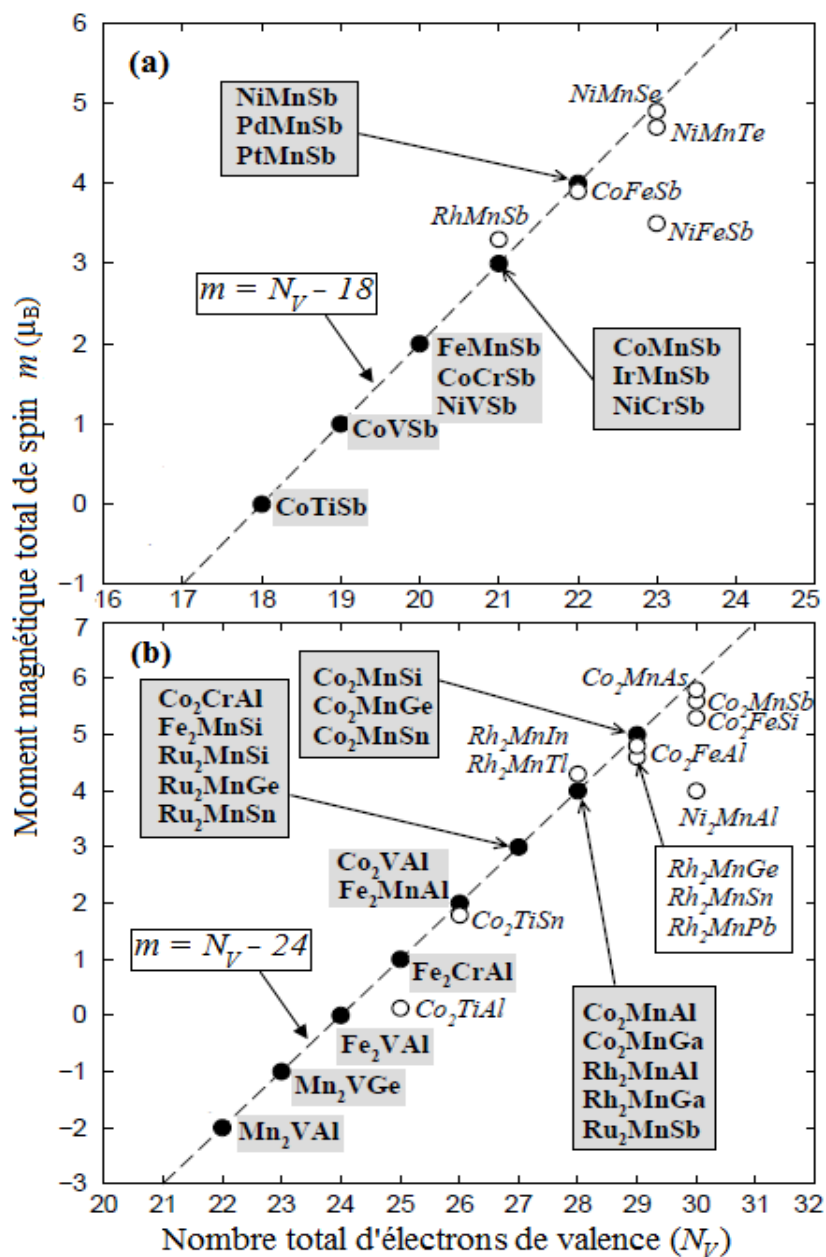


Figure I.28: La courbe de Slater-Pauling, (a) le moment magnétique total des alliages demi-Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence, (b) le moment magnétique total des alliages Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence [94, 99].

La ligne en pointillé représente le comportement Slater-Pauling. Les cercles vides représentent les composés écartant de la courbe Slater-Pauling [94, 99].

Un matériau demi-métal est un composé dont la densité d'état (DOS) possède un gap au niveau de Fermi. Pour une telle orientation du spin, l'origine du gap diffère d'une structure à l'autre.

Si nous prenons le cas d'un composé de structure $C1_b$ (NiMnSb), le nickel Ni a une configuration électronique ($Ar3d^84s^2$) avec dix électrons de valence, le manganèse Mn ($Ar3d^54s^2$) avec sept électrons de valence, et enfin l'antimoine Sb ($Kr4d^{10}5s^25p^3$) avec cinq électrons de valence, en général ce composé à 22 électrons dans la bande de valence. Selon la règle Slater-Pauling, le moment magnétique du spin doit être $(22-18)$ qui vaut $4 \mu_B$. Dans ce cas, l'interaction de Mn avec les orbitales Sb- p divise les orbitales Mn- $3d$ en un triplet d'orbitales t_{2g} de faible énergie (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et un doublet d'orbitales e_g de haute énergie ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$). Cette division ou dégénérescence est partiellement due aux différentes répulsions électrostatiques, qui sont très fortes pour les états e_g qui pointent directement aux atomes Sb.

Dans le cas des électrons majoritaires, les orbitales Mn- $3d$ sont décalées vers des faibles énergies et forment un orbital $3d$ commun avec Ni- $3d$. Tandis que pour les électrons minoritaires, les orbitales Mn- $3d$ sont décalées vers des hautes énergies et sont inoccupées, d'où la formation, autour du niveau de Fermi E_F , d'un gap d'énergie qui sépare les orbitales liantes occupées d aux orbitales anti-liantes inoccupées d (figure I.29).

Par suite, le composé NiMnSb est un demi-métal avec un gap à E_F pour électrons minoritaires et une densité d'état (DOS) métallique autour du niveau de Fermi pour les électrons majoritaires .

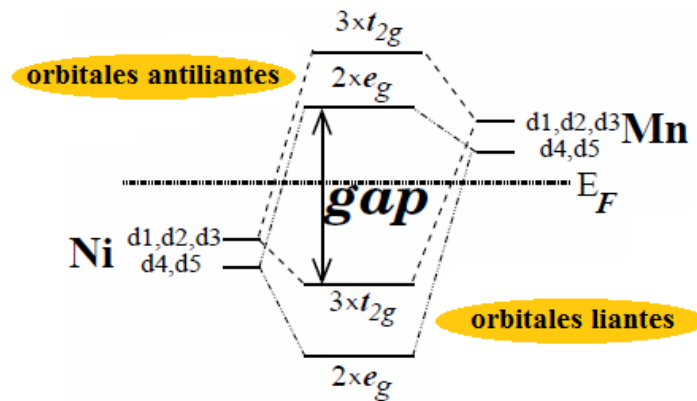


Figure I.29: L'origine du gap dans les états minoritaires pour un alliage demi-Heusler [99].

Dans le cas d'un composé de structure L2₁ (Co₂MnGe), le cobalt a une configuration électronique ($Ar3d^74s^2$) avec neuf électrons de valence par chaque atome, le manganèse Mn ($Ar3d^54s^2$) avec sept électrons de valence, et le germanium Ge ($Ar3d^{10}4s^24p^2$) avec quatre électrons de valence, soit pour ce composé, 29 électrons dans la bande de valence.

Selon la règle Slater-Pauling, le moment magnétique du spin doit être égal à 29-24 ($5 \mu_B$). Dans ce cas, les orbitales $4sp$ sont au plus bas du niveau de Fermi, et ils sont donc favorables au gap [100]. Dans cet exemple, les atomes de cobalt Co forment un réseau cubique simple, et les atomes de manganèse Mn occupent les sites centrés et possèdent 8 atomes Co proches voisins (NN), tandis que les atomes Co sont les deuxièmes proches voisins entre eux, l'hybridation entre ces atomes est qualitativement très importante [94]. Les cinq orbitales sont séparées en un doublet dégénéré e_g et un triplet dégénéré t_{2g} , qui s'hybride avec les atomes Co et forment des orbitales énergétiques, comme illustré dans la figure I.30, où e_g ou t_{2g} sont des orbitales liantes, et e_u et t_{1u} sont des orbitales anti-liantes. Les orbitales Co-Co s'hybrident avec les orbitales d de Mn induisant des orbitales énergétiques, comme le montre la figure I.33. Dans ces orbitales, toutes les cinq orbitales liantes Co-Mn sont occupées, toutes les cinq orbitales anti-liantes Co-Mn sont inoccupées, et le niveau de Fermi se situe entre les cinq orbitales non-liantes Co, telle que trois orbitales t_{1u} soient occupées et deux orbitales e_u soient vides. Ainsi au total, huit orbitales d minoritaires sont remplies et les sept sont vides. La valeur maximale du moment magnétique pour les alliages Heusler est alors $7 \mu_B$ par cellule unitaire, si toutes les orbitales d majoritaires sont occupées.

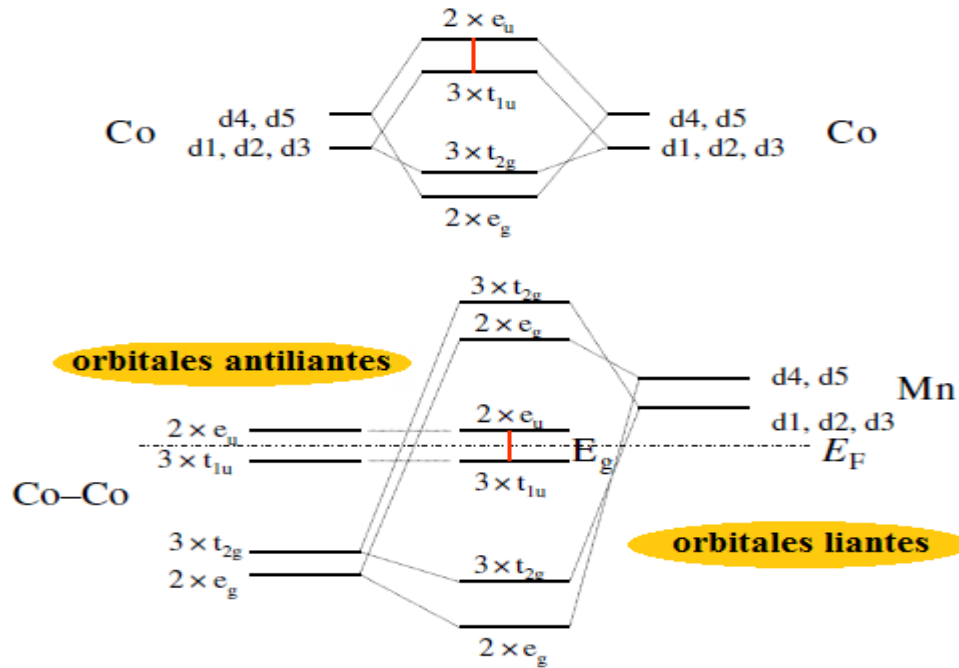


Figure I.30: Illustration schématique de l'origine du gap dans les états minoritaires dans un alliage Heusler [99]. Notons que, $d1$, $d2$ et $d3$ signifient les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} , respectivement, et $d4$ et $d5$ signifient les orbitales $d_{3z^2-r^2}$ et $d_{x^2-y^2}$, respectivement [94].

Dans le cas d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique, la température de Curie T_C est la température à laquelle ce matériau perd son aimantation spontanée. Au-dessus de cette température, le matériau est dans un état désordonné dit paramagnétique. Pour les composés Heusler à base de Co_2 , la température de Curie (T_C) montre une dépendance linéaire pour le moment magnétique [91] comme le montre la figure I.31. En raison du comportement Slater-Pauling du moment magnétique, T_C suit une loi linéaire, considérée comme une fonction du nombre des électrons de valence. Des études théoriques ont révélé que les moments magnétiques dans Co et dans les sites Y augmentent en même temps que V_E , ce qui conduit à un comportement non-linéaire du moment magnétique. Ceci est compensé par les variations de la moyenne d'échange de Heisenberg entraînant une dépendance linéaire dans V_E [101, 102]. On note que l'aimantation en fonction de la température diminue très lentement. Pour Co_2MnSi une réduction de moins de 1% est observée lors du changement de la température de 5 K à la température ambiante. Le composé Heusler Co_2FeSi a un moment magnétique élevé de $5.97 \mu_B$ à la température 5 K et une température de Curie très élevée de 1100 K [53, 103].

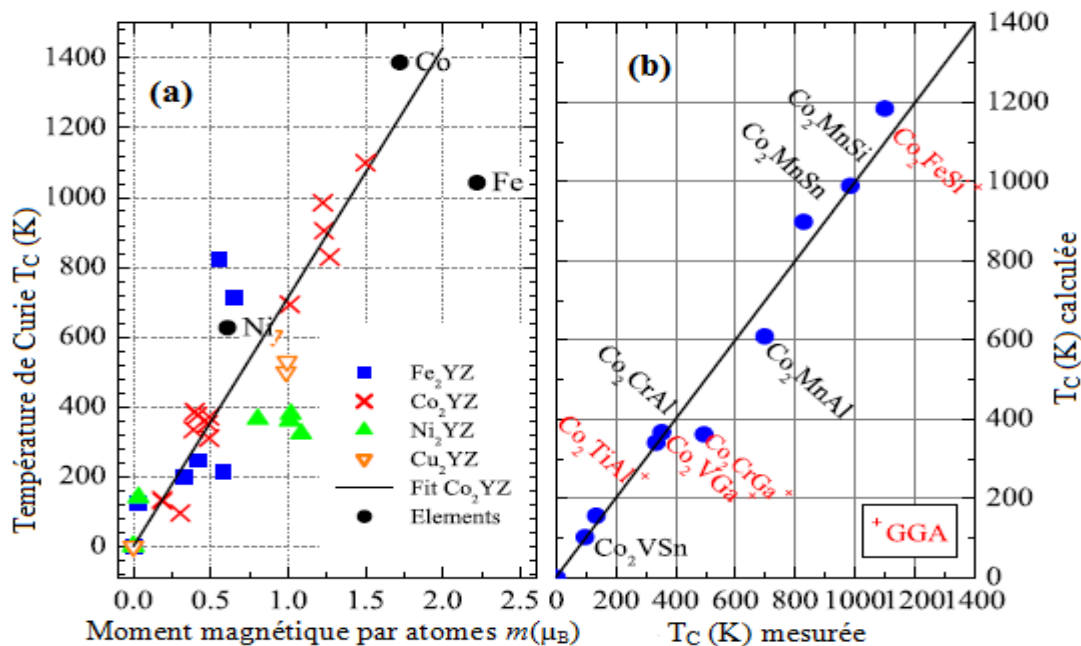


Figure I.31: (a) Températures de Curie pour des composés Heusler X_2YZ en fonction du moment magnétique par atome.

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 des valeurs mesurées de la température de Curie pour des composés à base de Co_2 , les composés en rouge concernent des calcul en GGA [91].

I.6-2-5- 1-2- La dépendance de la polarisation en désordre

Afin de comprendre la polarisation du spin en désordre atomique, Orgassa et *al.* [104, 105] ont réalisé une étude quantitative pour le composé demi-Heusler $MnNiSb$, dans laquelle l'effet des distributions atomiques aléatoires sur chaque site du réseau a été prise en considération dans la méthode KKR-ASA combinée avec l'approximation du potentiel cohérent (CPA) où ils ont tenu compte de l'échange partiel de Ni et Mn, et l'occupation partielle des sites vacants du réseau par Mn et Ni ou Sb. Leurs résultats indiquent que les états de désordre apparaissent dans la direction des spins minoritaires, et ceci est accompagné d'une réduction de la largeur de bande et même d'une réduction de la polarisation de spin au niveau de Fermi. Pour quelques pour cent (moins 5%), la polarisation de spin reste à 100% à E_F , en dépassant cette valeur critique, une baisse considérable est constatée. Pour 5% d'échange Mn-Ni, la polarisation de spin est réduite à 52%. Dans le cas où Mn et Sb occupent les sites vacants du réseau, une réduction de 24% a lieu.

Pour mieux comprendre la relation entre le désordre atomique et la polarisation de spin, des études théoriques ont été faites par Miura *et al.* [75, 106] concernant la structure électronique dans l'alliage Heusler $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}$, basées sur le premier principe. Ces études révèlent que la polarisation de spin reste élevée (plus de 90%) pour le composé parent Co_2CrAl , même si on fait un échange complet entre les atomes Cr et Al. Ce désordre n'a pas d'effet remarquable quant à la structure électronique autour du niveau de Fermi, ce qui veut dire que le caractère semi-conducteur des états minoritaires est toujours conservé, soit dans la structure $L2_1$ soit dans la structure désordonnée B2.

D'un autre côté, l'augmentation de la concentration de Fe dans la structure $L2_1$ et la structure désordonnée B2 réduit la polarisation du spin dans l'alliage $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}$. Cette polarisation a été évaluée à 90% et 70% pour les structures $L2_1$ et B2, respectivement [106]. Un échange entre les atomes Co et Cr a un caractère différent, une réduction considérable de la polarisation de spin a été remarquée, et de même le moment magnétique total est réduit linéairement de $3 \mu_B$ par unité de formule avec une quantité croissante de désordre Co-Cr.

I.6-2-5- 2- Les ferrimagnétiques compensés

Parmi les matériaux ferrimagnétiques, ceux qui présentent un caractère demi-métalliques sont à la base des appareils magnéto-électroniques. Lors d'une interaction ferrimagnétique, le moment magnétique résultant se réduit du fait de la compensation des moments portés par les différents sous-réseaux. Ces faibles valeurs du moment magnétique offrent d'autres avantages que ceux pour des matériaux ferromagnétiques. Le ferrimagnétique compensé (idéal) est celui où le moment magnétique total à une valeur nulle (zéro), résultant d'une compensation totale des moments magnétiques parallèles et antiparallèles, et nommé "compensé antiferromagnétique". Ce phénomène a été observé par Pickett [107]. L'application d'un champ magnétique externe n'affecte pas un matériau ferrimagnétique d'une façon remarquable.

Un seul sous-réseau magnétique existe pour les alliages demi-Heusler, du fait que seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique localisé, comme le montre la figure I.32-a. Plusieurs exemples de composés ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques sont supposés être des matériaux demi-Heusler dans la littérature.

En réalité, la plupart de ces matériaux, comme CrMnSb et FeMnSb, cristallisent dans des types de structure différente de la structure $C1_b$ [108].

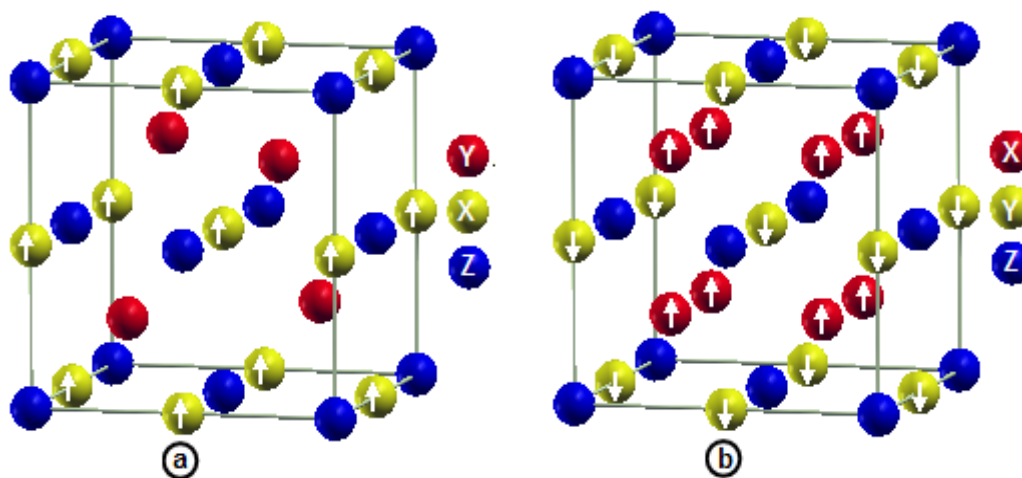


Figure I.32: (a) Composés demi-Heusler XYZ avec un seul sous-réseau magnétique. (b) composés Heusler X_2YZ avec deux sous-réseaux magnétiques et une possibilité de couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Deux sous-réseau magnétiques dans les alliages Heusler, offrent une possibilité de couplage antiferromagnétique des moments magnétiques atomiques, conduisant aux différents types ou caractères magnétiques, tels que les matériaux ferrimagnétiques, ferromagnétiques ou même complètement ferrimagnétiques compensés (voir figure I.32-b).

Dans un composé Heusler ferrimagnétique demi-métallique complètement compensé où Mn est le métal de transition le plus électropositif, le moment magnétique des deux atomes sur le site X compensent celui de l'atome du site Y (Mn). Ces atomes X doivent être les éléments de transitions qui se trouvent à droite du Mn du tableau périodique (Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Mn lui-même). La règle de Slater-Pauling exige une limite de 24 électrons de valence pour un composé X_2YZ demi-métallique, ce qui réduit aussi les combinaisons possibles pour les composés binaires Mn_2MnZ , avec Z étant un élément du troisième groupe principal de la classification périodique.

Le composé Mn_3Ga a été prédit par Wurmehl et *al.* [109] d'être un matériau ferrimagnétique demi-métallique totalement compensé avec la structure Heusler $L2_1$ dont Mn^{3+} occupe la position octaédrique.

Dans ce cas, le moment magnétique des deux atomes Mn sur sites X (positions tétraédriques) annulent celui du cation Mn^{3+} (position octaédrique) donnant une aimantation nulle.

La synthèse du composé Mn_3Ga a prouvé que ce matériau cristallise dans des structures quadratiques déformées autres que la structure $L2_1$ [110, 111]. Des calculs ab initio quant à cette structure, montrent que le Mn_3Ga est un composé ferrimagnétique de moment magnétique total d'environ $1.7 \mu_B$.

Les alliages Heusler à base de Mn_2 avec un nombre d'électrons de valence autre que 24, présentent un comportement ferrimagnétique. Pour une structure Heusler inverse où l'atome Mn est situé dans un site du réseau octaédrique, le moment magnétique local de Mn est fortement localisé et peut être partiellement compensé par les atomes dans les positions de X.

I.6-2-6- Procédures expérimentales

Les lingots polycristallins des composés sont préparés par fusion (arc melting) des quantités stœchiométriques des éléments d'une haute pureté dans un atmosphère d'argon (pour éviter la contamination d'oxygène) à une pression de 10^{-4} mbar. En plus, une éponge en titane est utilisée pour rattacher l'oxygène restant.

Les échantillons sont fondus trois fois. Ils sont retournés après chaque procédé de fusion afin de garantir l'homogénéité de l'échantillon. Le poids perdu après tout le procédé de fusion est de moins 1 %. Les lingots polycristallins sont recuits en un tube de quartz évacué pour une semaine à trois semaines.

La structure cristallographique est sondée par diffraction en poudre à rayon X, en utilisant l'excitation par radiation $Mo-K\alpha$ ($\lambda = 0.7093165$ nm; Bruker, AXS D8) en réflexion, ou par radiation $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1.540598$ nm; Bruker, D5000) en transmission au mode de balayage θ - θ . Les diagrammes de diffractions expérimentales sont analysés par le programme FULLPROF [112].

I.6-3- Les oxydes métallique ferromagnétiques (FMO)

La plupart des matériaux ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux. Le cobalt et le nickel ont des orbitales d complètement spin polarisées au niveau de Fermi, cependant, le niveau de Fermi croise aussi l'orbitale $4s$ non polarisée, où se trouve une densité des électrons majoritaires et minoritaires.

Afin d'obtenir seulement des électrons majoritaires ou minoritaires au niveau de Fermi E_F , il est nécessaire de réordonner les orbitales $3d$ et $4s$ par hybridation, poussant le bas de l'orbitale $4s$ au-dessus du niveau de Fermi, ou décroître E_F dans l'orbitale d au-dessous du bas de l'orbitale $4s$ [88]. Sinon une hybridation de gap doit être possible en introduisant à E_F une seule orientation du spin. Dans tous les cas, il est nécessaire de passer d'un élément pur à un alliage ou un composé. Parmi ces derniers nous citons les oxydes métalliques FMO (Ferromagnetic Metallic Oxides), où certains sont stœchiométriques tandis que les autres ne le sont pas. Deux situations sont illustrées dans la figure I.33 où il y a une seule orientation du spin au niveau de Fermi E_F . Dans chacune d'elles, il y a un gap en spin Δ_{\uparrow} ou Δ_{\downarrow} et un petit gap Δ_{sf} pour les excitations spin-flip au niveau de Fermi. Les oxydes demi-métalliques où les états $4s$ sont poussés au-dessus de E_F par hybridation avec les états ($2p$) de O sont de type I_A où il y a moins de cinq électrons dans l'orbitale d , mais de type I_B là où il y a plus de cinq électrons.

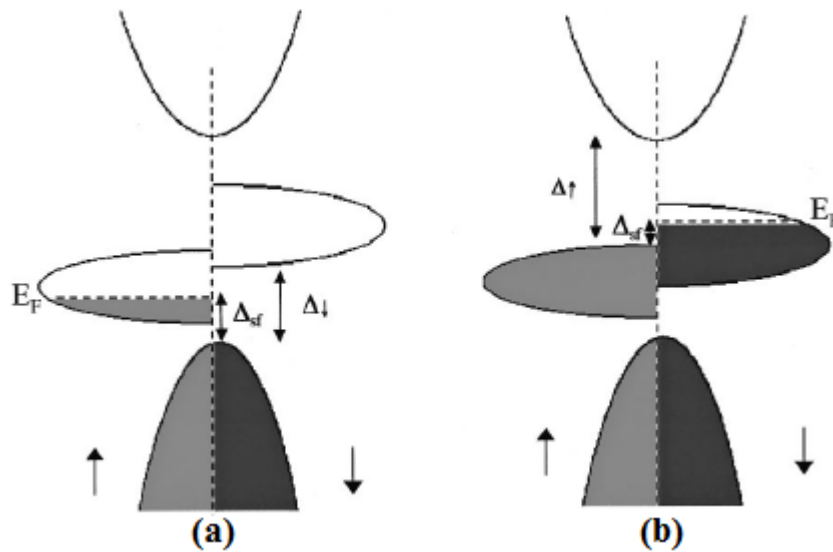


Figure. I.33: La densité d'états d'un demi-métal, (a) type I_A avec seulement des électrons majoritaires à E_F et (b) type I_B avec seulement des électrons minoritaires à E_F . Dans les orbitales étroites d , les états peuvent être localisés au niveau de Fermi E_F (type II) [88].

L'élément CrO_2 est de type I_A demi-métallique, avec des électrons majoritaires principalement de caractère $\text{Cr}(t_{2g})$ à E_F [113]. La figure I.34 présente la densité d'états de CrO_2 [113] pour les deux orientations du spin.

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est un oxyde demi-métallique de type I_B [114], où les électrons minoritaires de conduction sont principalement de caractère $\text{Mo}(t_{2g})$.

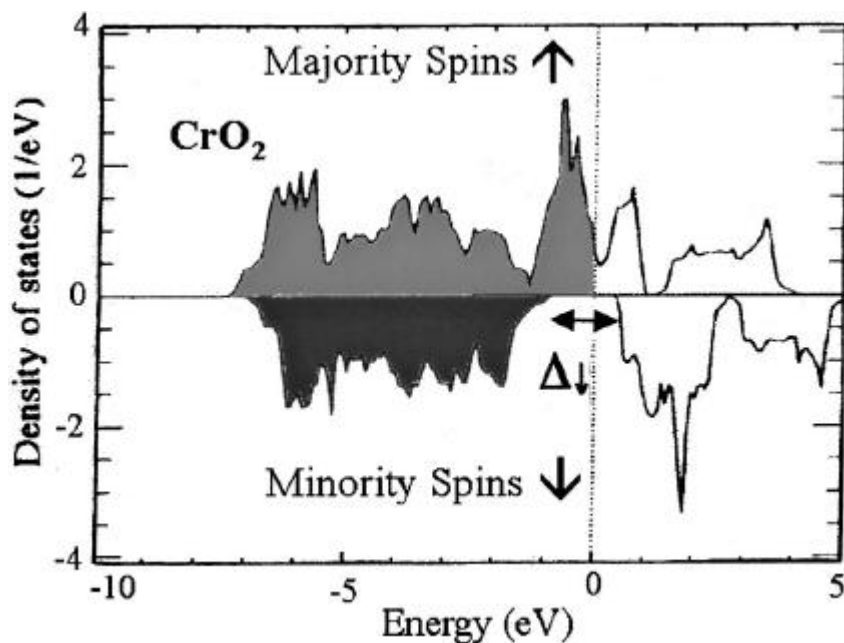


Figure I.34 : Densité d'états du CrO_2 pour les spins majoritaires et minoritaires [88].

Les électrons dans les demi-métaux de la deuxième classe (type II), se trouvent dans une orbitale assez étroite afin d'être localisés. Autrement, les états dans les queues d'orbitale peuvent être localisés par la présence du désordre, il y a donc une limite de mobilité.

I.7- Applications du magnétisme

En 1986, P. Grünberg [115] et A. Fert [116], prix Nobel de physique en 2007, ont découvert l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques. Cette découverte a lancé une nouvelle révolution dans le domaine de la technologie de l'information. La spintronique est présente actuellement autour de nous, à travers des vannes de spin qui fonctionnent selon l'effet GMR, qui se trouve souvent dans les disques durs magnétiques. Une vanne de spin est constituée par deux couches magnétiques qui prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. La résistance du dispositif dépend de l'alignement de l'aimantation des couches ferromagnétiques. Celle-ci est faible dans le cas d'un alignement dans direction parallèle, mais très élevée dans le cas antiparallèle.

La figure I.35 présente un exemple d'un système en multicouches Fe-Cr-Fe [116]. L'application d'un champs magnétique peut affaiblir la résistivité des empilements où l'échange entre les couches de couplage de Fe passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (antiparallèle) selon l'ordre de l'épaisseur des couches d'espacement Cr.

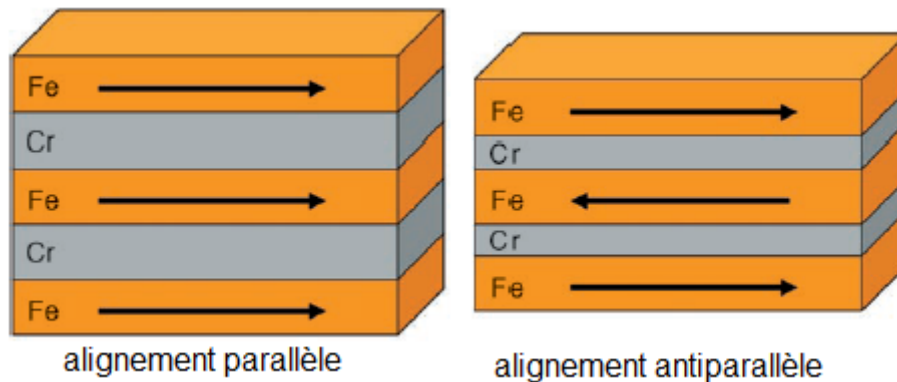


Figure I.35: Système (GMR) Fe-Cr-Fe multicouche avec un couplage d'échange ferromagnétique (à gauche) ou antiferromagnétique (à droite) entre les couches de fer [45].

La variation de la résistivité électrique, indique qu'un échange antiferromagnétique conduit à une forte résistance qui peut être variée sous l'effet de l'application d'un champ magnétique externe. Le changement d'un état antiparallèle à un état parallèle dans la configuration de l'aimantation des couches voisines de Fe diminue cette résistivité. Les électrons orientés de spin des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. Dans ce mécanisme, l'électron arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine, portant toujours son orientation de spin initiale, mais seulement si l'épaisseur de la couche intermédiaire soit inférieure à la longueur de cohérence. L'électron a une grande probabilité pour pénétrer dans la couche adjacente, grâce à l'orientation de spin correspondante, dans le cas des couches ferromagnétiques couplées de Fe. En cas d'un couplage d'échange antiferromagnétique, les électrons sont fortement dispersés à l'interface, d'où l'apparition d'une résistance élevée.

Le rapport de magnétorésistance d'une multicouche Fe-Cr-Fe varie inversement à la température atteignant 79% à 4 K et 20% à la température ambiante pour des systèmes avec une couche Cr d'épaisseur égale à 9 Å [116].

Comme application utile, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constituée d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. Les dispositifs à base de GMR ont été utilisés pour à la première fois en 1997 [117] par le géant IBM. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current-perpendicular-to-plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current-inplane), comme le montre la figure I.36 [118].

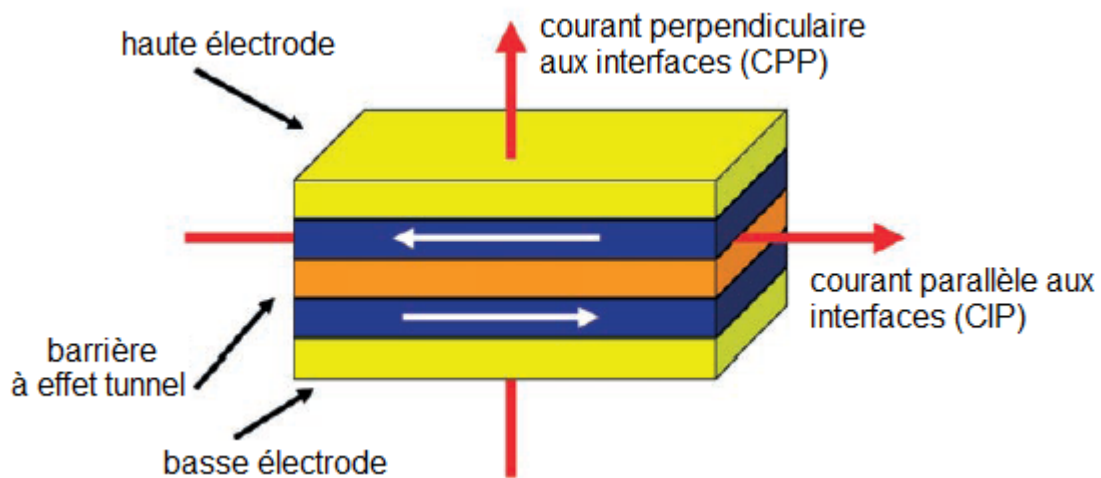


Figure I.36: Une configuration multicouche pour la mesure de la GMR. Les flèches rouges indiquent la direction du courant dans les configurations CIP et CPP. Les flèches blanches indiquent le couplage d'échange entre les couches magnétiques (en bleu) [45].

La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants. Les vannes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais suite au développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin.

Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant produit une augmentation de la magnétorésistance d'un facteur de 10 par rapport aux vannes de spin GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnétorésistance tunnel (TMR) (Figure I.37) [118].

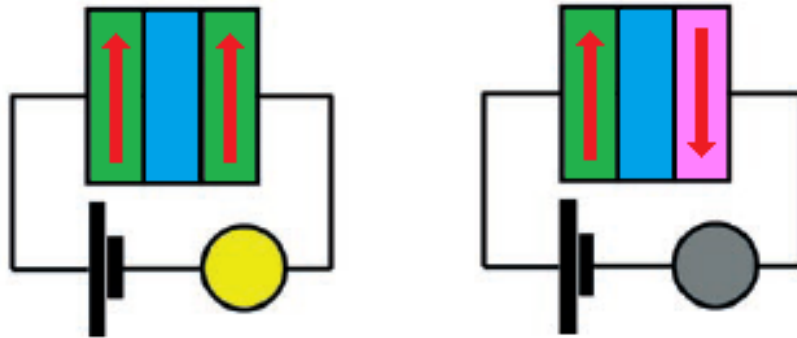


Figure I.37: Un dispositif TMR constitué d'une couche magnétique épinglée (vert) et une couche magnétique libre (vert ou rose) séparées par une couche isolante (bleu) [45].

Dans le cas où le couplage d'échange entre les couches épinglée et libre est ferromagnétique, un courant circule.

L'objectif final de la spintronique est basé sur un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, pouvant être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques demi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques demi-métalliques, tels que les composés Heusler. En particulier, les matériaux Heusler à base de Co_2 ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [119-125], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [126-130], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [131].

I.8- Conclusion

Le magnétisme est un domaine très vaste de la physique qui n'a pas cessé d'évoluer jusqu'à nos jours. Sa contribution et ses applications existent dans beaucoup de domaines, médical, militaire, spatial, industriel, etc. Le magnétisme a fait un grand parcours à l'occasion de l'évolution de la mécanique quantique. Par la suite, il a bifurqué en plusieurs domaines, tel que l'électronique de spin qui sera la porte vers le sujet de ce mémoire. L'électronique de spin est toujours un sujet d'actualité et d'innovation permanente, et son potentiel industriel est important. Les jonctions tunnel magnétiques en sont un exemple, car elles peuvent par exemple servir de capteur magnéto-résistif, ou de mémoire non volatile. Cependant, les multinationales de l'électronique préfèrent pour l'instant rester dans la technologie «semi-conducteur», qui est bien maîtrisée et qui ne nécessite pas autant d'investissement que les nouveaux dispositifs de l'électronique de spin. Mais ces gens pratiquent la vieille technologie, et c'est à la charge des scientifiques de dévoiler le potentiel énorme de l'électronique de spin.

Quant aux jonctions tunnel magnétiques (MTJ), nous avons montré que la notion de polarisation en spin est délicate mais primordiale dans la compréhension des phénomènes mis en jeu. Les demi-métaux, matériaux émergents (intelligents), offrent une polarisation en spin de 100 %, et permettent donc en théorie d'obtenir une magnéto-résistance tunnel infinie.

Nous nous intéressons ici aux alliages d'Heusler (*Full Heusler* de formule X_2YZ , ou *Half Heusler* de formule XYZ) qui peuvent être des demi-métaux et qui ont la particularité d'avoir une température de Curie relativement élevée, ce qui ouvre les portes aux applications à température ambiante. Leurs structures sont intéressantes, mais leur synthèse ou procédure expérimentale n'est pas encore totalement maîtrisée.

Bibliographie

- [1] M. Cyrot, M. Decorps, B. Dieny, O. Geoffroy, D. Gignoux, C. Lacroix, J. Laforest, P. Lethuillier, P. Molho, J. C. Peuzin, J. Pierre, J. L. Porteseil, P. Rochette, M. F. Rossignol, M. Schlenker, C. Segebarth, Y. Souche, E. du Tremolet de Lacheisserie, J. P. Yonnet. MAGNÉTISME I (FONDEMENT). COLLECTION GRENOBLE SCIENCES, ISBN 2.86883.463.9 , (2000).
- [2] SONG DESHENG, Li GUODONG, Histoire de l'électromagnétisme : observation et utilisation des phénomènes d'électricité et de magnétisme (1987) Editions de Presse Populaire, Guang Xi, Chine (en chinois).
- [3] M. SOUTIF, L'Asie, source de sciences et de techniques (1995) Presses Universitaires de Grenoble.
- [4] P.O. DE GENNES, *Phys. Rev.* **118** (1960) 141
- [5] G. H. Jonker et J. H. van Santen. *Physica*, **16** (1950) 337.
- [6] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnot et N. Menyuk. *Phys. Rev.*, **124** (1961) 373.
- [7] P. Bruno et C. Chappert. Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer. *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 1602.
- [8] L. P. Lévy, *Magnétisme et supraconductivité*, CNRS Editions, ISBN: 2-7296-0661-0 (1997)
- [9] G.A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998); *J. Magn. Magn. Mater.* **57** (1999) 200.
- [10] J. De Boeck, and G. Borghs, *Phys. World*, No **4** (1999) 27.
- [11] S.A. Wolf, *J. Superconductivity* **13** (2000) 195.
- [12] P. Ball, *Nature* **404** (2000) 918.
- [13] M. Ziese, and M. J. Thornton, *Spin Electronics*. eds. Springer **569** (2001) 277-297.
- [14] S. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, *Science* **294** (2001) 1488.
- [15] T. Kasuya, and A. Yanase, *Rev. Mod. Phys.* **40** (1968) 684.
- [16] S. Methfessel and D. C. Mattis, in: H. P. J. Wijn ed. *Encyclopedia of Physics Vol. XVIII/1 Magnetism, Magnetic Semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin, **18/1** (1968) pp.389-562.
- [17] A. Mauger and C. Gotard, *Phys. Rep.* **51** (1986) 141.
- [18] J.M.D.Coey, M. Viret and S. von Molnár, *Adv. Phys.* **48**, (1999) 167.
- [19] Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Matter.* **1** (1999) 200.

- [20] Y. Tokura, in: *Clossal Magnetoresistive Oxides*, ed. Y. Tokura (Gordon & Breach Science Publishers, London, 2000).
- [21] J. Furdyna and J. Kossut, *Semiconductor and Semimetals*, Vol. **25**, eds. Academic, New York (1988).
- [22] J. Kossut and W. Dobrowolski, in: Buschow, K. H. J. (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. **7** North-Hoolland, Amsterdam (1993).
- [23] T. Dietl, (*Diluted*) *Magnetic Semiconductors*, in: T. S. Moss (Ed.), *Handbook of Semiconductors*, Vol. **3B**, North-Hoolland, Amsterdam (1994) p. 1251.
- [24] N. Shibata, A. Ohki and A. Katsui, *J. Cryst. Growth* **93**, (1988) 703.
- [25] T. Baron, S. Tatarenko, K. Saminadayar, N. Magnea, and J. Fontenille, *Appl. Phys. Lett.* **65**, (1994) 1284.
- [26] R.R. Galazka, *Postêpy Fyzyki* **28**, (1977) 601.
- [27] M.I. Aliyev, I.S. Dadashev and G.I. Safaraliyev, *Phys. Met. Metallogr.* **49**, (1980) 166.
- [28] H. M. Huang, S. J. Luo, and K. L. Yao, *Phys. Status Solidi B* **248**, No.5 (2011) 1258
- [29] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnár, A. Segmüller, L. L. Chang and L. Esaki, *Phys, Rev. Lett.* **56**, (1989) 777.
- [30] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. von Molnár and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **68**, (1992) 2664.
- [31] J. De Boeck, R. Oesterholt, A. Van Esch, H. Bender, C. Bruynseraede, C. Van Hoof and G. Borghs, *Appl. Phys. Lett.* **68**, (1996) 2744.
- [32] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, (1996) 363.
- [33] H. Ohno, F. Matsukura, A. Shen, Y. Sugawara, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, in: M. Scheffler and R. Zimmermann (Eds.), *Proceedings of the 23rd International Conference on Physics of Semiconductors*, World Scientific, Singapore (1996), pp. 405-408.
- [34] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beshoten, F. Matsukura, H. Ohno and D. D. Awschalom, *Nature* **402**, (1999) 790.
- [35] T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, H. Shimada, H. Tsuchiya and Y. Ohtsuka, *J. Cryst. Growth* **175/176**, (1997) 1063-1068.

- [36] Y. Nishikawa, Y. Satoh and J. Yoshino, Second Symposium on Physics and Application of Spin Related Phenomena in Semiconductors, 27-28 Jan (1997), Sendai, Japan, p. 122.
- [37] A. Van Esch, L. Van Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck, A. S. van Sternbergen, P. J. Wellman, B. Grietens, R. Begaerts, F. Herlach and G. Borghs, *Phys. Rev. B* **56**, (1997) 13103.
- [38] J. Sadowski, J. Domagala, J. Bak-Misiuk, K. Squatek, J. Kanski, L. Ilver and H. Oscarsson, *Acta Physica Polonica A* **94**, (1998) 509.
- [39] R.K. Kawakami, E. Hohnston-Halperin, L. F. Chen, M. Hanson, N. Guébels, J. S. Speck, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, *Appl. Phys. Lett.* **77**, (2000) 2379.
- [40] S. J. Potashnik, K. C. Ku, S. H. Chun, J. J. Berry, N. Samarth and P. Schiffer, *Appl. Phys. Lett.* **79**, (2001) 1495.
- [41] G.M. Schott, W. Faschinger and L. W. Molenkamp, *Appl. Phys. Lett.* **79**, (2001) 1807.
- [42] X. Liu, Y. Sasaki and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2414 (2001).
- [43] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* **5** (1903) 220.
- [44] F. Heusler, *Verh DPG* **5** (1903) 219.
- [45] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew Chem Int Ed* **46** (2007) 668.
- [46] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl Phys Lett* **86** (2005) 082105.
- [47] H. ZENASNI, Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [48] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, *Nat. Mat* **9** (2010) 541.
- [49] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, *Nat Mat* **9** (2010) 546.
- [50] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Ertman, *Appl Phys Lett* **42** (1983) 202.
- [51] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, *Nat Mat* **4** (2005) 450.
- [52] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, *Nature* **439** (2006) 957.
- [53] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl Phys Lett* **88** (2006) 032503.

- [54] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, *Phys Rev B* **81** (2010) 140402.
- [55] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* **31** (1976) 1540.
- [56] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J Phys Condens Matter* **11** (1999) 1697.
- [57] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* **8** (2006) 560.
- [58] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* **68** (2003) 104330.
- [59] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* **79** (1997) 1909.
- [60] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, *Electrochim Acta* **52** (2007) 5339.
- [61] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin: Springer; **19** (1988) 75-184.
- [62] H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde* **33** (1941) 391.
- [63] P. Villars, L.D. Calvert. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society of Metals; vol **1-3** (1991) 3258.
- [64] J. Nuss, M. Jansen, *Z Anorg Allg Chem* **628** (2002) 1152.
- [65] O. Heusler, *Ann Phys* **19** (1934) 155.
- [66] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* **144** (1934) 340.
- [67] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv: vol **1** (2011) 3855.
- [68] H. Kurt, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, *JMD Coey - Physical Review B*, **83** (2011) 020405.
- [69] Parashu Kharel, Y. Huh, V. R. Shah, X. Z. Li, N. Al-Agtash, K. Tarawneh, E. S. Krage, Renat F. Sabirianov, Ralph Skomski, and David J. Sellmyer, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **111**, (2012) 07B101
- [70] M. Puselj, Z. Ban, *Croat Chem Acta* **41** (1969) 79.
- [71] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* **59** (1990) 469.
- [72] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* **25** (2002) 309.

- [73] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, *Dalton Trans* **39** (2010) 10154.
- [74] G.E. Bacon, J.S. Plant, *J Phys F Met Phys* **1** (1971) 524.
- [75] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, *Phys Rev B* **69** (2004) 144413.
- [76] H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, C. Felser, *J Phys D Appl Phys* **40** (2007) 1587.
- [77] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, *Phys Rev B* **69** (2004) 094423.
- [78] P.J. Webster, *Contemp Phys* **10** (1969) 559.
- [79] R.A. Ziebeck, K.U. Neumann, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. **32C**. Berlin: Springer; (2001). pp. 64-314.
- [80] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z Anorg Allg Chem* **635** (2009) 976.
- [81] P.J Webster, *J Phys Chem Solids* **32** (1971) 1221.
- [82] S. Brooks, J.M Williams, *Phys. Stat Sol A* **32** (1975) 413.
- [83] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys Rev Lett* **50** (1983) 2024.
- [84] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev B* **28** (1983) 1745.
- [85] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, *J Phys Condens Matter* **17** (2005) 4991.
- [86] K. Hartjes, W. Jeitschko, *J Alloys Compd* **81** (1995) 226.
- [87] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J Appl Phys* **91** (2002) 8340.
- [88] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, *J. Appl. Phys.*, Vol. **91**, (2002) No. 10, 15
- [89] J.C. Slater, *Phys Rev* **49** (1936) 537.
- [90] L. Pauling, *Phys Rev* **54** (1938) 899.
- [91] B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser and J. Kübler, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** (2008) 014102 (13pp)
- [92] Slater J C *Phys. Rev.* **49** (1936) 931
- [93] Pauling L *Phys. Rev.* **54** (1938) 899
- [94] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 174429.
- [95] Kübler J 2000 *Theory of Itinerant Electron Magnetism* (Oxford: Clarendon)
- [96] Fecher G H, Kandpal H C, Wurmehl S, Felser C and Schönhense G *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 08J106

- [97] Kübler J *Physica B* **127** (1984) 257
- [98] Kübler J 2000 (Oxford: Oxford University Press)
- [99] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 134428.
- [100] K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik and E. Jedryka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** (2008) 014101 (19pp)
- [101] J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys Rev B* **76** (2007) 024414.
- [102] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, G. Schönhense, *J Appl Phys* **99** (2006) 08J106.
- [103] S. Wurmehl, G.H. Fecher, V. Ksenofontov, F. Casper, U. Stumm, C. Felser, *J Appl Phys* **99** (2006) 08J103.
- [104] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, *Phys Rev B* **60** (1999) 13237.
- [105] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, *J Appl Phys* **87** (2000) 5870.
- [106] Y. Miura, M. Shirai, K. Nagao, *J Appl Phys* **95** (2004) 7225.
- [107] W.E. Pickett, *Phys Rev Lett* **77** (1996) 3185.
- [108] F. Casper, C. Felser, *Z Allgem Anorg Chem* **634** (2008) 2418.
- [109] S. Wurmehl, H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J Phys Condens Matter* **18** (2006) 6171.
- [110] J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys Rev B* **77** (2008) 054406.
- [111] B. Balke, G.H. Fecher, J. Winterlik, C. Felser, *Appl Phys Lett* **90** (2007) 152504.
- [112] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, **55** (1993), 192.
- [113] S. P. Lewis, P. B. Allen, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **55**, (1997) 10253.
- [114] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature London* **395**, (1998) 677.
- [115] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* **57** (1986) 2442.
- [116] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* **61** (1988) 2472.
- [117] P. Ball, *Nature* **404** (2000) 918.
- [118] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem.* 2007, *119*, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007), 668.

- [119] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J Appl Phys* **42** (2003) L419.
- [120] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, *Appl Phys Lett* **85** (2004) 79.
- [121] H. Kubota, J. Nakata, M. Oogange, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, *Jpn J Appl Phys* **43** (2004) L984.
- [122] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *Appl Phys Lett* **89** (2006) 192505.
- [123] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, *J Phys D Appl Phys* **42** (2009) 195004.
- [124] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *J Phys D Appl Phys* **42** (2009) 084015.
- [125] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, *Appl Phys Lett* **94** (2009) 142504.
- [126] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, *Appl Phys Lett* **88** (2006) 222504.
- [127] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y.K. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, *Appl Phys Lett* **93** (2008) 122507.
- [128] Y. Sakuraba, T. Iwase, S. Mitani, K. Takanashi, *Appl Phys Lett* **94** (2009) 12511.
- [129] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, *J Appl Phys* **105** (2009) 07E905.
- [130] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, *Appl Phys Lett* **94** (2009) 222501.
- [131] C. Dong, X.Y. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, *Appl Phys Lett* **86** (2005) 102107.

Chapitre II

Fondements théoriques

II.1- Introduction

L'étude des propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des semi-conducteurs et d'autres matériaux nécessite l'étude du milieu physique où se déplacent les électrons, soit, la connaissance de l'état de répartition des atomes et molécules à l'intérieur du solide.

Afin de tester la performance d'un dispositif basé sur un matériau, il est nécessaire d'étudier sa structure énergétique. A cet effet, plusieurs méthodes de calculs ont été développées et mises à la disponibilité des chercheurs physiciens, et autres. Nous citons trois classes ou catégories qui sont souvent utilisées:

- 1) Les méthodes empiriques qui nécessitent l'introduction de données expérimentales afin de déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- 2) Les méthodes semi-empiriques, qui demandent l'intégration de paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
- 3) Les méthodes ab-initio dite "de premier principe" qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Les calculs de structures de bandes se basent sur différentes hypothèses simplificatrices dont il faut tester la validité par un réajustement limité pour réaliser l'accord entre l'expérience et la théorie.

La science des matériaux s'est développée d'une façon fulgurante à l'aide de ces approches durant les dernières décennies. En dépit de tous ces études théoriques empiriques ou semi-empiriques, le choix de certains potentiels reste encore insuffisant pour l'interprétation de quelques phénomènes.

En ce qui concerne les études structurales des atomes, des molécules et des agrégats, des progrès considérables ont été réalisés au cours de ces dernières années dans plusieurs directions. Le traitement des effets relativistes, l'utilisation du pseudo-potential pour les électrons du cœur ont permis d'étendre à l'ensemble du tableau périodique le domaine des études ab-initio, mais certains composés continuent à poser des problèmes complexes. Les métaux de transition, avec la couche *d* partiellement remplie et des contributions très importantes de la corrélation, suscitent encore beaucoup de questions.

Dans le cas d'un système à plusieurs particules, où les électrons sont très fortement corrélés, la résolution de l'équation de Schrödinger n'est pas possible sans l'aide de certaines approximations. Ces dernières doivent exprimer une certaine réalité physique. Les méthodes *ab-initio* dites "de premier principe" présentent le plus d'intérêt, et comprennent:

- 1) Les méthodes de Hartree-Fock (HF), souvent utilisée par les chimistes
- 2) Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Ces méthodes ont pour objectif de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire elles déterminent la fonction d'onde (Ψ) et l'énergie E d'un système quantique.

La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe, nécessite l'introduction de différentes approximations communes aux deux méthodes HF et DFT qui sont l'approximation adiabatique de (Born-Oppenheimer) et l'approximation «orbitale». L'approximation adiabatique permet de séparer le mouvement électronique du mouvement nucléaire alors que l'approximation «orbitale», peut ramener un système dont les particules interagissent entre elles à un système où les particules sont indépendantes. De cette approximation découle la méthode de HF à travers laquelle résulte la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spinorbitales monoélectroniques. Par contre dans la Fonctionnelle de densité, la densité électronique du système est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule [1].

II.2- Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II.2-1- Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [2], Kohn et Sham [3], et est fondée sur la base de leurs théorème. Selon la DFT, seule la connaissance de la densité électronique peut prédire les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels.

II.2-2- L'équation de Schrödinger

Pour un système de N électrons, l'opérateur hamiltonien qui représente les différentes contributions à l'énergie totale du système, est donné par l'équation suivante:

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

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

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

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

En utilisant les unités électrostatiques, le terme $4\pi\epsilon_0$ vaut 1. Les opérateurs qui forment l'hamiltonien peuvent s'écrire:

$$\hat{T}_e(r) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2$$

$$\hat{T}_N(R) = -\frac{\hbar}{2M} \sum_I^N \nabla_I^2$$

$$\hat{V}_{ee}(r) = \sum_i^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_i^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$

$$\hat{V}_{Ne}(r, R) = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}$$

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

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, l'une cinétique et l'autre potentielle. La partie cinétique est composée de termes \hat{T}_e pour les électrons et \hat{T}_N pour les noyaux. La contribution à l'énergie potentielle est attractive entre électrons et noyaux (\hat{V}_{Ne}), et répulsive entre électrons-électrons (\hat{V}_{ee}) et noyaux-noyaux (\hat{V}_{NN}).

II.2-3- L'approximation de Born-Oppenheimer

Le calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide par les diverses méthodes mises au point durant les dernières décennies se base sur un certain nombre d'approximations. Born et Oppenheimer [4], négligent le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, et ne tiennent compte que de celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux qui devient une constante choisie comme nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien (II.2) devient alors:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer qualifiée d'adiabatique consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement \hat{T}_N et \hat{V}_{NN} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

II.2-4- Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn suivants [2]:

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

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

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II.4})$$

Pour un système polarisé, on peut écrire:

$$E[\rho] = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{II.5})$$

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

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

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{ext}}) | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \\ &= F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

$F_{\text{HK}}[\rho]$ est la fonctionnelle de *Hohenberg et Kohn*, elle est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. De même, les deux théorèmes ne donnent aucune indication sur la forme de $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$.

II.2-5- Les équations de Kohn et Sham

L'approche proposée par Kohn et Sham [3] en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn, est basée sur l'idée suivante:

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes mono particules $\phi_i(r)$, où le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel. Cette idée constitue la base de calculs ab-initio par la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le système interactif qui peut être exprimée par:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.7})$$

avec:

$T_0[\rho(\mathbf{r})]$ → l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\mathbf{r})]$ → le terme de Hartree (interaction coulombienne entre les électrons).

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ → une fonctionnelle dite "*énergie d'échange et de corrélation*" décrivant l'interaction inter-électronique.

$V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$ → terme qui décrit l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

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

$$\hat{H}_{\text{KS}}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

avec $\phi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde à une particule et ε_i est l'énergie d'une particule.

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ somme de trois potentiels:

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Les deux termes \hat{V}_H et \hat{V}_{xc} s'expriment en fonction de la densité électronique [5, 6]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{V}_H = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \\ \hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \end{array} \right. \quad (\text{II.10})$$

La densité d'électrons est donnée par la somme de tous les états occupés [7]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham reste impossible tant que le potentiel V_{xc} ne présente pas de forme explicite.

II.2-6- Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$

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

Pour un gaz électronique réel, les électrons (qui sont des fermions) ont des fonctions d'ondes antisymétriques. De ce fait, elles engendrent une séparation spatiale des électrons de même spins. C'est-à-dire que deux électrons ne peuvent subsister dans le même état quantique, sauf s'ils changent de spins (l'un parallèle et l'autre antiparallèle). Leur énergie coulombienne est aussi réduite. Il est nécessaire de mentionner la contribution de la différence d'énergie dite *énergie d'échange* dans le calcul de l'énergie totale. Sa détermination est souvent référée à l'approximation de Hartree-Fock [8], qui suppose que l'électron subit un champ effectif self-consistant dû aux autres électrons. Mais dans cette approximation, l'énergie de coulomb associée à tous les électrons ainsi que celle des électrons de spins opposés, est réduite. Ainsi, il faut exclure l'énergie calculée par l'approximation de Hartree-Fock de l'énergie du système (à plusieurs corps). Cette différence d'énergie est appelée *l'énergie de corrélation*.

II.2-6-1- L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est une approximation réservée au traitement des systèmes poly-électroniques. Pour cette approximation, Kohn et Sham ont proposé que la densité varie assez lentement à l'intérieur du système étudié, elle est supposée être localement uniforme.

En supposant que l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz réel en tous point r de l'espace $\varepsilon_{xc}([\rho], r)$ soit égale à l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}([\rho], r)$, alors l'énergie totale d'échange et de corrélation du gaz réel peut s'écrire [5, 6]:

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

$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en \vec{r} . Ainsi, pour un élément de volume $d^3\vec{r}$ centré au point A de position r , l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité électronique au point A.

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est la somme des deux contributions, échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ et corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

dont la partie échange est calculée à travers la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par *Dirac*:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II.14})$$

La partie corrélation est complexe, et plusieurs formes sont proposées dans la littérature [9-12].

Cette approximation a eu beaucoup de succès, même pour des systèmes qui sont très différents du gaz d'électrons homogène. Par contre, elle surestime les énergies de liaisons, et sous-estime les longueurs de liaisons.

II.2-6-2- L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Si on tient compte de l'échange et corrélation d'un système avec des électrons non appariés, il faut distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spins différents dans la formulation de la densité. L'approximation qui tient en considération ceci, est connue sous le nom LSDA (Local Spin Density Approximation).

Dans cette approximation qui tient compte du spin, on considère deux densités, $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ pour les électrons majoritaires (spin-up) et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ pour les électrons minoritaires (spin-down) dans la matrice de densité, dans un potentiel $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendant du spin (up et down). Le terme d'échange et de corrélation est décrit par la formule [13]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.15})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'approximation LSDA a une tendance à sous-estimer les valeurs de gap dans le cas des matériaux fortement corrélés.

II.2-6-3- L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour un solide, l'homogénéité des densités de charge n'est pas toujours satisfaite, c'est un problème qui ne peut pas être résolu par l'approximation LDA (LSDA), et qui nécessite l'introduction des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, qui tiennent compte de cette inhomogénéité de la densité électronique. Cette approximation est connue sous le nom GGA (Generalized Gradient Approximation). Dans cette approximation, le terme E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sous la forme [14]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

Où $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. De même, il existe plusieurs paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA [15-17], qui dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales et électroniques, structure de bande, ...). La fonctionnelle la plus utilisée par les physiciens est celle proposée par Pedrew, Burke et Ernzerhof (notée PBE) [16].

II.2-6-4- L'approximation Engel-Vosko (EV-GGA)

Le point faible majeur et commun entre les deux approximations (*GGA* et *LDA*) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation jugé trop simple. Afin de corriger cette lacune, *Engel* et *Vosko* ont montré [18], que la *GGA* ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé à cause de l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, par le mixage du second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de *Hartree-Fock* est nécessaire. Une nouvelle approximation dite "approximation Engel-Vosko (*EVGGA*)" s'avère plus efficace pour le calcul du gap, mais son point faible est l'estimation de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structurales.

II.2-7- Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est pas possible analytiquement, il est nécessaire d'utiliser une méthode itérative [5, 6]. D'après le théorème de *Hohenberg* et *Kohn*, l'énergie est variationnelle, et la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue à l'aide de l'équation (II.11) [19], et celle de la $(i+1)^{\text{ième}}$ itérations a la forme suivante :

$$\rho_{\text{entrée}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{entrée}}^i + \alpha\rho_{\text{sortie}}^i \quad (\text{II.17})$$

où α est un paramètre de mixage.

Dans le cas où α est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Différentes techniques de calcul ont été élaborées dont la méthode de *Broyden* (1965) [20] illustrée dans le schéma de la figure II-1. Cette méthode ou technique commence par une superposition des densités atomiques afin construire la densité cristalline initiale $\rho^{\text{entrée}}(\mathbf{r})$, qui est utilisée par la suite pour le calcul du potentiel $V(\mathbf{r})$ utilisé dans la résolution des équations de *Kohn* et *Sham* pour une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. À la fin, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant des critères de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, le calcul s'arrête, sinon les densités de sortie et d'entrée sont mixées suivant l'équation (II-17) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

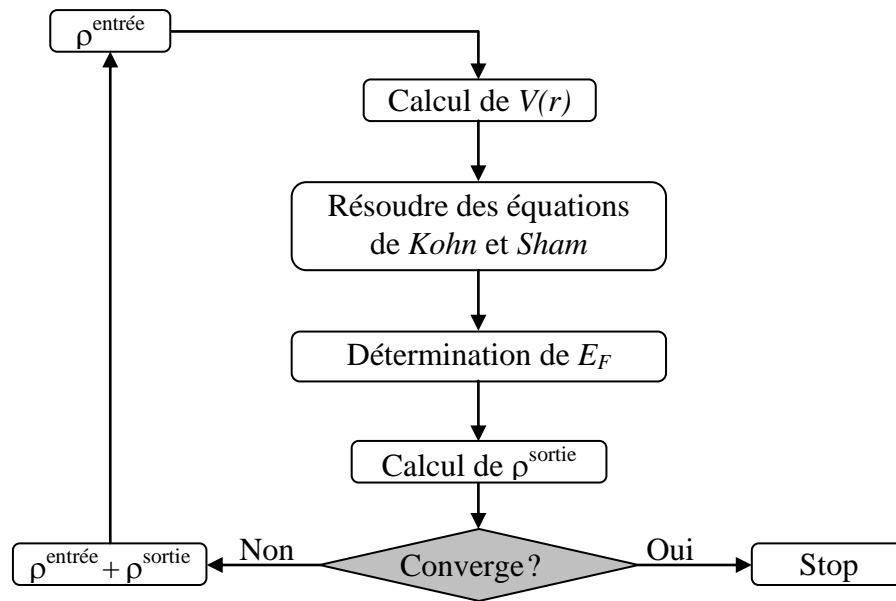


Figure II.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

II.3- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.3-1- Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, Slater a proposé deux conditions dépendant de la forme du potentiel. La solution est une onde plane pour un potentiel constant, et une fonction radiale pour un potentiel sphérique. Une approximation dotée *Muffin tin* (MT) est introduite pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, le système se divise en deux régions (la figure II.2). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées, tandis que la deuxième région décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes. Ces deux régions (sphériques et interstitielles) sont définies par les fonctions d'ondes ϕ_I et ϕ_S :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_S = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r), \quad r < R_\alpha ; \\ \phi_I = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r}, \quad r > R_\alpha ; \end{array} \right. \quad (\text{II.18})$$

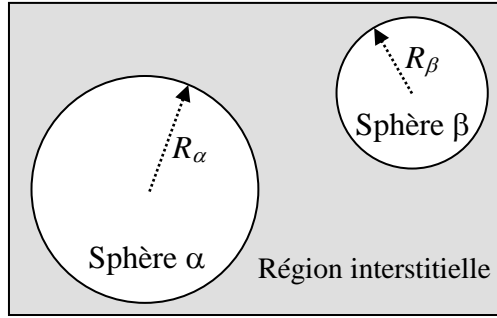


Figure II.2: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (*IBZ*), G vecteur de l'espace réciproque, et U_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.19})$$

Avec $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel.

Cette équation définit la fonction radiale orthogonale pour n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères [21]. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (\text{II.20})$$

avec U_1 et U_2 solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation *muffin-tin* (*MT*) est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [22].

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère *MT*, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.21})$$

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

II.3-2- Méthode linéaire des ondes planes augmentées ($LAPW$)

Une amélioration de la méthode APW a été proposée en 1975 par Andersen [23], nommée "méthode linéaire des ondes planes augmentées" ($LAPW$), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW [24]. Soit le problème qui consistait à ce que les $U_l^\alpha(r', E)$ doivent être construits à l'énergie propre $E = \varepsilon_k^n$ de l'état propre recherché.

Il serait utile de récupérer U_l^α parmi les quantités connues. C'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisé augmentée permet de faire. En effet, si U_l^α est déterminé pour une certaine énergie E_i alors on peut faire un développement de Taylor [23] :

$$U_l(\varepsilon_k^n, r) = U_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i)\dot{U}_l(E_i, r) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (\text{II.22})$$

et par la suite substituer les deux premiers termes du développement dans la APW pour l'énergie E_0 fixe, ce qui donne la définition de $LAPW$. Mais il reste à déterminer la différence d'énergie $(\varepsilon_k^n - E_i)$ et le coefficient B_{lm} introduits :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_i, r) + B_{lm} \dot{U}_l(E_i, r)] Y_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire les conditions de continuité entre les zones (S) et (I). La définition finale de $LAPW$ est la suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

Si le paramètre E_l est égal à la valeur ε_k^n on revient de nouveau à la méthode des ondes planes augmentées (APW). La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $A_{lm}U_l(r)$ et $B_{lm}\dot{U}_l(r)$ aux états du cœur est satisfaite uniquement si ces derniers ont le même paramètre d'énergie, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_i . Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

1. La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées,
2. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Cette dernière permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cutoff*) l_{max} , et le (*cutoff*) des ondes planes utilisées G_{max} . La méthode LAPW donne une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec des énergies propres près de l'énergie de linéarisation [24].

II.3-3- Méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves; FP-LAPW*), les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.19) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.25})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur.

Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

où les coefficients B_{lm} correspondants à la fonction \dot{U}_l sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions *LAPWs* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode *APW*. À l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPWs* sont mieux adaptées que les fonctions *APWs*. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APWs*. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{II.27})$$

où $O[(E - E_l)^2]$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode *FP-LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Cependant, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPWs* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode *APW*.

En général, si U_l est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode *FL-LAPW*.

Takeda et Kübler [25] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *FP-LAPW* standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être minimisées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard. Singh [26] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.4- Le modèle quasi-harmonique de Debye

Le modèle de Debye considère le solide comme un milieu continu élastique isotrope. Dans cette représentation la région des faibles vecteurs d'onde q pour les phonons acoustiques est décrite la dispersion qui est en première approximation linéaire en q . Dans ce modèle, Θ_D est constante, et doit être obtenue à partir des constantes ou coefficients élastiques de cette même géométrie. Mais, ce modèle qui est purement harmonique, manque de l'un des plus importants caractères expérimentaux des cristaux, la dilatation thermique. En effet, étant donné que la température influe uniquement sur la fonction de Helmholtz par le terme vibrationnel, qui dépend à son tour des constantes élastiques, qui sont considérés comme constantes, il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système.

Pour pallier à ce problème, il est nécessaire d'introduire un lien entre T et V dans ce modèle où on calcule le module d'incompressibilité (bulk) B pour un volume donné par $B = \frac{dE}{dV}$; ce qui donne une parabole symétrique (régime harmonique). Dans le cas quasi-harmonique, on obtient plusieurs points constituant la courbe donnant l'optimisation du volume pour calculer B et donc par la dérivée de tous ces points, il en résulte plusieurs paraboles. Enfin le résultat donne une température de Debye qui dépend du volume $\Theta_D(V)$. L'accumulation de toutes ces dérivées (figure II.3) donne le régime anharmonique et la valeur moyenne de ces températures est la valeur moyenne Θ_D calculée [24].

Si on veut calculer la température de Debye pour tous les volumes, on sera amené à calculer les constantes élastiques de tous les volumes V_i , ou $C_{ij}(V)$.

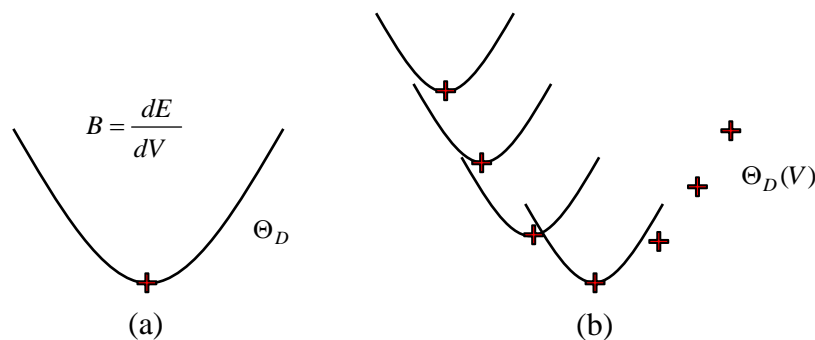


Figure II.3: Représentation graphique du modèle utilisé pour calculer Θ_D dans (a) cas harmonique, (b) cas quasi harmonique.

Le modèle *quasi-harmonique de Debye* est le modèle le plus efficace et souvent utilisé parmi les modèles proposés car il garde la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques à travers des effets externes, telle que la pression, qui peut agir comme une force généralisée sur le cristal, déplaçant ainsi la géométrie de l'équilibre.

Pour étudier les propriétés thermodynamiques d'un matériau, on applique alors le modèle *quasi-harmonique de Debye*, où la fonction de Gibbs hors d'équilibre $G^*(V, P, T)$ peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (\text{II.28})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par maille, P et V correspondent à la pression et au volume respectivement.

$\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme de vibration, qui peut être donné selon le modèle de Debye [27-28] par:

$$A_{vib}(\theta, T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{II.29})$$

Où n est le nombre d'atomes par maille.

$D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope.

θ est exprimé par [27]:

$$\theta = \frac{\hbar}{k} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{II.30})$$

Où M est la masse moléculaire par maille; B_S est le module d'incompressibilité adiabatique, qui est une grandeur approchée et donnée à l'état statique par [29]:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{II.31})$$

$f(\sigma)$ est donnée par la Référence [30].

Le coefficient de Poisson σ est pris égal à 0.25 [31].

La fonction hors équilibre de Gibbs $G^*(V, P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{II.32})$$

En résolvant cette dernière équation, nous pouvons obtenir l'équation thermique $V(P, T)$ à partir de l'équation d'états (*EOS*).

La capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par l'expression ci-dessous : [31]

$$\begin{cases} C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \\ S = nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3\ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \\ \alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Où γ représente le facteur de Grüneisen, défini comme:

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{II.34})$$

À travers le modèle *quasi-harmonique de Debye*, il est possible de traiter les vibrations du réseau sans avoir recours à des calculs de dynamique du réseau, qui sont compliqués et coûteux en temps de machine [1].

II.5- Conclusion

Les méthodes d'exploration des données ont été étudiées et améliorées par de nombreux chercheurs, et ont été adaptées à de nombreuses situations. Cependant, il reste encore beaucoup de choses à développer. On sait que la plupart de ces méthodes ont de meilleures applications dans le cas où la possibilité de prédictions est plus que celle d'observations et qu'il y a une forte colinéarité entre ces prédictions, sachant qu'il est toujours plus intéressant de pouvoir étudier plus précisément la qualité d'un modèle lorsqu'il a été construit. Le développement des tests de validité peut certainement juger la qualité d'un modèle.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un outil puissant pour la description d'une vaste gamme de matériaux, et est même capable de décrire plusieurs propriétés telles que la structure cristalline, la chaleur spécifique, les effets des différents défauts et les propriétés magnétiques à température nulle. Cependant, ces approximations ont certaines restrictions. Quant à l'approximation LDA par exemple, on cite le problème de l'estimation de la valeur du gap pour les semi-conducteurs. Le deuxième problème est le fait que la DFT ne peut pas s'adapter dans la recherche de la superconductivité.

La certitude que la DFT est une bonne approximation pour une variété de systèmes n'est pas toujours confirmée.

Le succès d'une telle approximation peut être dans la détermination de l'énergie d'échange et de corrélation. Cette énergie est expliquée comme une énergie résultante de l'interaction électrostatique entre un électron au site r et son propre trou d'échange et corrélation. La DFT est encore le sujet d'un nombre de problèmes conceptuels. Le plus important est la dérivation des équations de Kohn et Sham, où il est supposé que la densité peut décrire un système réel (électrons en interaction) et de même un système fictif (électrons sans interaction).

La méthode *FP-LAPW* fonctionne bien pour les systèmes denses et peut être de plus en plus inefficace pour des structures plus ouvertes qui montrent des interactions à courtes distances interatomique. La méthode *FP-LAPW* se comporte comme un outil de précision pour les calculs statiques, un outil exact pour la prédiction des propriétés électroniques, optiques et magnétiques et comme référence pour de nombreuses méthodes approximatives.

Bibliographie

- [1] T. Belaroussi, *Étude des propriétés optoélectroniques et thermiques des anti-pérovskites $MNLg_3$* , Université de USTO-MB, Thèse (2011).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B (1964) 864.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A (1965) 1133.
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, (1927) 457.
- [5] M. C. Payne, M. P. Teter and D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos 'Iterative minimisation techniques for iterative ab-initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. **64**, (1992) 1045.
- [6] R. M. Martin, 'Electronic structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004) 624.
- [7] D. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials, and LAPW Method*, Kluwer Academic (1994).
- [8] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems*, **29** (1986) 1755-1774.
- [9] P. H. T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B, **54** (1996) 5326.
- [10] D. M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566-569.
- [11] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.
- [12] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [13] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a crystal analysis. Can. J. Phys., **58**(8) (1980) 1200-1211.
- [14] J. A. White and D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total energy calculations. Phys. Rev, **B50**(7) (1994) 4954-4957.

- [15] J. P. Pedrew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, **46**(11) (1992) 6671-6687.
- [16] J. P. Pedrew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77** (18), (1996) 3865-3868.
- [17] A. D. Becke, Density function exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, **38**(6), (1988) 3098-3100.
- [18] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, (1993) 13164.
- [19] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. *Phys. B***34**, (1986) 8391
- [20] C. G. Broyden. *Math. Comp*, **19**, (1965) 577
- [21] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, (1975) 3060.
- [22] F. El Haj Hassan. *Contribution à l'étude des propriétés optoélectroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre, Université de METZ*, Thèse (2000).
- [23] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction, August 6, 2004, ISBN 90-807215-1-4
- [24] T. Ouahrani. *Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW, Université de Tlemcen*, Thèse (2011).
- [25] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, (1979) 661.
- [26] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 6388.
- [27] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.* **368** (1996) 245.
- [28] M. Florez, J.M Recio . E. Francisco ,M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys Rev B***66** (2002) 44112.
- [29] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158** 7(2004).
- [30] J. P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Oxford: Cambridge University Press, **39** (2000).
- [31] R. Hill. *proc. Phys. Soc. lond.A.***65** (1952) 49.

Chapitre III

Application aux alliages d'Heusler

III.1- Introduction

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux alliages d'Heusler qui sont, rappelons le, à la base de nombreuses applications en spintronique.

De ce fait, leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance. Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type *ab initio* autorisent la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides dans les conditions de haute pression. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et de prédire de nouveaux effets pour concevoir de nouveaux matériaux.

Dans la littérature concernant les alliages d'Heusler, deux phases cubiques $L2_1$ et X [1, 2] sont citées. Dans un article récent, Felser et al [3], présentent une synthèse exhaustive des propriétés cristallographiques des alliages d'Heusler proposant qu'ils peuvent se cristalliser dans la phase tétragonale ($D0_{22}$).

Une classe intéressante d'alliages Heusler a reçu une attention considérable dans les études théoriques, c'est celle des alliages à base de cobalt (Co) qui a été synthétisée et explorée dans les années 1970 [4]. La valeur élevée de la température de Curie dans ces composés leur donne un grand intérêt [5, 6] car ils sont prédits d'être demi-métallique ferromagnétiques [7, 8]. Ils sont alors, utilisés dans les jonctions tunnel (*magnetic tunnel junctions*) [9, 10], et dans d'autres dispositifs spintroniques comme les capteurs magnétiques et les MRAM (*nonvolatile magnetic random access memories*) [11, 12], et aussi dans d'autres applications magnéto-électroniques. Les alliages Heusler Co_2XSn ($X=Ti, V$ et Cr) peuvent être d'un apport très efficace dans cette classe de matériaux, surtout à cause de leurs coûts modérés [13].

Dans ce travail, nous considérons l'application aux alliages d'Heusler en choisissant les alliages Co_2XSn ($X=Ti, V$ et Cr), Rh_2XGe ($X=Mn, Fe, Co, Ni$ et Cu), Ru_2VZ ($Z=Al$ et Ga) et les alliages demi-Heusler $NiMnZ$ ($Z=Sn$ et Sb).

Nous allons tout d'abord, étudier les paramètres qui conditionnent de manière générale toutes les simulations *ab-initio* dans un formalisme DFT+FPLAPW. En général, il y a deux ajustements qui sont pris en compte: la taille de la base d'ondes planes par le choix du cutoff E_c (énergie de coupure) qui permet une approximation correcte des fonctions propres, et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de point k).

III.2- Détails et techniques de calculs

La détermination des propriétés structurales des matériaux est une étape très importante pour avoir le plus d'informations sur leurs propriétés du point de vue microscopique, et pour permettre aussi de comprendre d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, etc).

Dans ce mémoire, nous avons effectué tous nos calculs à l'aide du code de calcul WIEN2k [14] qui est l'implémentation de la méthode FP-LAPW [15], en prenant en considération les calculs relativistes. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrée par Perdew, Burke, et Ernzerhof [16] est utilisée.

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire dans les sphères atomiques avec un cutoff $l_{max} = 10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Le paramètre $R_{mt} k_{max}$ qui contrôle la taille des bases est pris égal à 9.

Les critères de convergence sur l'énergie est de l'ordre 0.1mRyd. L'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est basée sur -7.0 Ryd. Le nombre de points K dans la première zone de Brillouin et les rayons muffin-tin sont choisis comme suit:

1- Les alliages Co_2XSn (X=Ti, V et Cr)

Element	Co	Ti	V	Cr	Sn
$R_{mt}(u.m.a)$	2.25	2.10	2.10	2.10	2.30

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

2- Les alliages Rh_2XGe (X=Mn, Fe, Co, Ni et Cu)

Structure	Élément	Rh	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ge
X, $L2_1$	$R_{mt}(u.m.a)$	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.15
Structure	Élément	Rh	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ge
$D0_{22}$	$R_{mt}(u.m.a)$	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.25

K (14×14×14) correspondant à 104 k points spéciaux pour les phases (X, $L2_1$)

K (14×14×14) correspondant à 240 k points spéciaux pour la phase ($D0_{22}$).

3- Les alliages Ru_2VZ (Z=Al et Ga)

Elément	Ru	V	Ga	Al
$R_{mt}(u.m.a)$	2.20	2.20	2.00	2.00

K (12×12×12) correspondant à 72 k points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.

4- Les alliages NiMnZ (Z=Sn et Sb)

Element	Ni	Mn	Sn	Sb
R _{mt} (u.m.a)	2.00	2.00	2.30	2.30

K (12×12×12) correspondant à 72 k points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.

III.3- Propriétés structurales

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tels que le paramètre du réseau, le module d'incompressibilité et sa dérivée, nous avons calculé l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau a , par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [17].

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

avec :

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

où le module d'incompressibilité B est :

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2}$$

Il caractérise la résistance du système à une compression hydrostatique.

La dérivée du module d'incompressibilité B' est déterminée par l'asymétrie de la courbe de l'énergie E .

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$.

III.3-1- Les alliages d'Heusler

III.3-1-1- Les alliages à base de Co

Pour la classe des alliages d'Heusler à base de cobalt, nous avons étudié les alliages Co_2XSn (X=Ti, V et Cr). Afin d'avoir l'énergie de l'état fondamental, nous avons calculé et tracé les énergies totales en fonction du volume pour la structure $L2_1$ (type AlCu_2Mn) et la structure X (type CuHg_2Ti) dans les cas magnétiques et non-magnétiques dans la figure III.1.

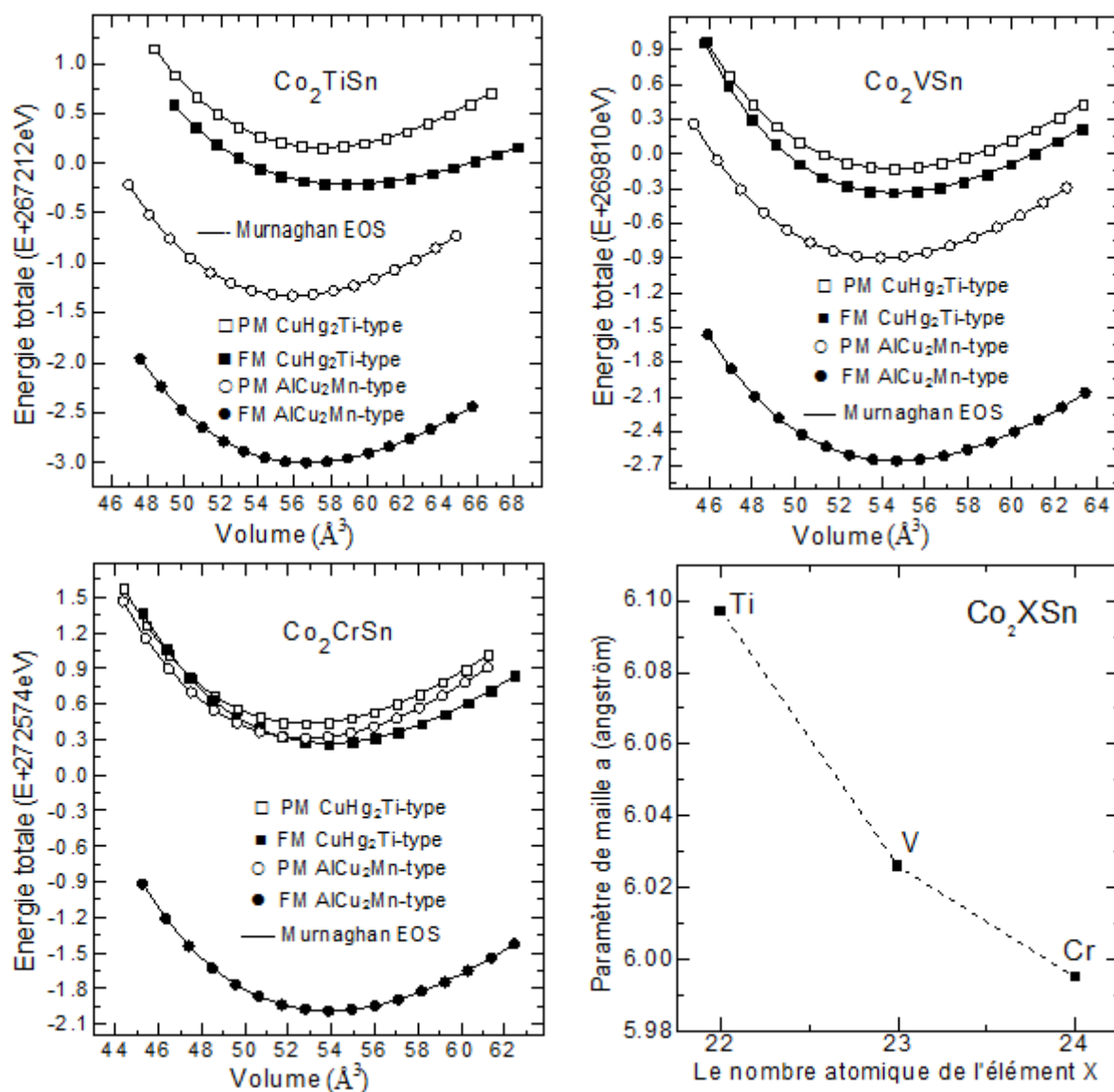


Figure III.1: Les énergies totales calculées pour les alliages Co_2XSn ($\text{X}=\text{Ti}$, V et Cr) en fonction des volumes pour les états (PM) et (FM), et pour les deux types de structures, AlCu_2Mn et CuHg_2Ti . Avec la variation du paramètre de maille en fonction de l'élément X (Ti , V et Cr).

Sachant que le numéro atomique des éléments Ti , V et Cr est inférieur à celui de l'élément Co , ce qui confirme la règle de structure des alliages d'Heusler, nous avons trouvé que l'état magnétique dans la structure L_{21} est le plus favorable pour les trois composés. En utilisant l'ajustement (interpolation) non-linéaire par l'équation d'état empirique de Murnaghan (E-O-S), nous avons déterminé les propriétés de l'état fondamental.

Nous remarquons alors, d'après la figure III.1, que l'écart énergétique entre les états magnétiques (FM) et non-magnétiques (PM) dépend de la variation du nombre atomique de l'atome X (Ti, V et Cr). Cela signifie que l'atome ou l'élément X joue un rôle très important dans la stabilisation de l'état magnétique (FM). La figure III.1 montre que le paramètre de maille décroît en fonction du nombre atomique de l'élément X (Ti, V et Cr). Cela signifie que la taille de l'atome X influe sur le volume de la maille élémentaire.

Le tableau III.1 regroupe les résultats obtenus pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée, pour les composés Co_2TiSn , Co_2VSn et Co_2CrSn . En plus des résultats expérimentaux, des résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques sont cités.

Co_2XSn	a_0 (Å)	B (GPa)	B'
Co_2TiSn	6.097 ^a	163.434 ^a	4.679
	6.093 ^b	169 ^b	
	6.076 ^c		
Co_2VSn	6.026 ^a	177.262	4.682
	6.022 ^d		
	5.980 ^e		
Co_2CrSn	5.995 ^a	173.437	
	5.986 ^f		

^a Ce travail. ^b FP-LAPW Ref. [18]. ^c Expt. Ref. [19]. ^d FP-LAPW Ref. [20]. ^e Expt. Ref. [21]. ^f Ref. [13].

Tableau III.1: Paramètre de maille a_0 (Å), module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des alliages Heusler Co_2XSn (X=Ti, V et Cr), comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques.

Nous pouvons déduire à partir du tableau que nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés lors de précédentes investigations théoriques. En comparaison avec la mesure expérimentale, évidemment, la GGA surestime le paramètre de maille.

III.3-1-2- Les alliages à base de Rh

La classe des alliages d'Heusler à base de rhodium, comme Rh_2XGe (X=Mn, Fe, Co, Ni et Cu) est étudiée. L'énergie minimale qui représente l'état fondamentale est obtenue en traçant les énergies totales en fonction du volume pour les types de structures suivantes: la structure $L2_1$ (type AlCu_2Mn), la structure X (type CuHg_2Ti), la structure hexagonale (D0_{19} modifié) et la structure tétragonale (D0_{22} en appliquant les critères de stabilité d'un matériau [22]).

Ces calculs sont faits pour les cas magnétiques et non-magnétiques. Les figures III.2 et III.3 montrent les résultats obtenus.

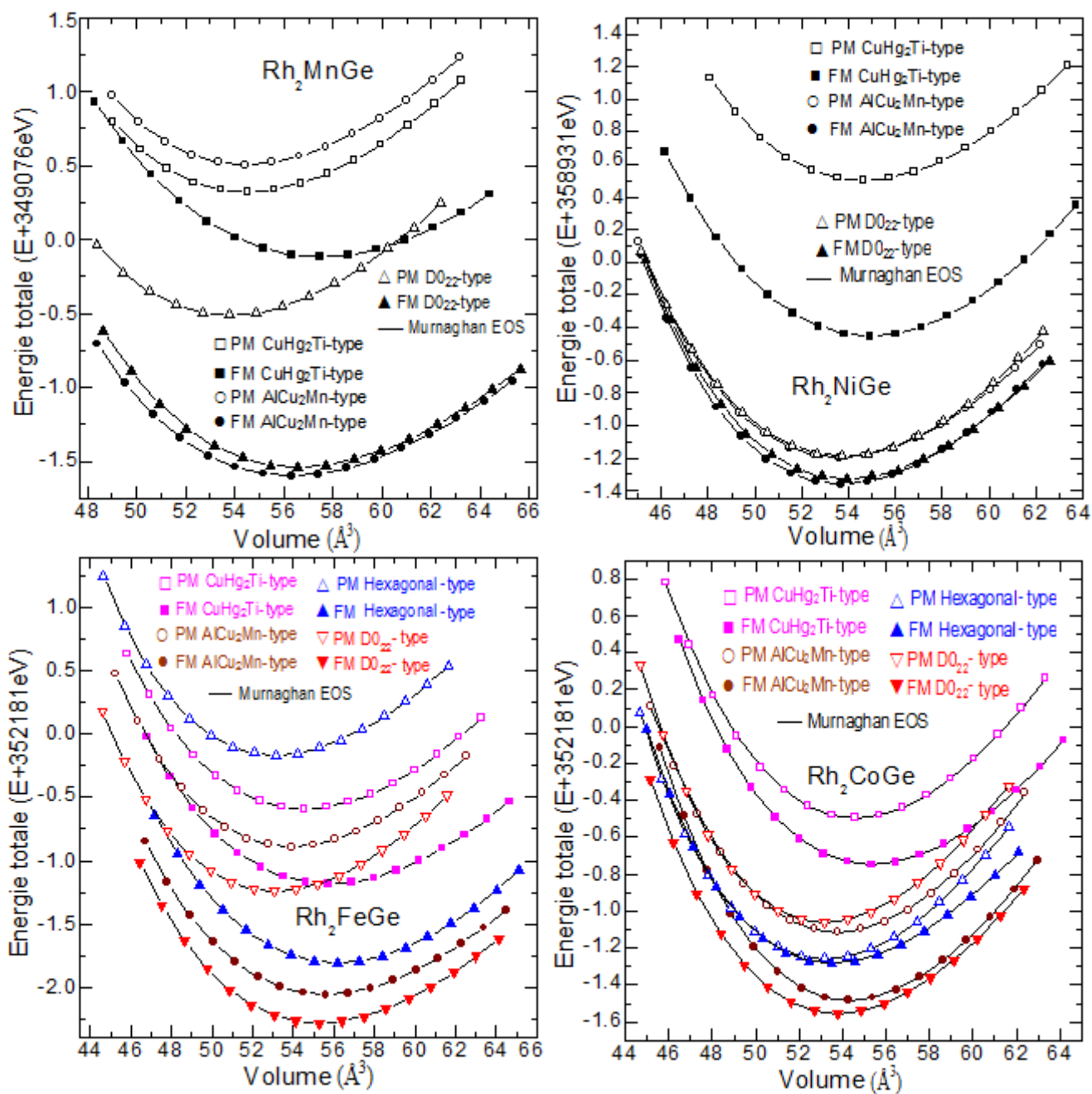


Figure III.2: Les énergies totales calculées pour les alliages Rh₂XGe (X=Mn, Fe, Co et Ni) en fonction des volumes pour les états (PM) et (FM).

Nous avons étudié la structure hexagonale (dérivée de la structure D₀₁₉) des alliages Rh₂FeGe et Rh₂CoGe pour confirmer la stabilité de la nouvelle structure D₀₂₂ avec le groupe d'espace $I4/mmm$ (SG 139), qui est observée dans la figure III.2.

Dans cette nouvelle phase, les 'atomes Rh, Fe (ou Co) , et Ge occupent respectivement les positions $4d$ (0, 1/2, 1/4), (0, 0, 1/2), et $2a$ (0, 0, 0).

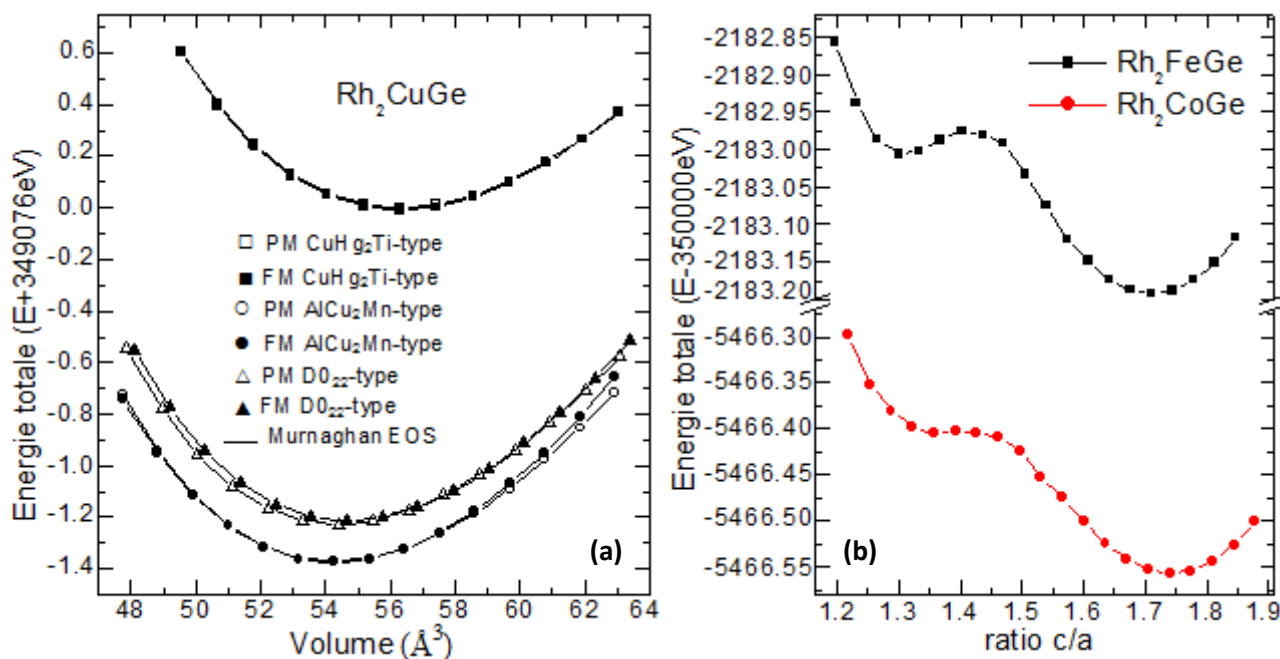


Figure III.3: (a) l'énergie totale calculée pour l'alliage Rh₂CuGe en fonction du volume pour les états (PM) et (FM). (b) les énergies totales calculées pour les alliages Rh₂FeGe et Rh₂CoGe en fonction du rapport c/a pour les états (FM).

La figure III.3 (a) montre que le Rh₂CuGe est un matériau non-magnétique ou paramagnétique, nous voyons bien que les états magnétiques et non-magnétiques coïncident. La figure III.3 (b) présente la variation des énergies totales calculées pour les alliages Rh₂FeGe et Rh₂CoGe en fonction du rapport c/a pour les états (FM). Nous notons que l'énergie totale en fonction du rapport c/a, possède deux minimums pour ces deux composés celui qui donne l'état le plus stable est celui qui coïncide avec la valeur minimale de l'énergie, autour de c/a égal à 1.7. Ce type de variation de l'énergie en fonction du rapport c/a est souvent observé pour les alliages d'Heusler dans la structure tétragonale.

D'après les deux figures III.2 et III.3, nous remarquons que l'état le plus stable qui correspond au minimum de l'énergie totale, suit une structure cristalline différente d'un matériau à l'autre, et aussi la différence d'énergie entre les états magnétiques (FM) et non-magnétiques (PM) correspondant aux paramètres de maille d'équilibre (à l'état fondamental) concordent aux variations du nombre atomique des atomes de l'élément X (Mn, Fe, Co, Ni et Cu) situé dans la même ligne du tableau périodique.

Cela signifie que l'atome ou l'élément X joue un rôle très important dans la structure cristallographique et même dans la stabilisation de l'état magnétique (FM) de cette classe de matériaux.

Le tableau III.2 regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, soient le rapport c/a , le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée, pour les composés Rh_2MnGe , Rh_2FeGe , Rh_2CoGe , Rh_2NiGe et Rh_2CuGe . En plus des résultats expérimentaux, nous citons aussi des résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques qui sont en bon accord avec ceux trouvés lors des précédentes investigations théoriques. En comparaison avec la mesure expérimentale, il apparaît sans surprise que la GGA surestime le paramètre de maille.

Rh_2XGe	a_0 (Å)	c/a	B (GPa)	B'
Rh_2MnGe	6.084 ^a 6.088 ^b 6.030 ^c 6.102 ^d		189.471	4.966
Rh_2FeGe	4.013	1.710	196.827	4.970
Rh_2CoGe	3.956	1.736	207.859	4.850
Rh_2NiGe e	5.989 ^a 5.987 ^b		227.860	4.970
Rh_2CuGe	6.009 ^a 6.007 ^b		208.300	4.100

^a Ce travail. ^b FP-LAPW Ref. [13]. ^c Expt. Ref. [23]. ^d FP-LAPW Ref. [24].

Tableau III.2: Paramètre de maille a (Å), rapport c/a , module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des alliages Heusler Rh_2XGe (X=Mn, Fe, Co, Ni et Cu), comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques.

III.3-1-3- Les alliages à base de Ru

Une troisième classe des alliages d'Heusler faisant partie de notre travail, est celle à base de ruthénium, où les alliages Ru_2VZ (Z=Al et Ga) sont étudiés

Nous avons ensuite fait l'étude des alliages $Ru_2VAl_xGa_{(1-x)}$, qui a fait l'objet de notre publication [25]. Pour obtenir l'énergie la plus favorable (l'énergie minimale ou l'énergie de l'état fondamentale), nous avons calculé et tracé les énergies totales en fonction du volume pour les types de structures habituelles, soit la structure $L2_1$ (type $AlCu_2Mn$) et la structure X (type $CuHg_2Ti$), dans les cas magnétiques et non-magnétiques illustrés dans la figure III.4. Pour les alliages $Ru_2VAl_xGa_{(1-x)}$, nous avons calculé et tracé les énergies totales en fonction du volume de la maille élémentaire uniquement pour la structure $L2_1$ (type $AlCu_2Mn$) à l'état non-magnétique dans la figure III.5.

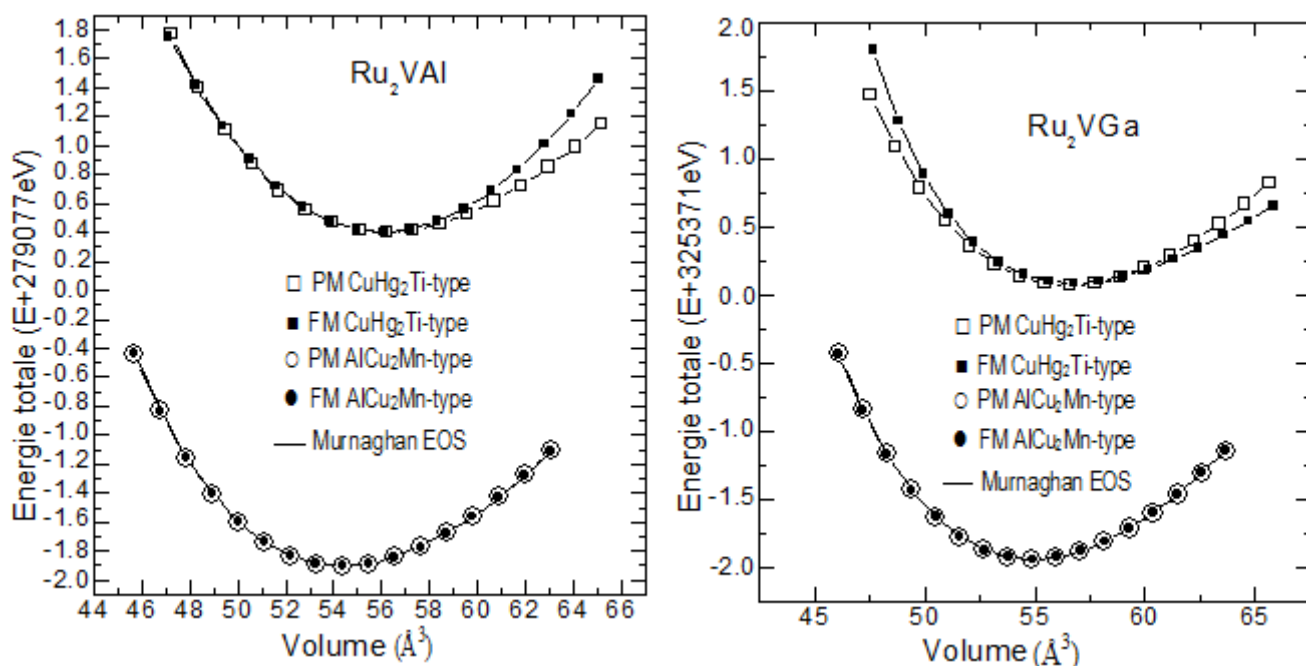


Figure III.4: L'énergie totale calculée pour les alliages parents Ru₂VAI et Ru₂VGa en fonction du volume pour les états (PM) et (FM).

La figure III.4 montre que les composés parents Ru₂VAI et Ru₂VGa sont des matériaux paramagnétiques, et que le nombre atomique de l'élément Z n'a pas produit de changement au caractère magnétique de l'alliage.

Nous avons trouvé que la structure L2₁ est la plus favorable pour les deux composés, tandis que les états magnétiques et non-magnétiques coïncident, ce qui indique le caractère paramagnétique des deux composés. En utilisant l'ajustement (interpolation) non-linéaire par l'équation d'état empirique de Murnaghan (E-O-S) [17], nous avons déterminé les propriétés de l'état fondamentale.

La figure III.5 montre une augmentation des énergies totales de l'état fondamentale des alliages Ru₂VAI_xGa_(1-x) en fonction de la concentration x.

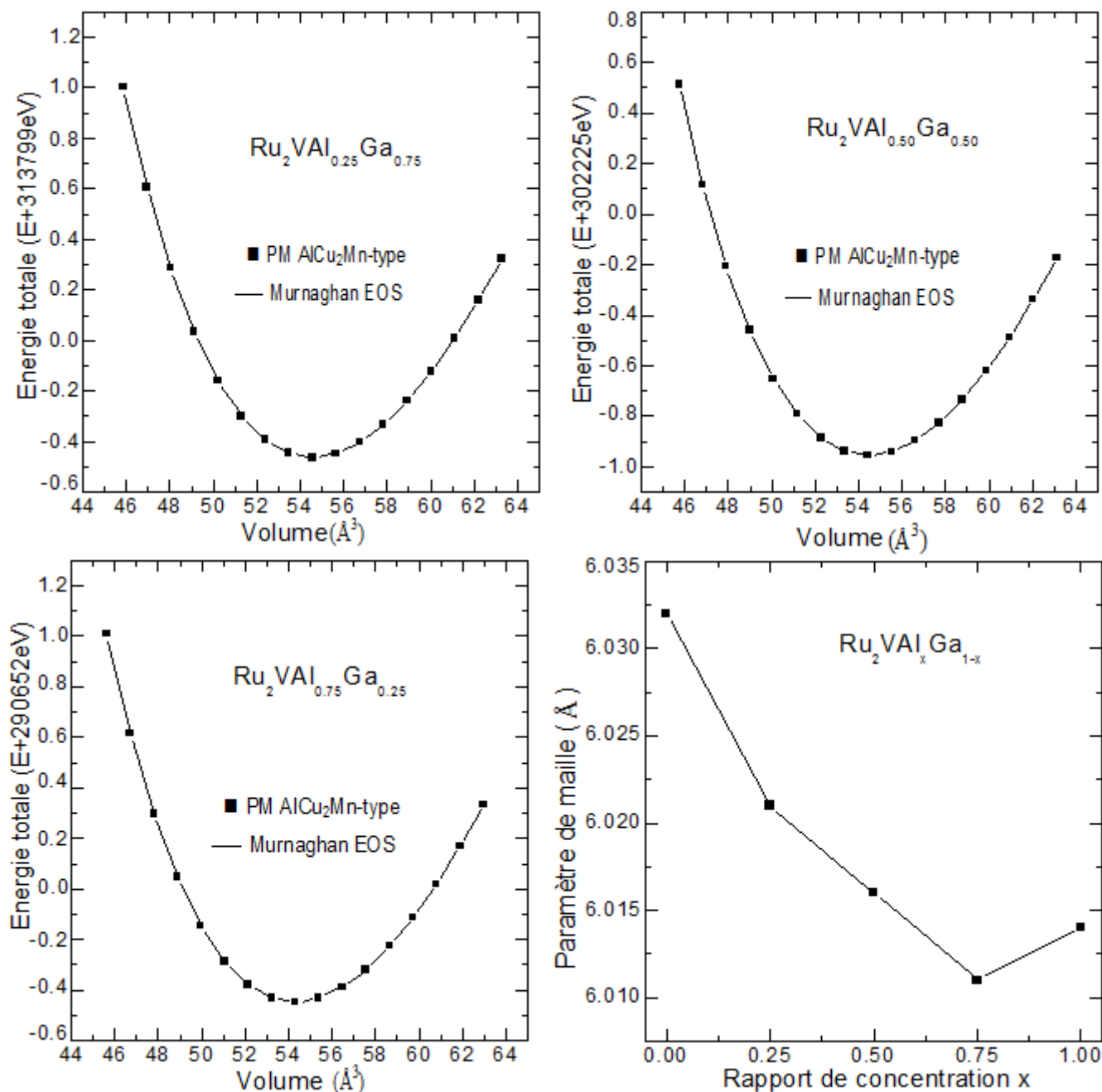


Figure III.5: L'énergie totale calculée pour les alliages $Ru_2VAI_xGa_{(1-x)}$, avec les concentrations 0.25; 0.50 et 0.75 en fonction du volume pour les états (PM). Avec la dépendance du paramètre de maille à la concentration x .

Nous constatons alors que la substitution d'un atome de Ga par un atome de Al varie l'énergie de cohésion du système. Nous remarquons aussi que le paramètre de maille décroît en fonction de l'augmentation de la concentration jusqu'à la valeur $x=0.75$, et au delà de cette valeur l'alliage se dilate en fonction de la concentration x .

Il faut noter que la valeur 0.75 n'est pas une limite exacte car nous avons utilisé dans notre étude un pas de concentration de 0.25 par contrainte des moyens de calcul disponibles au niveau de notre laboratoire.

Le tableau III.3 regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée, pour les composés parents Ru_2VAl et Ru_2VGa ainsi que leurs alliages $Ru_2VAl_xGa_{(1-x)}$, avec les diverses concentrations 0.25; 0.50 et 0.75.

En plus des résultats expérimentaux, on cite aussi des résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques. Le tableau montre que nos résultats sont proches à 1% près à ceux trouvés dans la littérature il apparaît sans surprise que la GGA surestime le paramètre de maille, comparé avec la mesure expérimentale.

$Ru_2VAl_xGa_{(1-x)}$	a_0 (Å)	B (GPa)	B'
Ru_2VGa	6.032 ^a 6.015 ^b 5.994 ^c	241.400	4.860
$Ru_2VAl_{0.25}Ga_{0.75}$	6.021 ^a	237.720	4.730
$Ru_2VAl_{0.5}Ga_{0.5}$	6.016 ^a	237.280	4.820
$Ru_2VAl_{0.75}Ga_{0.25}$	6.011 ^a	236.990	4.770
Ru_2VAl	6.014 ^a 5.997 ^b 5.980 ^c	239.630	4.650

^a Ce travail. ^b FP-LAPW Ref. [13]. ^c Expt. Ref. [26]

Tableau III.3: Paramètre de maille a (Å), module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des alliages Heusler Ru_2VZ (Z=Al et Ga) et leurs alliages $Ru_2VAl_xGa_{(1-x)}$, comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques.

III.2-2-Les alliages demi Heusler

Les composés demi-Heusler (*Half Heusler*) sont des alliages ternaires intermétalliques avec une composition stœchiométrique de type XYZ [12], où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Nous avons étudié les composés demi-Heusler NiMnZ (Z=Sn et Sb) et leurs alliages NiMnSb_{1-x}Sn_x.

Ces alliages (demi-Heusler) se cristallisent dans la structure $C1_b$ avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (SG 216), où les atomes X, Y et Z sont placés aux positions Wyckoff $4a$ (0, 0, 0), $4c$ (1/4, 1/4, 1/4) et $4d$ (3/4, 3/4, 3/4), respectivement, tandis que le site $4b$ (1/2, 1/2, 1/2) est vide.

Afin de déterminer l'énergie à l'état fondamentale, nous avons calculé et tracé l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure $C1_b$ dans les deux états (FM et PM), Figure III.6: III.7.

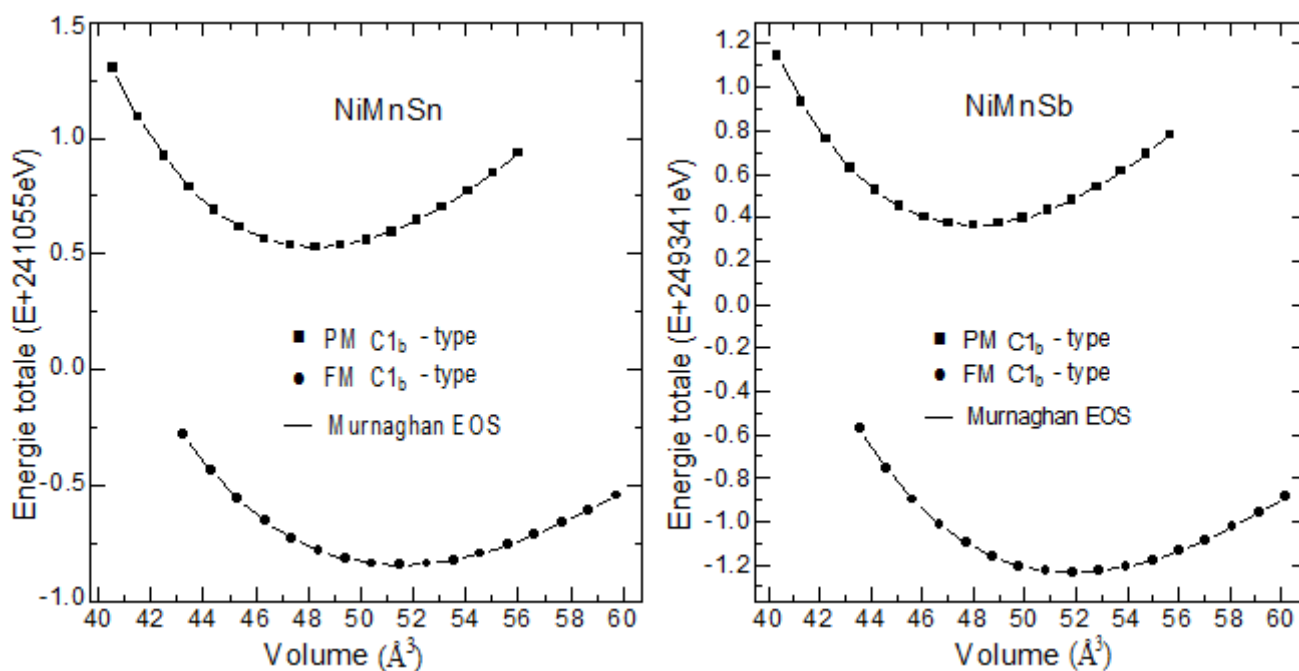


Figure III.6: L'énergie totale calculée pour les alliages parents NiMnSn et NiMnSb en fonction du volume pour les états (PM) et (FM).

La figure III.6 montre que les composés parents sont des matériaux magnétiques, et que la différence d'énergies entre les (PM) et (FM) augmente avec l'augmentation du nombre atomique de l'élément Z de la même ligne du tableau périodique.

Dans la Figure III.7 l'énergie totale calculée pour les alliages $NiMnSn_xSb_{(1-x)}$, en fonction de la concentration x est représentée.

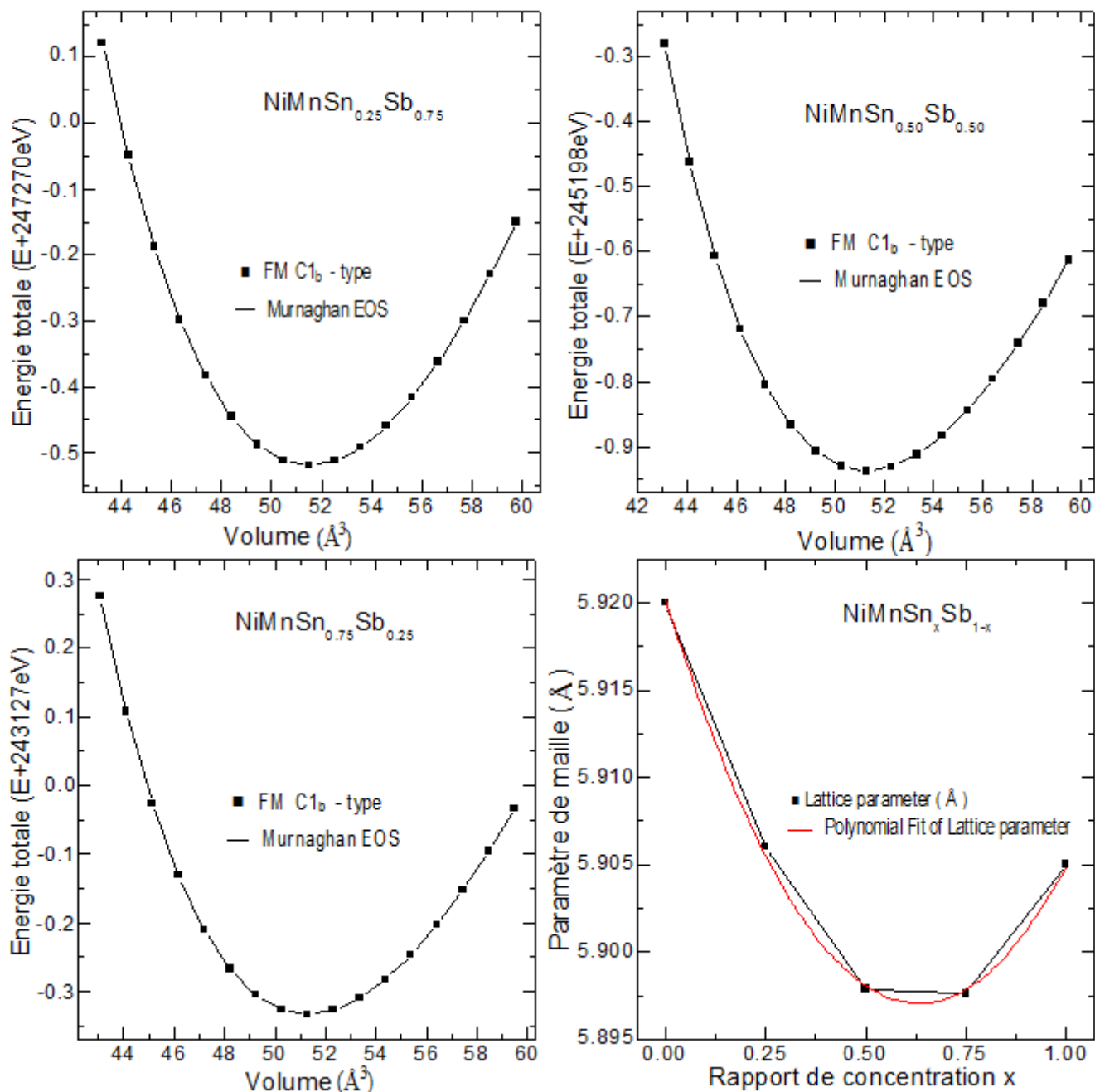


Figure III.7: Energie totale calculée pour les alliages $\text{NiMnSn}_x\text{Sb}_{(1-x)}$, avec les concentrations 0.25; 0.50 et 0.75 en fonction du volume pour les états (FM). Avec la dépendance du paramètre de maille à la concentration x .

La figure III.7 montre une augmentation des énergies totales de l'état fondamental des alliages $\text{NiMnSn}_x\text{Sb}_{(1-x)}$ en fonction de la concentration x . Nous constatons alors que la substitution d'un atome de Sb par un atome de Sn varie l'énergie de cohésion du système. Nous remarquons aussi que le paramètre de maille décroît en fonction de l'augmentation de la concentration jusqu'à la valeur $x=0.75$ puis au delà de cette valeur, l'alliage se dilate en fonction de la concentration x .

En générale, cette variation ne suit pas la loi de Végard. La valeur 0.75 n'est pas une limite exacte car dans notre étude un pas de concentration de seulement 0.25 a été pris par contrainte des moyens de calcul disponibles au niveau de notre laboratoire.

Le tableau III.4 regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée, pour les composés parents NiMnSn et NiMnSb ainsi que leurs alliages NiMnSb_{1-x}Sn_x, avec les concentrations 0.25; 0.50 et 0.75. Ces alliages ont été étudiés par plusieurs chercheurs, mais sans grand apport sur les propriétés structurales, tel que le paramètre de maille ou le module d'incompressibilité.

NiMnSb _(1-x) Sn _x	a ₀ (Å)	B (GPa)	B'
NiMnSb	5.920 ^a	111.653	4.933
	5.900 ^b		
	5.926 ^c		
NiMnSb _{0.75} Sn _{0.25}	5.906 ^a	114.742	4.099
NiMnSb _{0.5} Sn _{0.5}	5.8979	106.651	4.968
NiMnSb _{0.25} Sn _{0.75}	5.8976	101.797	4.864
NiMnSn	5.905	96.207	4.747

^a Ce travail. ^b Expt. Ref. [27]. ^c Expt. Ref. [28]

Tableau III.4: Paramètre de maille $a(\text{Å})$, module d'incompressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des alliages intermétalliques demi-Heusler NiMnZ (Z=Sn et Sb) et leurs alliages NiMnSb_{1-x}Sn_x, comparés aux valeurs expérimentales.

III.4- Propriétés élastiques et mécaniques

Plusieurs études théoriques dans la littérature [13] ont prédit les possibles structures cristallographiques dans lesquelles se cristallisent tel ou tel autre matériau et ont discuté leurs propriétés électroniques ou magnétiques, mais tous les résultats peuvent être loin de la réalité.

Le matériau considéré peut ne pas être stable dans la structure proposée, alors qu'il existe une autre structure dans laquelle il est stable. L'étude des propriétés élastiques et mécaniques est un outil indispensable pour la vérification de la stabilité de tel matériau à telle structure, selon des critères bien définis [29].

III.4-1- Propriétés élastiques et critères de stabilité

Les propriétés élastiques donnent une information importante sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents, et le caractère anisotrope des liaisons, et aussi sur la stabilité structurale. Elles définissent les propriétés d'un matériau qui subit une contrainte, se déforme et puis revient à sa forme originale après la cessation de la contrainte [30].

Les matériaux, qui sont l'objet de notre étude dans ce mémoire, se cristallisent dans les deux phases, cubique et tétragonale. Pour ceux qui cristallisent dans la phase cubique, nous avons utilisé le modèle de Mehl [31-33] afin de déterminer les constantes élastiques C_{ij} .

Cependant, il existe un modèle de Mehl pour les phases tétragonales [31], par lequel nous allons déduire les constantes élastiques C_{ij} pour nos matériaux tétragonaux.

Pour un matériau qui se cristallise dans une structure cubique, le nombre de constantes élastiques se réduit par symétrie à trois constantes indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . En utilisant le modèle de Mehl, nous calculons le module $(C_{11} - C_{12})$ par le tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix}$$

L'application de cette déformation change l'énergie totale de sa valeur au repos (sans déformation) à:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V.\delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III-3})$$

Où $E(0)$ est l'énergie à l'état sans déformation et V est le volume de la cellule élémentaire à l'état d'équilibre.

Pour obtenir les valeurs de C_{11} et C_{12} , nous avons besoin d'une deuxième équation qui est donnée par le module d'incompressibilité pour un cristal cubique isotrope par:

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-4})$$

Pour la troisième constante élastique C_{44} , nous utilisons le tenseur de déformation monoclinique en volume conservé:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{après diagonalisation}} \vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix}$$

En remplaçant l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \cdot \delta^2 + O[\delta^4] \tag{III-5}$$

Les constantes élastiques C_{ij} d'un matériau cubique doivent satisfaire les critères de stabilité suivants [29]:

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

Pour un matériau qui se cristallise dans une structure tétragonale, il existe deux types de tétragonales selon les classes de symétries. Le tableau III.5 illustre ces deux types avec les différentes classes de symétrie possibles.

Type	Classe	N(SG)	système quadratique ou tétragonal							
II	4	75-80	$P4$	$P4_1$	$P4_2$	$P4_3$	$I4$	$I4_1$		
	4	81-82	$P4$	$I4$						
	$4/m$	83-88	$P4/m$	$P4_2/m$	$P4/n$	$P4_2/n$	$I4/m$	$I4_1/a$		
I	422	89-98	$P422$	$P42_12$	$P4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$	$P4_322$	$P4_32_12$
			$I422$	$I4_122$						
	$4mm$	99-110	$P4mm$	$P4bm$	$P4_2cm$	$P4_2nm$	$P4cc$	$P4nc$	$P4_2mc$	$P4_2bc$
			$I4mm$	$I4cm$	$I4_md$	$I4_cd$				
	$42m$	111-122	$P42m$	$P42c$	$P4_2_1m$	$P42_1c$	$P4m2$	$P4c2$	$P4b2$	$P4n2$
			$I4m2$	$I4c2$	$I42m$	$I42d$				
	$4/mmm$	123-142	$P4/mmm$	$P4/mmc$	$P4/nbm$	$P4/nnc$	$P4/mbm$	$P4/nnc$	$P4/nmm$	$P4/ncc$
$P4_2/nmc$			$P4_2/mcm$	$P4_2/nbc$	$P4_2/nmm$	$P4_2/mbc$	$P4_2/nmm$	$P4_2/nmc$	$P4_2/ncc$	
$I4/mmm$			$I4/mcm$	$I4_1/amd$	$I4_1/acd$					

Tableau III.5: Les différents types tétragonaux selon les classes de symétries.

Pour une structure tétragonale de type I, le nombre de constantes élastiques se réduit par symétrie à six constantes indépendantes $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ et C_{66} . Tandis que la structure tétragonale de type II présente par symétrie sept constantes indépendantes $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$ et $C_{16} = -C_{26}$.

Dans ce mémoire, les alliages Heusler tétragonaux se cristallisent dans la structure $D0_{22}$ avec le groupe d'espace $I4/mmm$ (SG 139), c'est-à-dire ils sont de type I.

En utilisant le modèle de Mehl, nous calculons le module $C_{11} + C_{12}$ à l'aide du tenseur de déformation tétragonal en volume conservé:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

L'application de cette déformation transforme l'énergie totale de sa valeur au repos en:

$$\frac{\Delta E}{V} = (C_{12} + C_{12}) \cdot \delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{III-6})$$

Où $E(0)$ est l'énergie à l'état sans déformation et V est le volume de la cellule élémentaire à l'état d'équilibre.

On calcul le module $C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$ (C_{ZZ}) à l'aide du tenseur de déformation tétragonal en volume conservé:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{pmatrix}$$

L'application de cette déformation change l'énergie totale de sa valeur au repos à:

$$\frac{\Delta E}{V} = (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}) \cdot \delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{III-7})$$

Le calcul du module C_{33} se fait par le tenseur de déformation tétragonal en volume conservé:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$$

L'application de cette déformation change l'énergie totale de sa valeur au repos en:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{33} \delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{III-8})$$

Pour le module $C_{11} - C_{12}$, on utilise le tenseur de déformation tétragonal en volume conservé:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1+\delta}{1-\delta}} - 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{1-\delta}{1+\delta}} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

L'application de cette déformation change l'énergie totale de sa valeur au repos à:

$$\frac{\Delta E}{V} = (C_{11} - C_{12}) \cdot \delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{III-9})$$

Le tenseur de déformation monoclinique en volume conservé donne la cinquième constante élastique C_{44} :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{\delta}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\delta}{2} \\ \frac{\delta}{2} & \frac{\delta}{2} & \frac{\delta^2}{4} \end{pmatrix} \xrightarrow[\text{diagonalisation}]{\text{après}} \vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2}{8} + \frac{\delta}{8} \sqrt{\delta^2 + 32} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\delta^2}{8} - \frac{\delta}{8} \sqrt{\delta^2 + 32} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

qui change l'énergie totale en:

$$\frac{\Delta E}{V} = C_{44} \delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{III-10})$$

Le calcul de la sixième constante élastique C_{66} , s'effectue à l'aide du tenseur de déformation monoclinique en volume conservé:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \sqrt{1 + \frac{\delta^2}{4}} - 1 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & \sqrt{1 + \frac{\delta^2}{4}} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Après la diagonalisation de ce tenseur, on obtient:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} + \sqrt{1 + \frac{\delta^2}{4}} - 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} + \sqrt{1 + \frac{\delta^2}{4}} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

qui change l'énergie totale en:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{66} \delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{III-11})$$

où V est le volume de la cellule élémentaire, donné par:

$$V = \frac{a_0^2 \cdot c_0}{2}$$

Les constantes élastiques C_{ij} d'un matériau tétragonal doivent satisfaire aux critères de stabilité suivants [29]:

$$C_{11} > 0$$

$$C_{33} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{66} > 0$$

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

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \text{ et } [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0.$$

III.4-1-1- Les alliages d'Heusler

III.4-1-1-1- Les alliages à base de Co

En utilisant le modèle de Mehl, à pression nulle nous avons obtenu les constantes élastiques des alliages Co_2XSn ($\text{X}=\text{Ti}, \text{V}$ et Cr) qui sont rassemblées dans le tableau III.6 pour les trois composés. Aussi, nous avons donné les valeurs des constantes élastiques du composé Co_2CrSn à la pression égale à 16.70 GPa, pour laquelle ce matériau passe à une transition dite *Nearly half metal (NHM) to half letal (HM)*.

Co_2XSn	P(GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Co_2TiSn	0	236.394	126.948	53.840
Co_2VSn	0	232.179	149.800	38.247
Co_2CrSn	0	228.555	145.882	41.778
	16.70	324.680	221.412	51.487

Tableau III.6: Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour Co_2XSn ($\text{X}=\text{Ti}, \text{V}$ et Sn), et à pression 16.7 GPa pour le composé Co_2CrSn .

Nos valeurs tirées du modèle de Mehl satisfont les critères de stabilité d'un matériau cubique.

III.4-1-1-2- Les alliages à base de Rh

Les résultats des calculs concernant les constantes élastiques des alliages Rh_2XGe ($X=Mn, Fe, Co, Ni$ et Cu), à pression nulle figurent dans le tableau III.7.

Rh_2XGe	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Rh_2MnGe	235.06	195.81	-	-	29.87	-
Rh_2FeGe	281.10	149.29	159.05	257.43	70.76	66.79
Rh_2CoGe	282.88	142.25	186.09	271.85	69.14	69.43
Rh_2NiGe	246.83	218.38	-	-	12.00	-
Rh_2CuGe	376.30	174.30	-	-	48.91	-

Tableau III.7: Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour Rh_2XGe ($X=Mn, Fe, Co, Ni$ et Cu).

Il est important de souligner qu'à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucunes valeurs expérimentales des modules d'élasticité pour ces alliages d'Heusler à base de rhodium. À cet effet, nous pouvons considérer que nos valeurs font office de la première prédiction. Dans le tableau III.7, la valeur de la constante C_{44} pour les composés Rh_2MnGe et Rh_2NiGe est très faible, cela peut être expliqué par la stabilité sensible de ces deux composés à l'état fondamental (pression nulle) dans la structure $L2_1$, qui peut être vérifiée dans la figure III.3.

Plusieurs études théoriques et expérimentaux confirment la structure $L2_1$ pour le matériau Rh_2MnGe sans indication de l'état de stabilité. Un travail expérimental récent réalisé par Adachi *et al.* [34] montre quelques indications sur une transition de phase en Rh_2MnGe sous une pression hydrostatique d'environ 0.6 GPa, mais la nouvelle structure issue de cette pression n'a pas été identifiée. Nos valeurs issues du modèle de Mehl satisfont les critères de stabilité des matériaux cubiques et tétragonaux.

III.4-1-1-3- Les alliages à base de Ru

Les résultats de calcul des constantes élastiques des composés Ru_2VZ ($Z=Al$ et Ga) et leurs alliages $Ru_2VAl_xGa_{(1-x)}$, correspond à une pression nulle sont résumés dans le tableau III.8.

$\text{Ru}_2\text{VAl}_x\text{Ga}_{(1-x)}$	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Ru_2VGa	388.01	168.10	107.95
$\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}$	395.17	158.99	117.15
$\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	438.59	191.28	123.25
$\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}$	409.68	150.64	128.96
Ru_2VAl	416.01	151.44	133.24

Tableau III.8: Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour les composés Heusler Ru_2VZ ($Z=\text{Al}$ et Ga) et leurs alliages $\text{Ru}_2\text{VAl}_x\text{Ga}_{(1-x)}$.

Nos valeurs issues du modèle de Mehl satisfont les critères de stabilité d'un matériau cubique.

III.4-1-2- Les alliages demi Heusler

Les résultats de calcul des constantes élastiques des composés demi-Heusler NiMnZ ($Z=\text{Sn}$ et Sb) et leurs alliages $\text{NiMnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$, sont cités dans le tableau III.9. Notons que ces résultats correspondent à une pression nulle.

$\text{NiMnSb}_{(1-x)}\text{Sn}_x$	C_{11}	C_{12}	C_{44}
NiMnSb	170.397	82.281	45.603
$\text{NiMnSb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$	170.740	86.743	38.542
$\text{NiMnSb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$	164.120	77.916	40.013
$\text{NiMnSb}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$	184.764	60.313	44.131
NiMnSn	149.067	69.777	39.424

Tableau III.9: Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour demi-Heusler NiMnZ ($Z=\text{Sn}$ et Sb) et leurs alliages $\text{NiMnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Nos valeurs issues du modèle de Mehl satisfont les critères de stabilité d'un matériau cubique.

III.4-2- Propriétés mécaniques

Les solides sont caractérisés par des formes définies, durables et stables. Les premières investigations réussies indiquent qu'ils pouvaient revenir à leur état initial après l'application de contraintes extérieures. C'est le domaine des déformations élastiques où les études ont été initiées par le pionnier Robert Hooke (1635–1703). Cependant, cette capacité de retour à l'état antérieur sans dommage résiduel est restreinte à des déformations dues à des contraintes limitées.

Au-delà de ce domaine s'étend le domaine des déformations irréversibles et de la rupture. Ainsi, le domaine des déformations plastiques, dans lequel les déformations sont assez importantes pour modifier suffisamment et de façon irréversible la structure interne du solide et empêcher un retour à l'état de départ.

Comme autre déformation irréversible, le fluage est une déformation lente sous une contrainte modérée mais continue, avec une accumulation progressive de dommages sur la microstructure. Un autre effet des déformations irréversible peut être le changement des caractéristiques physiques des matériaux. Par exemple, un matériau présentant à l'origine une certaine plasticité, peut devenir cassant et fragile après avoir été soumis à des cycles de déformation, soit l'écroutissage.

Avoir calculé les constantes élastiques, on peut déduire plusieurs grandeurs mécaniques tel que le module de cisaillement (shear modulus) G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le coefficient d'anisotropie A en utilisant les relations standard suivantes:

i)- pour un matériau cubique:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III-12})$$

$$\text{où } G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})$$

$$\text{et } G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12}))}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III-13})$$

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

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

ii)- pour un matériau tétragonal:

$$B_V = \frac{1}{9}(2.(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13})$$

$$B = B_R = \frac{(C_{11} + C_{12}).C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2.C_{33} - 4C_{13}}$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66})$$

$$G_R = 15 \cdot \left[\frac{2.[2.(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}]}{(C_{11} + C_{12}).C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right]^{-1}$$

Utilisons les résultats de B et G , la vitesse longitudinale, transversale et moyenne de propagation, et la température de Debye peuvent être calculées avec les relations suivantes [35-37]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ et } v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-16})$$

Où v_l et v_t sont les vitesses de son longitudinales et transversales, et ρ la densité.

$$\rho = \frac{M}{V}, \quad M = \frac{\sum M_i}{N_A}$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t} + \frac{1}{v_l} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III-17})$$

où v_m est la vitesse moyenne du son.

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III-18})$$

avec θ_D est la température de Debye, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et V_a le volume atomique.

La température de Debye est directement reliée aux constantes élastiques à travers la vitesse moyenne de propagation, et toute diminution de sa valeur mène à un abaissement de la température de Debye. À basse température, l'excitation vibrationnelle s'élève lentement à partir des vibrations acoustiques. Ainsi, θ_D détermine la fréquence des phonons à basse température [38]. Le rapport B/G détermine aussi le comportement de ductilité ou fragilité, par comparaison avec la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile et fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$).

III.4-2-1- Les alliages d'Heusler

III.4-2-1-1- Les alliages à base de Co

Le tableau III.10 regroupant les résultats des propriétés mécaniques des alliages Co_2XSn ($\text{X}=\text{Ti}, \text{V}$ et Cr), montre que coefficient d'anisotropie est autour de l'unité, confirmant le caractère isotrope de ces matériaux.

Co ₂ XSn	Co ₂ TiSn	Co ₂ VSn	Co ₂ CrSn
G (GPa)	54.192	39.398	41.601
E (GPa)	146.394	110.042	115.563
ν	0.351	0.397	0.389
A	0.984	0.929	1.011
ρ (g/cm ³)	8.336	8.727	8.896
v_l (m/s)	5317.267	5131.250	5072.616
v_t (m/s)	2549.697	2124.687	2162.481
v_m (m/s)	2866.931	2404.044	2444.261
θ_D (K)	352.674	299.217	305.795

Tableau III.10: Le module de cisaillement et de Young (en GPa), le coefficient de Poisson, le coefficient d'anisotropie, la densité (en g.cm⁻³), la vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (m.s⁻¹) et la température de Debye (en K) à pression nulle pour les alliages Co₂XSn (X=Ti, V et Sn).

III.4-2-1-2- Les alliages à base de Rh

Le tableau III.11 rassemble les résultats des valeurs définissant les propriétés mécaniques des alliages Rh₂XGe (X=Mn, Fe, Co, Ni et Cu).

Rh ₂ XGe	Rh ₂ MnGe	Rh ₂ FeGe	Rh ₂ CoGe	Rh ₂ NiGe	Rh ₂ CuGe
G (GPa)	25.24	64.69	61.16	12.85	49.74
E (GPa)	72.50	174.73	166.98	37.84	138.20
ν	0.43	0.35	0.36	0.47	0.39
A	1.52	1.07	0.98	0.84	0.96
ρ (g/cm ³)	10.08	10.05	10.42	10.64	10.71
v_l (m/s)	4704.82	5289.13	5255.66	4797.54	5063.23
v_t (m/s)	1582.42	2537.53	2422.50	1098.55	2154.76
v_m (m/s)	1800.08	2833.17	2729.23	1255.02	2435.69
θ_D (K)	223.75	353.93	341.67	158.26	306.34

Tableau III.11: Le module de cisaillement et de Young (en GPa), le coefficient de Poisson, le coefficient d'anisotropie, la densité (en g.cm⁻³), la vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (m.s⁻¹) et la température de Debye (en K) à pression nulle pour les alliages Rh₂XGe (X=Mn, Fe, Co, Ni et Cu).

Nous remarquons que le coefficient d'anisotropie des composés Rh₂MnGe et Rh₂NiGe dépasse l'unité, ceci peut être expliqué par la sensibilité de stabilité de ces matériaux dans la structures L2₁.

III.4-2-1-3- Les alliages à base de Ru

Le tableau III.12 présente les résultats des valeurs concernant les propriétés mécaniques des alliages Ru₂VZ (Z=Al et Ga) et leurs alliages Ru₂VAl_xGa_(1-x).

$\text{Ru}_2\text{VAl}_x\text{Ga}_{(1-x)}$	Ru_2VGa	$\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}$	$\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	$\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}$	Ru_2VAl
G (GPa)	108.75	117.52	123.41	129.18	132.86
E (GPa)	283.65	302.69	315.53	327.96	366.40
ν	0.30	0.29	0.28	0.27	0.27
A	0.98	0.99	1.00	1.00	1.01
ρ (g/cm ³)	9.77	9.50	9.19	8.89	8.55
v_l (m/s)	6289.04	6444.18	6610.46	6784.12	6980.92
v_t (m/s)	3336.39	3517.66	3663.44	3811.63	3941.44
v_m (m/s)	3728.65	3923.12	4080.97	4241.39	4384.07
θ_D (K)	463.62	489.26	508.78	529.22	546.75

Tableau III.12: Le module de cisaillement et de Young (en GPa), le coefficient de Poisson, le coefficient d'anisotropie, la densité (en g.cm⁻³), la vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (m.s⁻¹) et la température de Debye (en K) à pression nulle pour les composés Ru_2VZ (Z=Al et Ga) et leurs alliages $\text{Ru}_2\text{VAl}_x\text{Ga}_{(1-x)}$.

Nous déduisons que le coefficient d'anisotropie se trouve autour de la valeur 1, confirmant le caractère isotrope de ces matériaux.

III.4-2-2- Les alliages demi Heusler

Le tableau III.13 montre les résultats pour les grandeurs décrivant les propriétés mécaniques des composés demi-Heusler NiMnZ (Z=Sn et Sb) et leurs alliages $\text{NiMnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$.

$\text{NiMnSb}_{(1-x)}\text{Sn}_x$	NiMnSb	$\text{NiMnSb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$	$\text{NiMnSb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$	$\text{NiMnSb}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$	NiMnSn
G (GPa)	44.978	39.889	41.221	50.655	39.512
E (GPa)	118.961	107.240	109.549	130.344	104.263
ν	0.322	0.344	0.329	0.287	0.319
A	1.035	0.918	0.928	0.709	0.994
ρ (g/cm ³)	7.536	7.565	7.572	7.548	7.495
v_l (m/s)	4772.235	4711.460	4620.029	4736.515	4457.022
v_t (m/s)	2443.061	2296.262	2333.277	2590.557	2296.032
v_m (m/s)	2736.731	2579.719	2615.938	2888.733	2571.007
θ_D (K)	315.019	297.650	302.243	333.779	296.695

Tableau III.13: Le module de cisaillement et de Young (en GPa), le coefficient de Poisson, le coefficient d'anisotropie, la densité (en g.cm⁻³), la vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (m.s⁻¹) et la température de Debye (en K) à pression nulle pour les alliages demi-Heusler NiMnZ (Z=Sn et Sb) et leurs alliages $\text{NiMnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$.

III.5- Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau soient, l'énergie de gap et la distribution de charges.

Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément, en procédant à l'analyse des propriétés données par la structure de bande et la densité d'états.

III.5-1- La densité d'états (D.O.S)

Pour tenter d'élucider la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre orbitales et atomes.

III.5-1-1- Les alliages d'Heusler

III.5-1-1-1- Les alliages à base de Co

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des composés Co_2XSn ($X=\text{Ti}, \text{V}$ et Cr) sont calculées et tracées dans la figure III.8, en tenant compte du couplage spin-orbite et du calcul spin-polarisé.

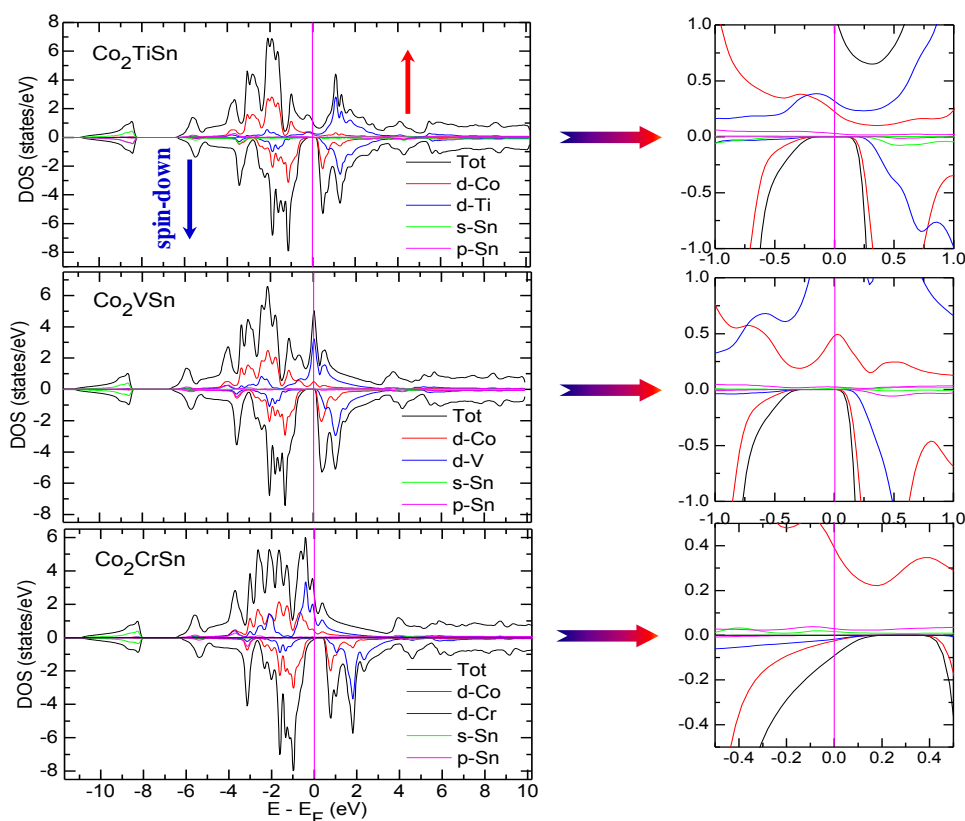


Figure III.8: Les densités d'états totales et partielles des composés Heusler Co_2XSn ($X=\text{Ti}, \text{V}$ et Cr).

Il est clair que les électrons majoritaires (spin-up) ont un caractère métallique, tandis que les électrons minoritaires (spin-down) ont un caractère semi-conducteur, avec un gap autour du niveau Fermi pour les composés Co_2TiSn et Co_2VSn .

Ce gap d'énergie dans le cas des électrons minoritaires indique une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi, qui veut dire un caractère demi-métallique à l'état d'équilibre. Nous remarquons pour le composé Co_2CrSn , deux directions du spin (spin-up et spin-down) ayant un caractère métallique.

Au-dessous du niveau de Fermi, les atomes Co ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales (DOS) due aux électrons $3d$ -Co dans les trois composés. Au contraire, la densité d'états partielle de l'atome X (Ti, V et Cr) se trouve principalement au-dessus du niveau de Fermi.

Quant à la contribution principale de l'atome Sn, due à la présence des électrons $5s$ -Sn, elle est au-dessous de la région -8 eV, pour les trois composés.

À partir de la densité d'états totales (DOS) et de la densité partielle des atomes Co et X (Ti, V et Cr), nous voyons la forte hybridation entre ces atomes.

III.5-1-1-2- Les alliages à base de Rh

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des composés Rh_2XGe (X=Mn, Fe, Co, Ni et Cu) sont calculées et tracées dans la figure III.9, en tenant compte du couplage spin-orbite et du calcul spin-polarisé.

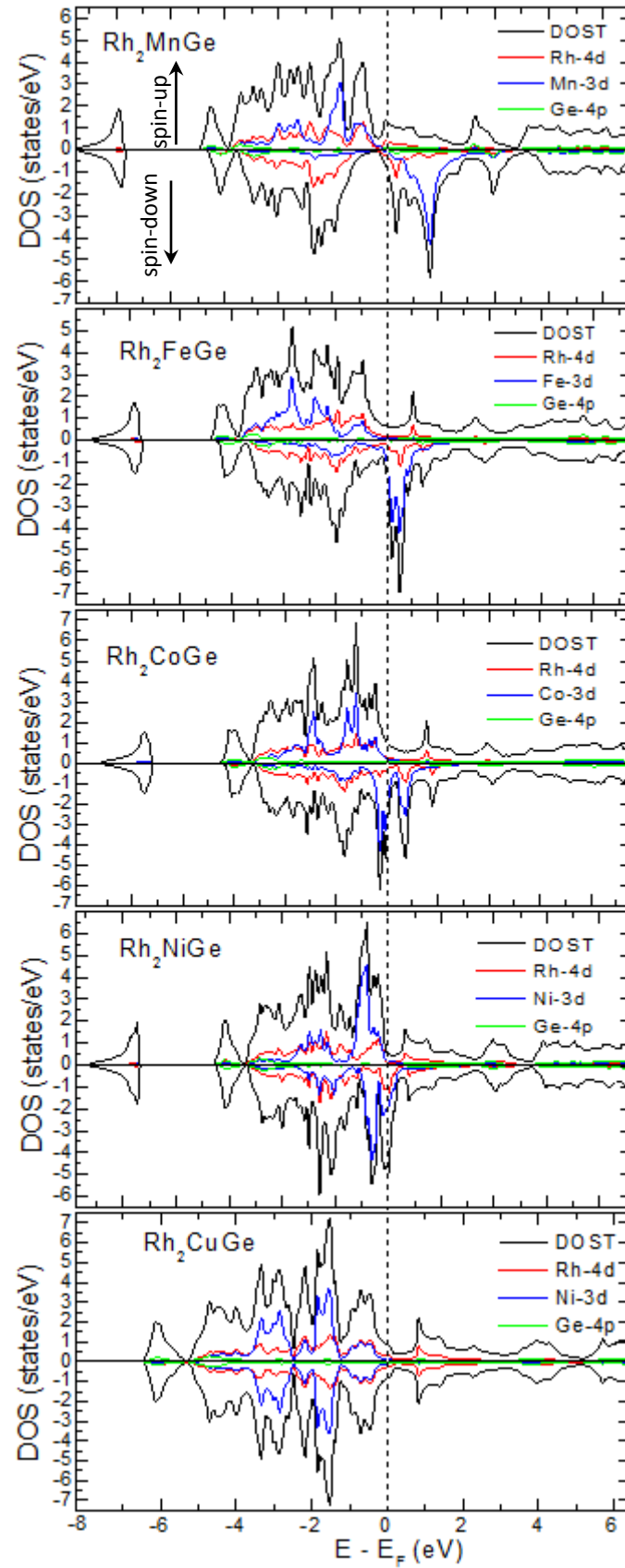


Figure III.9: Les densités d'états totales et partielles des composés Heusler Rh_2XGe ($\text{X}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Cu).

La figure III.9 montre que les densités d'états des électrons majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-down) présentent des intersections métalliques au niveau de Fermi pour les cinq composés, ce qui confirme leurs caractères métalliques. En ce qui concerne le composé Rh_2CuGe , nous remarquons que la structure de bande de spins majoritaires (spin-up) est identique à celle de spins minoritaires (spin-down), ce qui confirme le caractère paramagnétique de ce matériau. La contribution des différents atomes dans les densités d'états (DOS) est comme suit:

Pour le composé Rh_2MnGe , au-dessous du niveau de Fermi, les atomes Mn ont une contribution majoritaire dans la densité d'états totales (DOS) des spins majoritaires due aux électrons $3d\text{-Mn}$, tandis que les spins minoritaires sont dominés par la contribution des électrons $4d\text{-Rh}$, et au-dessus du niveau de Fermi c'est le cas contraire.

Au voisinage du niveau de Fermi, les contributions des atomes Rh et Mn sont presque identiques. Quant aux autres composés Rh_2FeGe , Rh_2CoGe , Rh_2NiGe et Rh_2CuGe , nous observons la même situation mais avec un décalage progressif de la contribution majoritaire de l'atome X (Fe, Co, Ni et Cu) dans le cas des spins minoritaires vers la région au-dessous du niveau de Fermi, ce qui conduit (dans le composé Rh_2CuGe) à la conclusion de l'existence d'une symétrie entre les densités d'états partielles des électrons $3d\text{-Cu}$ dans les deux cas de spins. En outre, nous remarquons que les densités d'états partielles des électrons $4d\text{-Rh}$ sont presque symétriques dans les deux cas de spins pour les cinq matériaux. Cette symétrie de densités d'états confirme le caractère paramagnétique du composé Rh_2CuGe . D'après les densités d'états, on peut calculer la

polarisation du spin de chaque composé par la formule:
$$P(\%) = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \times 100\%$$

Les valeurs de la polarisation électronique sont illustrées dans le tableau III.14 pour les cinq composés.

Matériaux	Rh_2MnGe	Rh_2FeGe	Rh_2CoGe	Rh_2NiGe	Rh_2CuGe
P (%)	24.26	44.23	55.17	81.63	0,00

Tableau III.14: La polarisation du spin au niveau de Fermi des composés Rh_2XGe (X=Mn, Fe, Co, Ni et Cu).

III.5-1-1-3- Les alliages à base de Ru

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des alliages parents Ru_2VGa et Ru_2VAl sont calculées et tracées dans les figures III.10-a et III.10-b, en tenant compte du couplage spin-orbite et du calcul spin-polarisé.

Les figures III.11-a, III.11-b et III.11-c présentent les densités d'états des alliages $\text{Ru}_2\text{VAl}_x\text{Ga}_{(1-x)}$ avec $x=0.25, 0.50$ et 0.75 sans spin-polarisé.

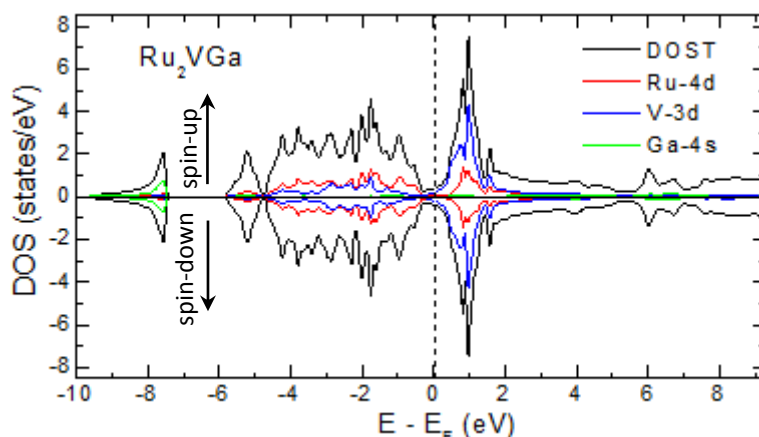


Figure III.10-a: La densité d'états totale et partielle du composé Heusler Ru_2VGa .

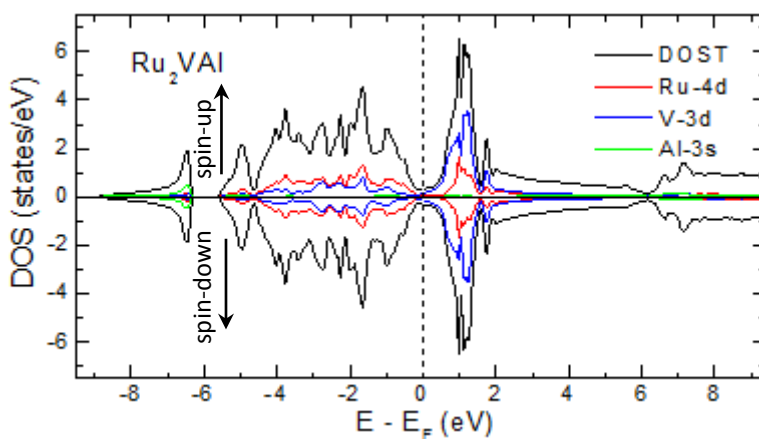


Figure III.10-b: La densité d'états totale et partielle du composé Heusler Ru_2VAl .

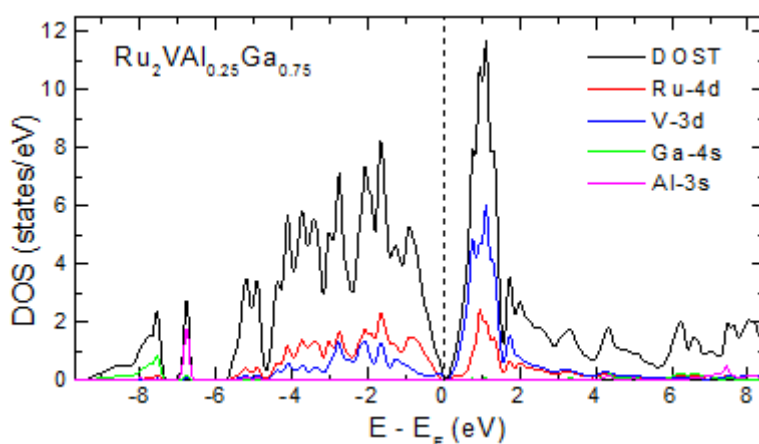


Figure III.11-a: La densité d'états totale et partielle du composé Heusler $\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}$.

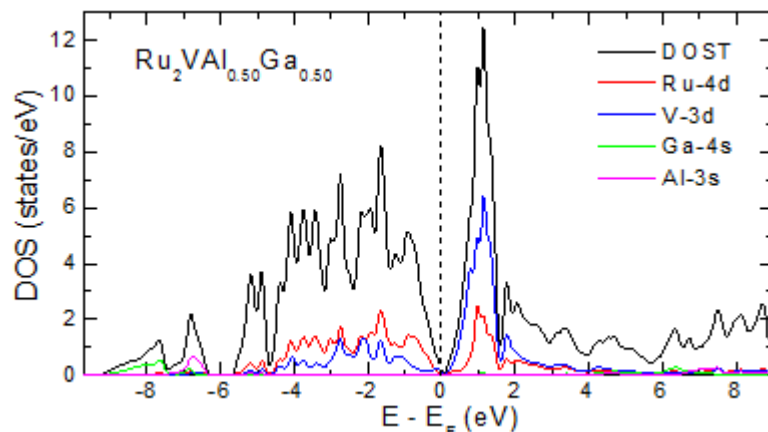


Figure III.11-b: La densité d'états totale et partielle du composé Heusler $\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}$.

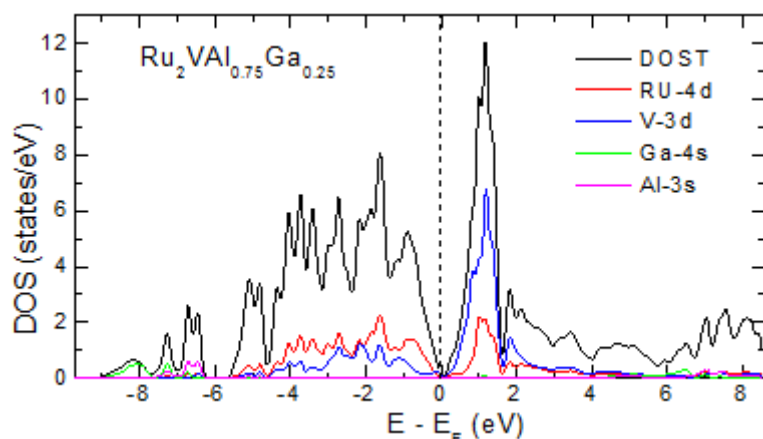


Figure III.11-c: La densité d'états totale et partielle du composé Heusler $\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}$.

D'après les figures III.10-a et III.10-b, les densités d'états des électrons majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-down) présentent des intersections métalliques au niveau de Fermi pour les deux composés parents Ru_2VGa et Ru_2VAl , ce qui confirme leurs caractères métalliques. En plus, elles sont identiques, ce qui confirme le caractère paramagnétique de ces deux composés.

Quant aux alliages $\text{Ru}_2\text{VAl}_x\text{Ga}_{(1-x)}$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75), nous remarquons d'après les figures III.11-a, III.11-b et III.11-c que leurs densités d'états présentent un caractère semi-métallique au niveau de Fermi.

III.5-1-2- Les alliages demi Heusler

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des alliages parents demi-Heusler NiMnSb et NiMnSn sont calculées et tracées dans les figures III.12-a et III.12-b, en tenant compte du couplage spin-orbite et du calcul spin-polarisé.

Les figures III.13-a, III.13-b et III.13-c présentent les densités d'états des alliages NiMnSb_{1-x}Sn_x avec x=0.25, 0.50 et 0.75.

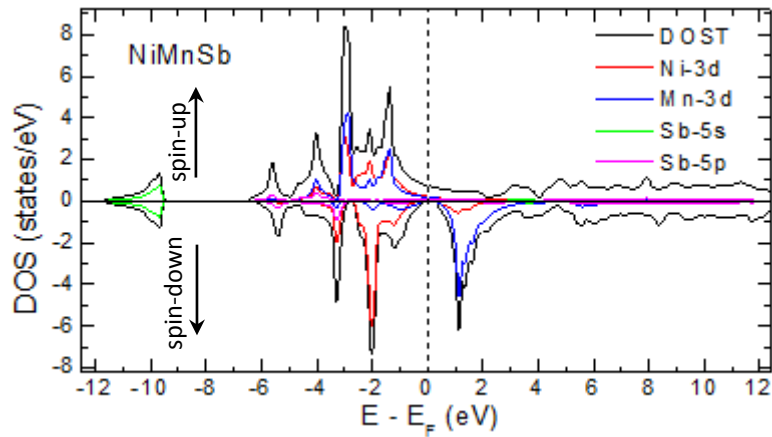


Figure III.12-a: La densité d'états totale et partielle du composé demi-Heusler NiMnSb.

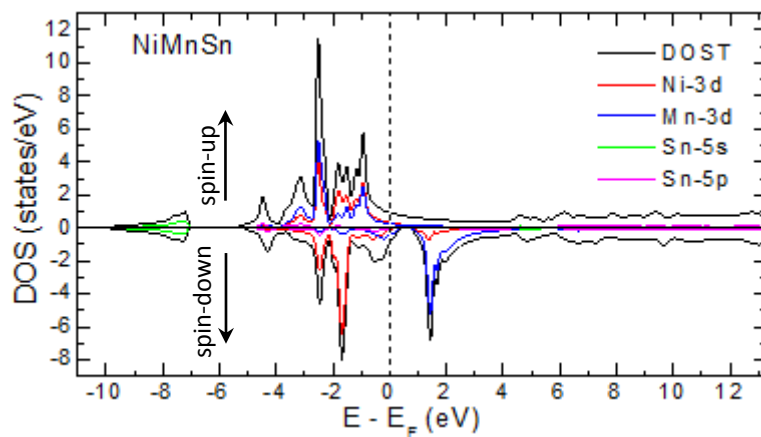


Figure III.12-b: La densité d'états totale et partielle du composé demi-Heusler NiMnSn.

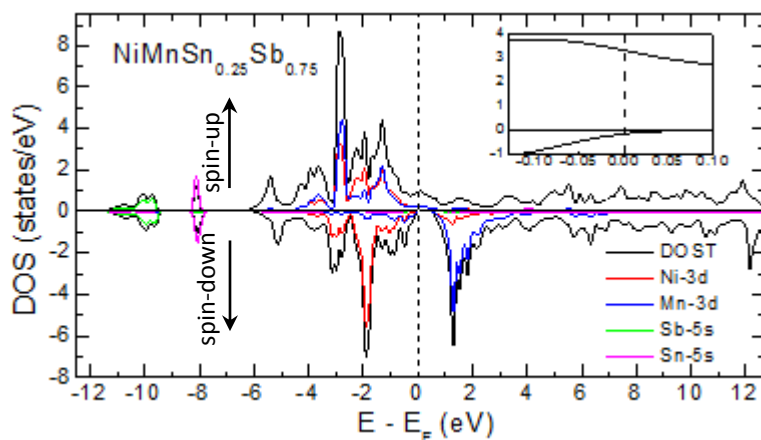


Figure III.13-a: La densité d'états totale et partielle de l'alliage NiMnSn_{0.25}Sb_{0.75}.

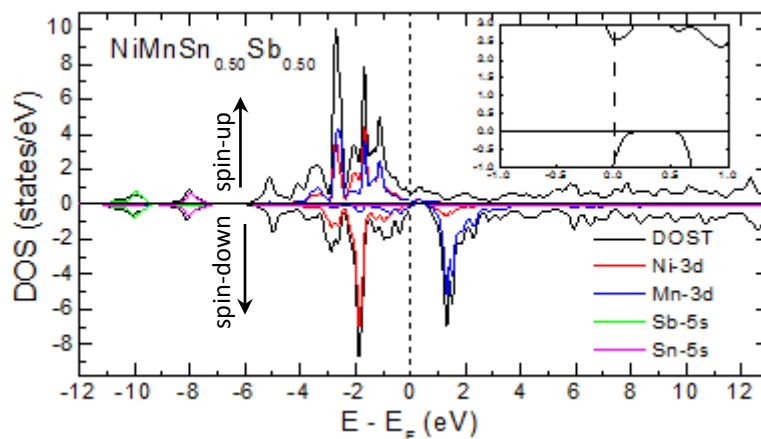


Figure III.13-b: La densité d'états totale et partielle de l'alliage $\text{NiMnSn}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$.

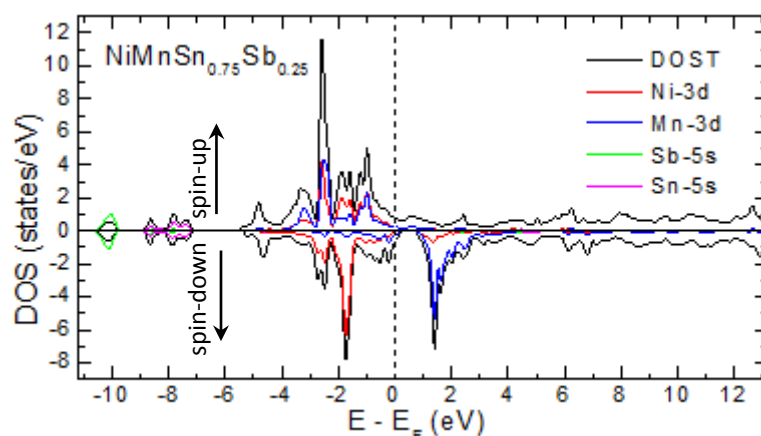


Figure III.13-c: La densité d'états totale et partielle de l'alliage $\text{NiMnSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$.

Pour les composés parents demi-Heusler NiMnSb et NiMnSn et même dans leurs alliages; il est évident que les électrons majoritaires (spin-up) ont un caractère métallique. Les électrons minoritaires (spin-down) ont eux aussi un caractère métallique, sauf pour le composé NiMnSb qui présente un caractère semi-conducteur, avec un gap autour du niveau Fermi. Ce gap d'énergie indique une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi, expliquant le caractère demi-métallique à l'état d'équilibre. Au-dessous du niveau de Fermi, les atomes Ni ont une contribution majeure dans la densité d'états totales (DOS) due aux électrons $3d$ -Ni. Au contraire, dans la région au-dessus de niveau de Fermi, ces atomes ont une faible contribution dans la densité d'états. Nous remarquons aussi, que la contribution majeure des atomes Mn est alternée entre électrons majoritaires (spin-up) et les électrons minoritaires (spin-down) dans les deux régions, au-dessous et au-dessus du niveau de Fermi. Cette contribution est due aux électrons $3d$ -Mn.

Les densités d'états partielles des atomes Sb et Sn sont principalement au-dessous de la région -7 eV, contributions dues essentiellement aux électrons $5s$ -Sb et $5s$ -Sn.

III.5-2- Structure de bandes

La relation de dispersion $E(\vec{k})$ présente une propriété très importante dans le cas des matériaux solides, grâce à elle on peut déterminer la nature du gap.

En utilisant la méthode FP-LAPW, nous avons calculé les structures des bandes électroniques ainsi que la densité d'état de nos composés suivant les directions de haute symétrie.

III.5-2-1- Les alliages d'Heusler

III.5-2-1-1- Les alliages à base de Co

Les structures de bandes des alliages Co_2XSn ($\text{X}=\text{Ti}$, V et Cr) sont illustrées dans les figures III.14-a, III.14-b et III.14-c, en tenant compte du couplage spin-orbite et du calcul spin-polarisé. Il est évident que les structures de bandes de spins majoritaires (spin-up) ont des intersections métalliques au niveau de Fermi pour les trois composés, ce qui indique un caractère métallique. Cependant, le gap d'énergie des structures de bandes de spins minoritaires (spin-down) au niveau de Fermi, est de 0.47 eV et 0.53 eV dans les composés Co_2TiSn et Co_2VSn respectivement; ce qui indique un caractère semi-conducteur. La largeur de ce gap indirect peut être calculée entre le sommet de la bande occupée (BV) au point Γ et le bas de la bande inoccupée (BC) au point X.

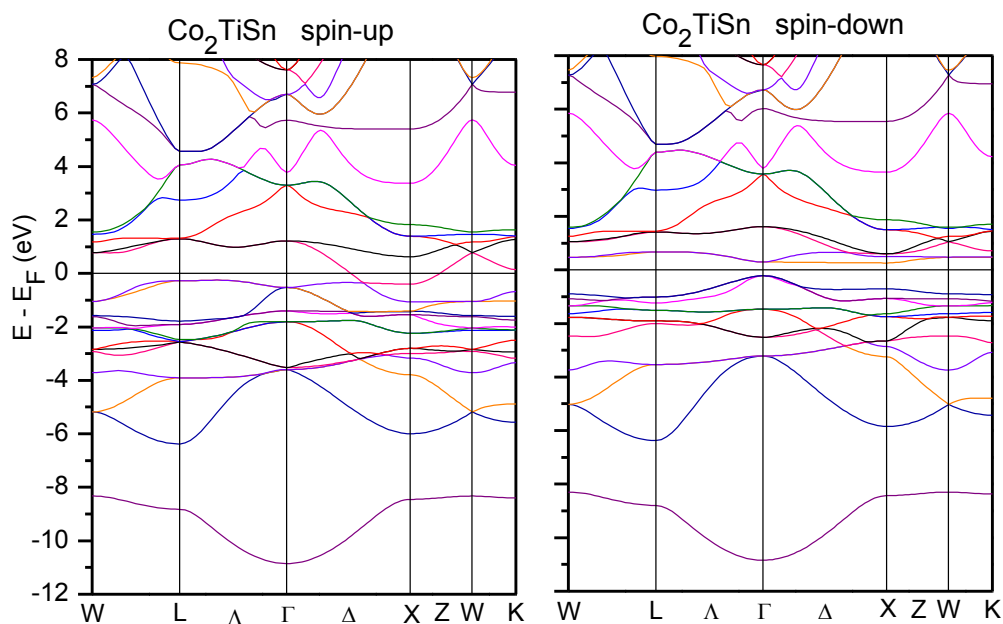


Figure III.14-a: La structure de bande de l'alliage Co_2TiSn .

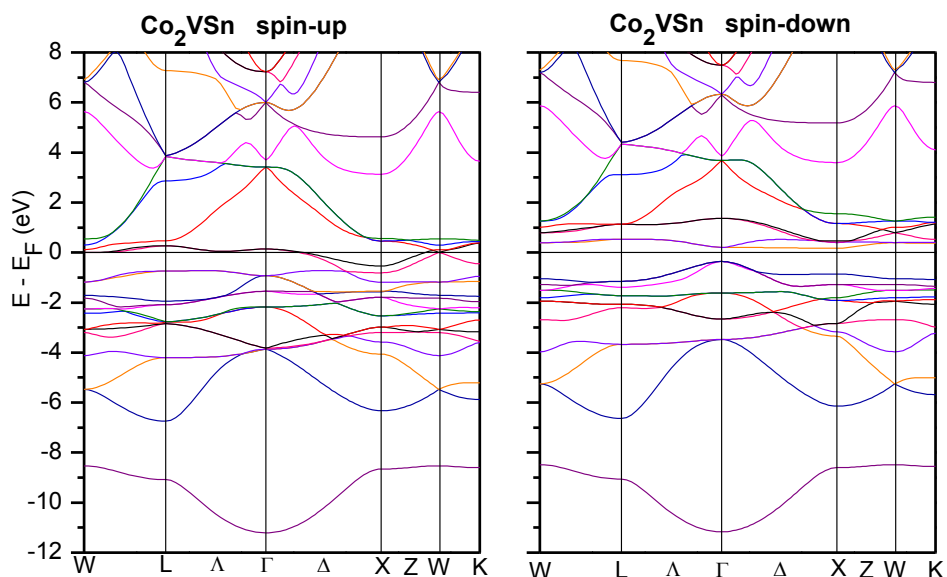


Figure III.14-b: La structure de bande de l'alliage Co_2VSn .

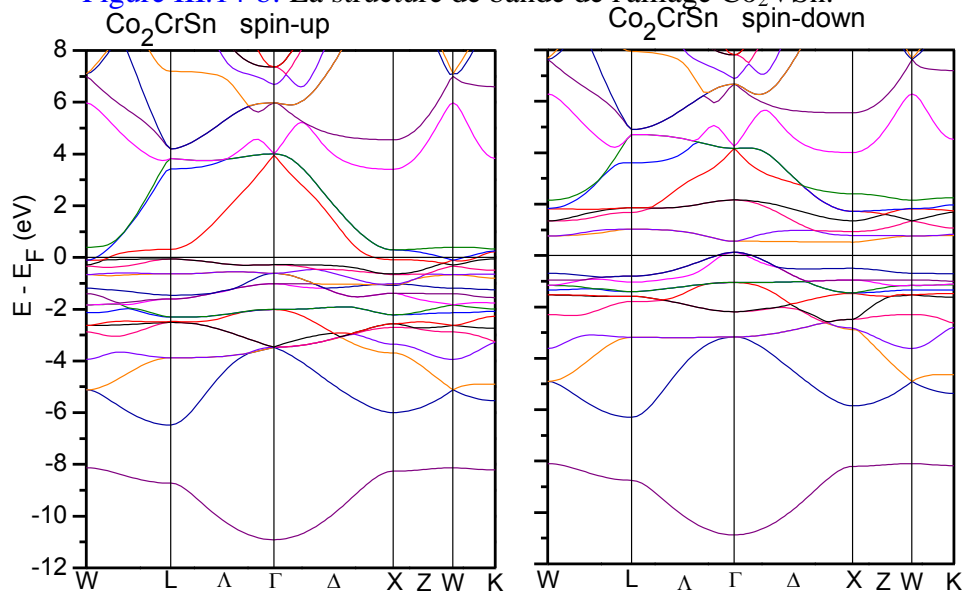


Figure III.14-c: La structure de bande de l'alliage Co_2CrSn .

Pour les composés Co_2TiSn et Co_2VSn , le niveau de Fermi est situé à 0.21 eV et 0.36 eV respectivement au-dessus du sommet de la bande de valence des spins minoritaires, cette valeur appelée "*spin-flip gap*" indique le minimum de l'énergie requise pour qu'un électron de spin minoritaire saute du sommet de la bande valence vers le niveau de Fermi au spin majoritaire. Si cette valeur ne s'annule pas, le composé est un demi-métal. Notons pour le composé Co_2TiCr , que les structures de bandes (spin-down) ont des intersections métalliques au niveau de Fermi.

Pour montrer la dépendance de l'état demi-métallique par rapport au paramètre de maille, des calculs ont été faits en considérant la variation du paramètre de maille entre 5.7 Å et 6.2 Å.

À partir de la figure III.15, il est évident que les composés Heusler Co_2TiSn et Co_2VSn ont un caractère demi-métallique au-dessus de 5.80 Å et 5.85 Å respectivement, ainsi la variation du paramètre de maille n'affecte pas le caractère demi-métallique.

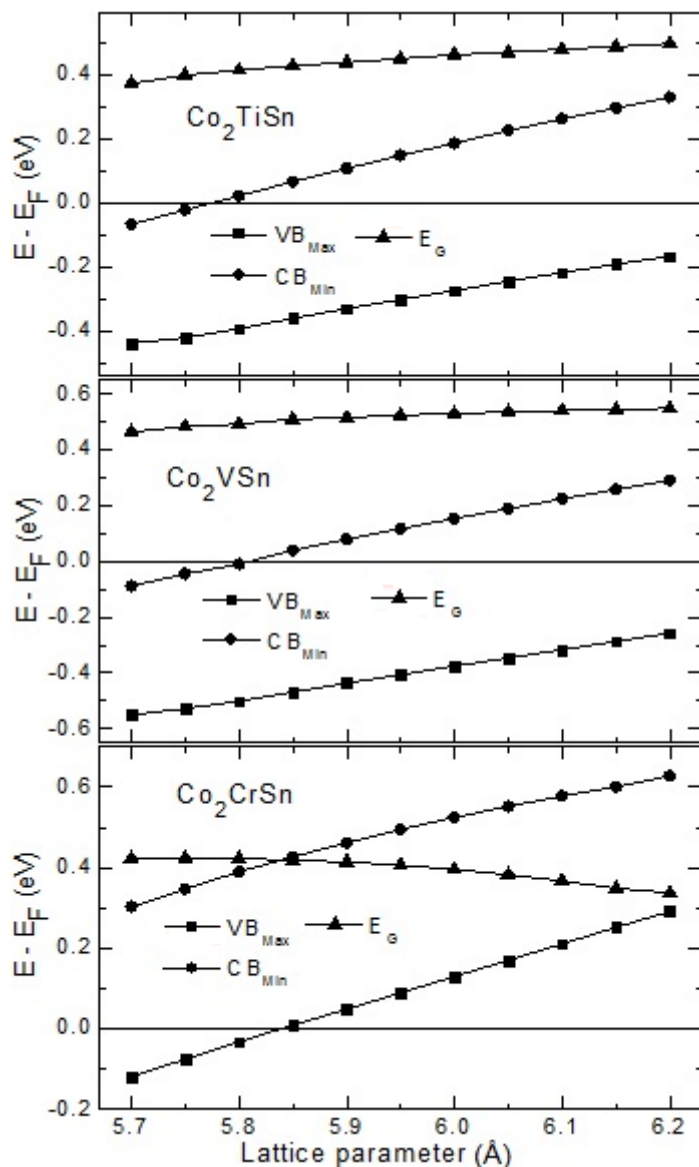


Figure III.15: Le sommet de la bande de valence VB_{Max} (carré), le minimum de la bande de conduction CB_{Min} (cercle), et l'énergie de gap E_g (triangle) en fonction du paramètre de maille (lattice parameter) pour les composés d'Heusler Co_2XSn ($X=\text{Ti}$, V et Cr).

III.5-2-1-2- Les alliages à base de Rh

Les structures de bandes des alliages Rh_2XGe ($X=\text{Mn}$, Fe , Co , Ni et Cu) sont illustrées dans les figures III.16 et III.17 en tenant compte du couplage spin-orbite et du calcul spin-polarisé.

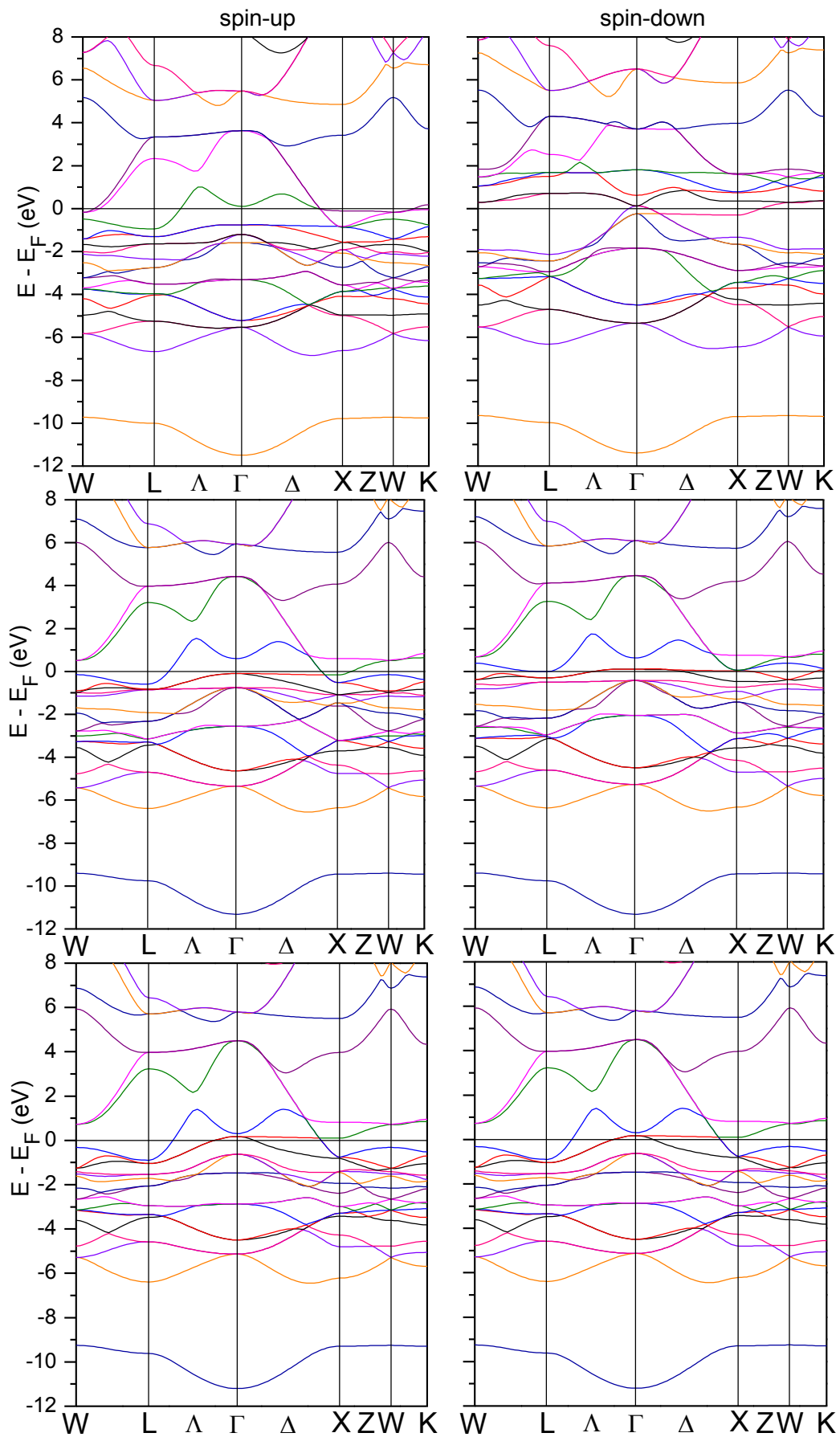


Figure III.16: Les structures de bande des alliages cubiques Rh_2MnGe , Rh_2NiGe et Rh_2CuGe respectivement.

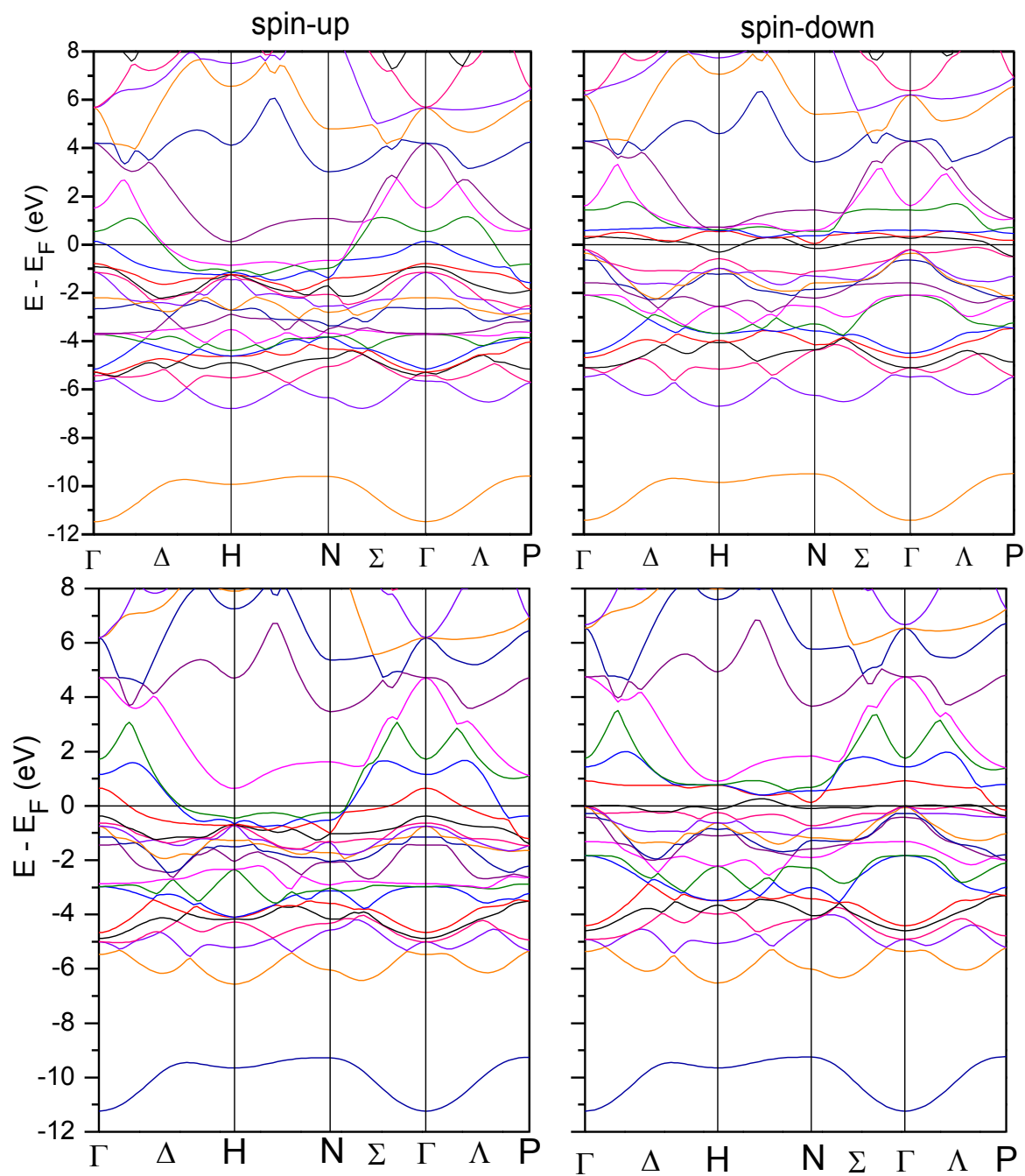


Figure III.17: Les structures de bande des alliages tétraogonaux Rh_2FeGe et Rh_2CoGe respectivement.

Nous observons que les structures de bandes de spins majoritaires (spin-up) et de spins minoritaires (spin-down) ont toutes deux, des intersections métalliques au niveau de Fermi, pour les cinq composés, ce qui indique un caractère métallique de ces composés. Aussi, la structure de bande de spins majoritaires (spin-up) du composé Rh_2CuGe est identique à celle de spins minoritaires (spin-down), ce qui confirme le caractère paramagnétique de ce matériau.

III.5-2-1-3- Les alliages à base de Ru

Les structures de bandes des alliages parents Ru_2VGa et Ru_2VAl sont illustrées dans la figure III.18 en tenant compte du couplage spin-orbite et du calcul spin-polarisé. Les figures III.19-a, III.19-b et III.19-c présentent les structures de bandes des alliages $\text{Ru}_2\text{VAl}_x\text{Ga}_{(1-x)}$ avec $x=0.25, 0.50$ et 0.75 sans spin-polarisé.

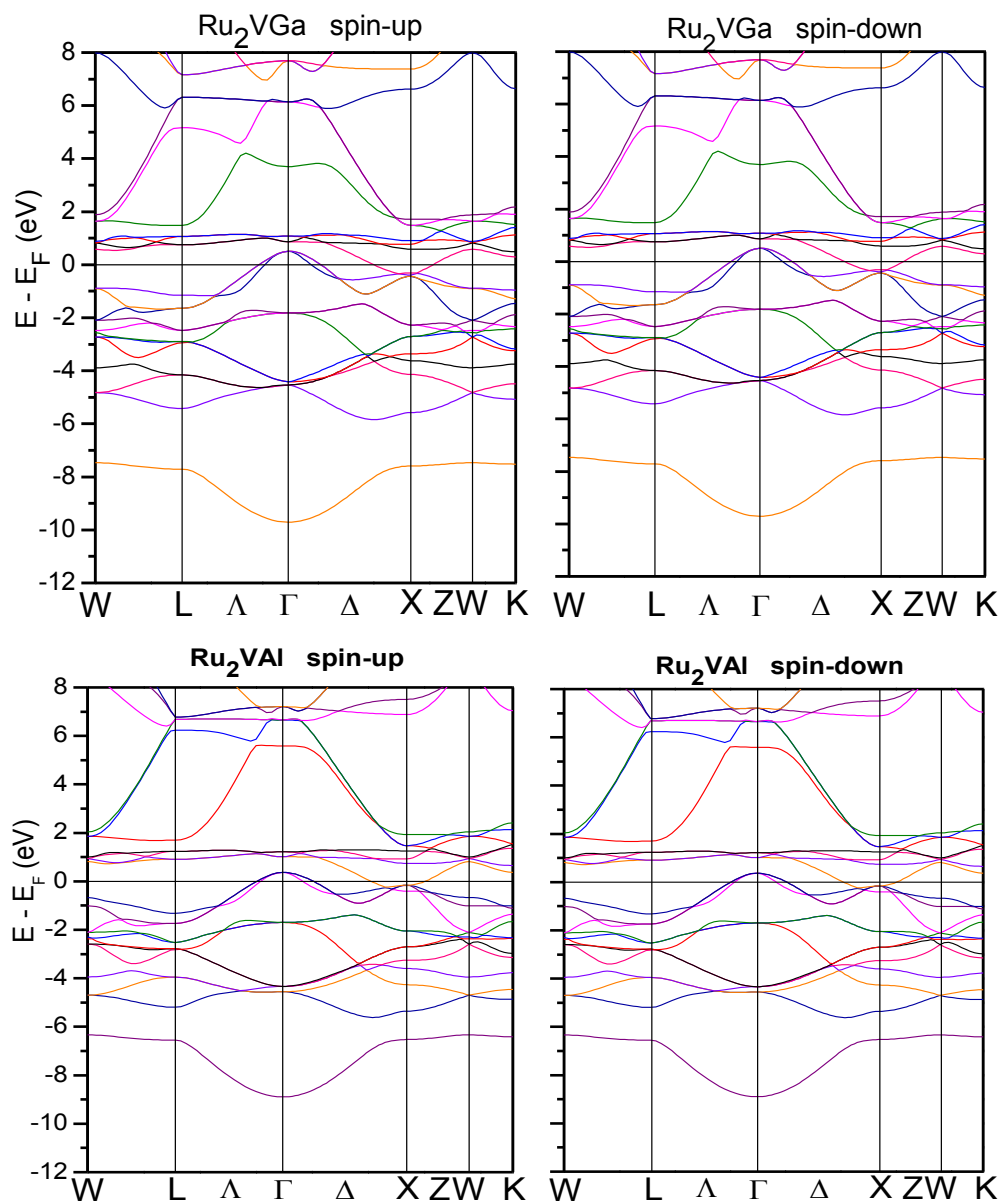


Figure III.18: Les structures de bande des alliages parents Ru_2VGa et Ru_2VAl respectivement.

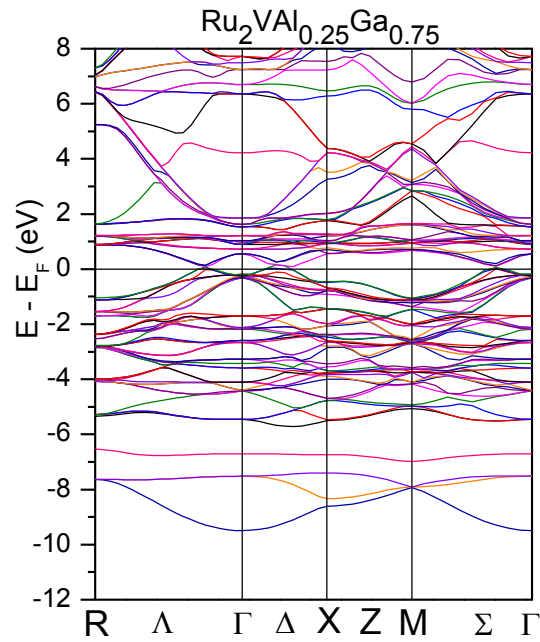


Figure III.19-a: Les structures de bande de l'alliage $\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}$.

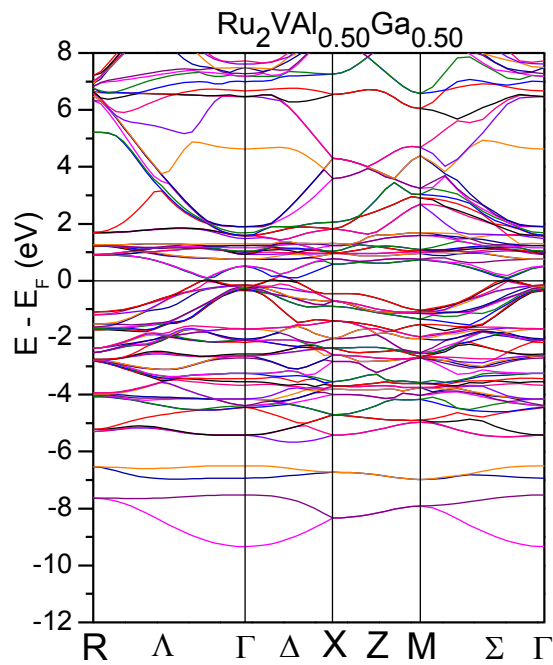


Figure III.19-b: Les structures de bande de l'alliage $\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$.

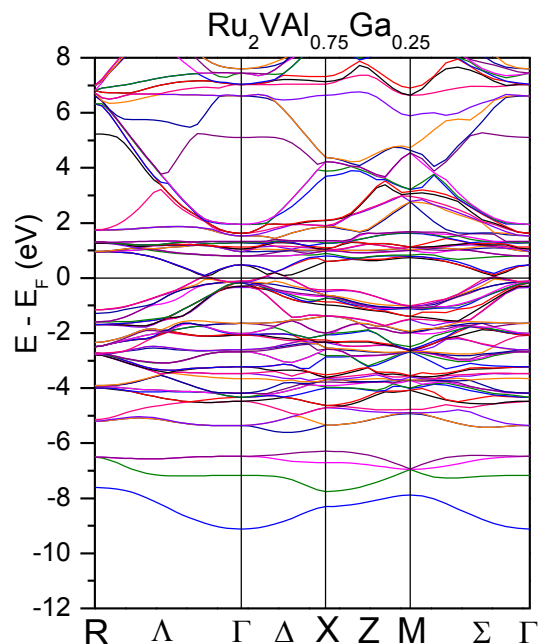


Figure III.19-c: Les structures de bande de l'alliage $\text{Ru}_2\text{VAl}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}$.

D'après la figure III.18, nous constatons que la structure de bande de spins majoritaires (spin-up) des alliages parents Ru_2VGa et Ru_2VAl est identique à celle de spins minoritaires (spin-down), ce qui confirme le caractère paramagnétique de ces matériaux. Quant aux alliages $\text{Ru}_2\text{VAl}_x\text{Ga}_{(1-x)}$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75), les structures de bandes sans spin-polarisé sont établies dans les figures III.19-a, III.19-b et III.19-c. Les structures de bandes présentent des intersections métalliques au niveau de Fermi pour toutes les concentrations étudiées, ce qui indique un caractère métallique.

III.5-2-2- Les alliages demi Heusler

Les structures de bandes des alliages parents demi-Heusler NiMnSb et NiMnSn sont illustrées dans la figure III.20 en tenant compte du couplage spin-orbite et du calcul spin-polarisé. Les figures III.21-a, III.21-b et III.21-c présentent les structures de bandes des alliages $\text{NiMnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ avec $x=0.25, 0.50$ et 0.75 .

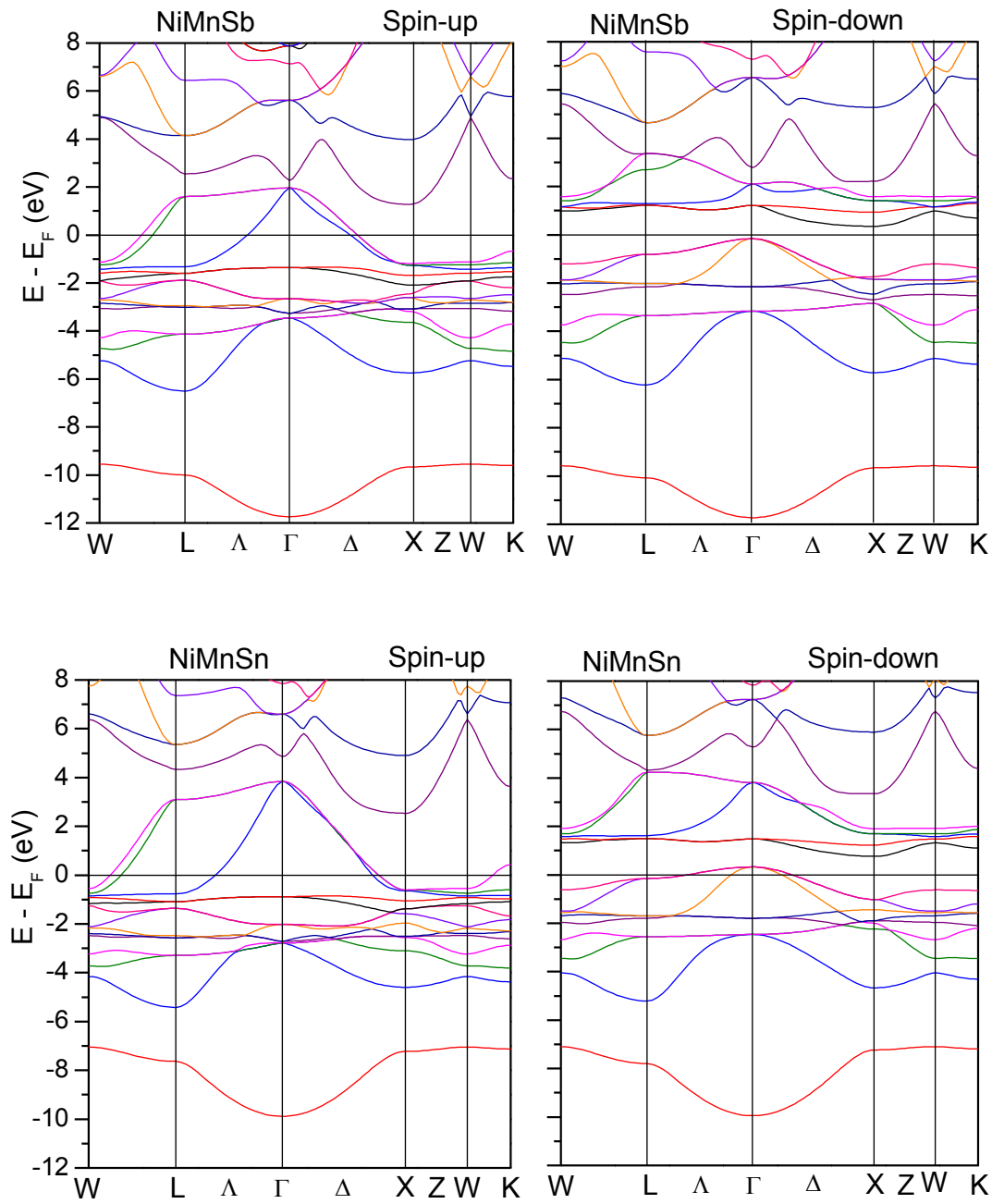


Figure III.20: Les structures de bande des alliages parents NiMnSb et NiMnSn respectivement.

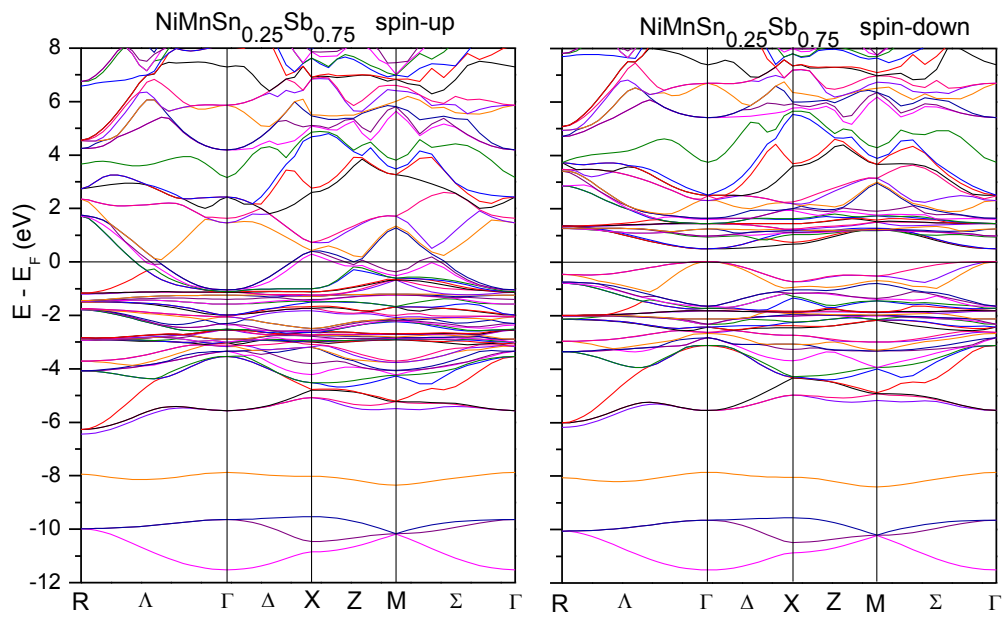


Figure III.21-a: Les structures de bande de l'alliage $\text{NiMnSn}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$.

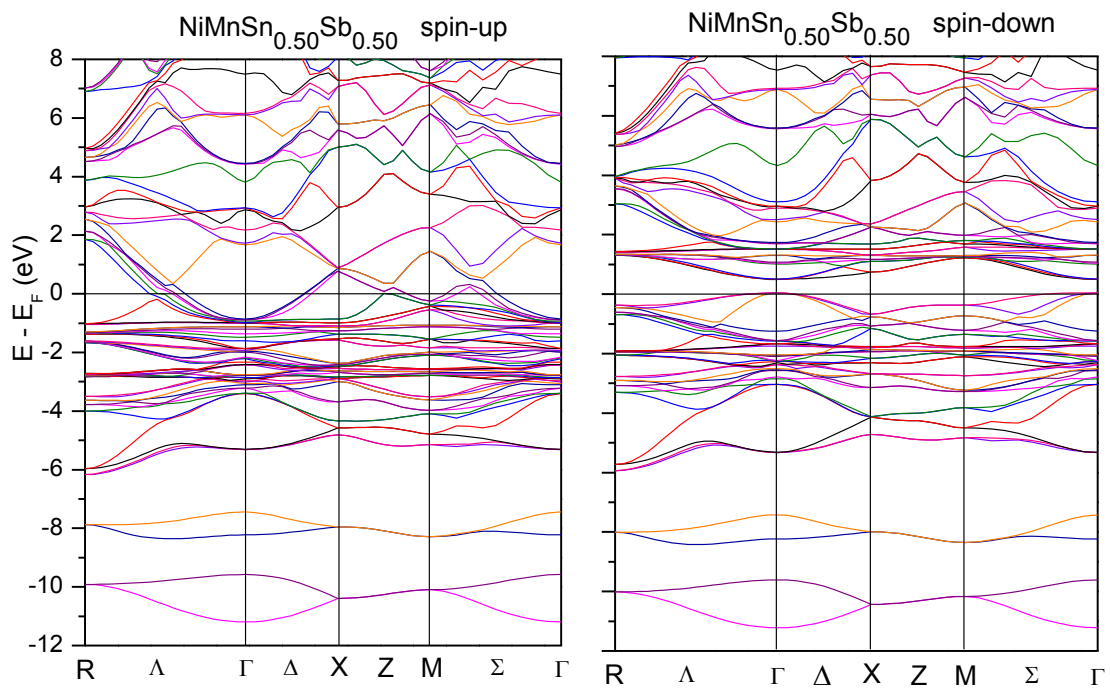


Figure III.21-b: Les structures de bande de l'alliage $\text{NiMnSn}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$.

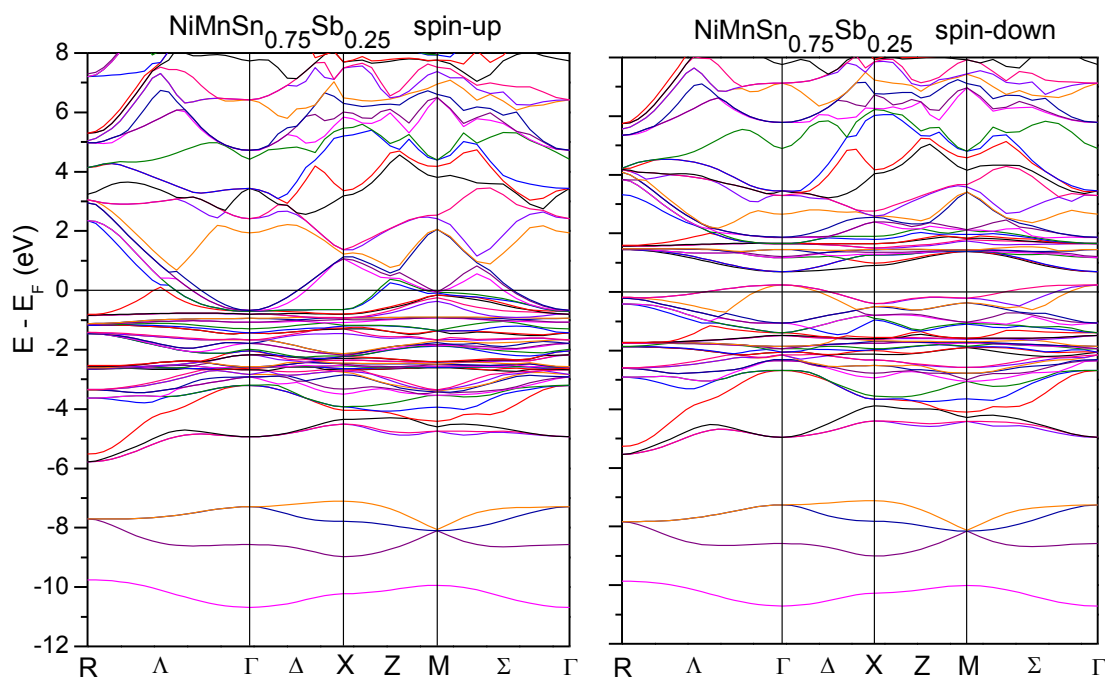


Figure III.21-c: Les structures de bande de l'alliage $\text{NiMnSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$.

La structure de bande de spins majoritaires (spin-up) dans le composé NiMnSb présente des intersections métalliques au niveau de Fermi, ce qui indique un caractère métallique, tandis que celle de spins minoritaires (spin-down) présente un gap d'énergie de 0.51 eV au niveau de Fermi, ce qui indique un caractère semi-conducteur. La largeur de ce gap indirect peut être calculée entre le sommet de la bande occupée (BV) au point Γ et le bas de la bande inoccupée (BC) au point X. Le niveau de Fermi E_F est situé à 0.16 eV au-dessus du sommet de la bande de valence des spins minoritaires. Ce qui indique et confirme le caractère demi-métallique du composé.

Par contre, le composé NiMnSn présente des intersections métalliques au niveau de Fermi dans les deux cas du spin, ce qui indique un caractère métallique du matériau.

Quant aux alliages $\text{NiMnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75), les structures de bandes dans les figures III.21-a, III.21-b et III.21-c, présentent des intersections métalliques au niveau de Fermi pour toutes les concentrations étudiées et pour les deux cas du spin, ce qui indique un caractère métallique de ces alliages (aux limites de nos moyens de calcul). D'après la figure III.21-a, nous pouvons déduire que ces alliages aux faibles concentrations peuvent être des demi-métaux.

III.6- Propriétés magnétiques

Le moment magnétique est calculé par la différence du nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires par le nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires.

III.6-1- Les alliages d'Heusler:

III.5-1-1- Les alliages à base de Co

Le tableau III.15 regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le moment magnétique total et local en (μ_B) à l'équilibre pour les composés Co_2TiSn , Co_2VSn et Co_2CrSn . En plus des résultats expérimentaux, nous citons aussi des résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques.

Co_2XSn	M_{Tot}	M_{Co}	M_{X}	M_{Sn}
Co_2TiSn	2.00 ^a	1.07	-0.04	0.01
	2.00 ^b			
	2.03 ^c			
Co_2VSn	3.00 ^a	1.07	0.83	-0.01
	3.00 ^d			
	2.99 ^e			
Co_2CrSn	4.01 ^a	0.89	2.19	-0.04
	4.02 ^e			

^a Ce travail. ^b FP-LAPW Ref. [39] ^c Expt. Ref. [19] ^d FP-LAPW Ref. [20] ^e Ref. [13]

Tableau III.15: Le moment magnétique total et local en (μ_B) des composés Co_2XSn (X=Ti, V et Cr).

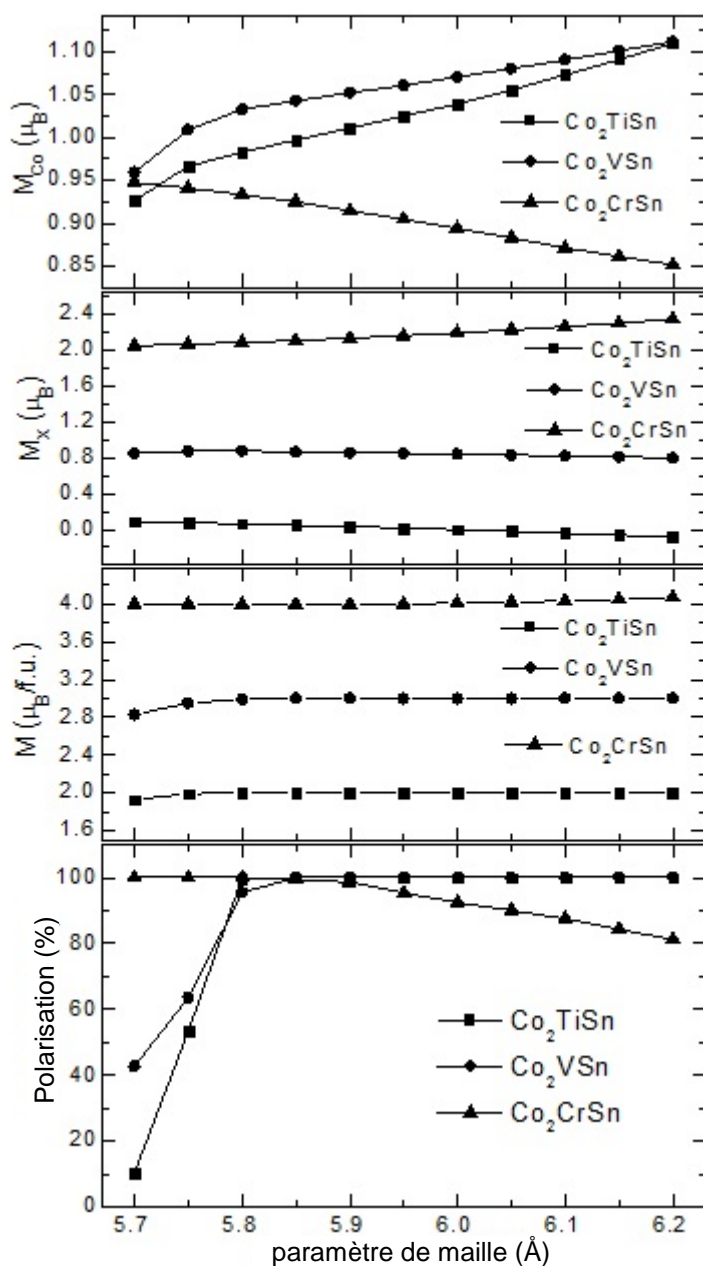


Figure III.22: Le moment magnétique total, le moment magnétique des atomes Co et X et la polarisation du spin en fonction du paramètre de maille à l'équilibre des composés Heusler Co_2XSn ($X=Ti, V$ et Cr).

Evidemment, le moment magnétique des composés Co_2TiSn et Co_2VSn est un nombre entier qui satisfait la règle de Slater-Pauling [40, 41] pour les deux composés:

$$m = N_v - 24 \quad \begin{cases} 2 = 26 - 24 \\ 3 = 27 - 24 \end{cases}$$

$N_v=26$ pour le composé Co_2TiSn ($Co: 3d^74s^2$; $Ti: 3d^24s^2$; $Sn: 5s^25p^2$)

$N_v=27$ pour le composé Co_2VSn ($Co: 3d^74s^2$; $V: 3d^34s^2$; $Sn: 5s^25p^2$)

Ce qui confirme le caractère demi-métallique de ces deux composés. Nous remarquons que le moment magnétique total dans ces composés est dû principalement à l'atome de cobalt Co.

Pour le composé Co_2CrSn , le moment magnétique est égal à $4.01 \mu_B$, valeur ne satisfaisant pas la règle de Slater-Pauling, et qui lui confère un caractère métallique. Sous l'action d'une certaine pression hydrostatique (environ 16.70 GPa), cette valeur du moment magnétique devient un nombre entier ($4.00 \mu_B$), et le matériau passe à un état demi-métallique; ce type de matériaux est classé dans la littérature sous "Nearly Half Metal (NHM)" [42]. Nous trouvons aussi que le moment magnétique total de ce composé est dû principalement à l'atome de chrome Cr, contrairement au cas précédent.

La figure III.22 présente l'effet de la pression sur le moment magnétique et sur la polarisation, pour lesquels nous remarquons l'existence d'un accord entre la variation du moment magnétique (les propriétés magnétiques) et celle de la polarisation du spin (propriétés électroniques). Nous relevons aussi que deux (Co_2TiSn et Co_2VSn) parmi ces trois composés, perdent leur caractère demi-métallique sous l'effet de la pression, tandis que le troisième (Co_2CrSn) passe à ce caractère sous le même effet.

III.6-1-2- Les alliages à base de Rh

Le tableau III.16 regroupe les valeurs obtenues pour le moment magnétique total en (μ_B) à l'équilibre pour les composés Rh_2XGe ($\text{X}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Cu). En plus des résultats expérimentaux, nous citons aussi des résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques.

Rh_2XGe	Rh_2MnGe	Rh_2FeGe	Rh_2CoGe	Rh_2NiGe	Rh_2CuGe
M(μ_B)	4.73 ^a 4.70 ^b 4.36 ^c	3.83 ^a	2.22 ^a	1.02 ^a 1.02 ^b	0.00 ^a 0.00 ^b
P (%)	24.26	44.23	55.17	81.63	0.00

^a Ce travail. ^b FP-LAPW Ref. [13]. ^c Expt. Ref. [43]

Tableau III.16: Le moment magnétique total en (μ_B) des composés Rh_2XGe ($\text{X}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Cu).

Aucun matériau parmi nos composés ne possède un moment magnétique entier, ce qui confirme le caractère métallique de ces composés.

Notons que le moment magnétique de ces composés décroît, tandis que la polarisation augmente en fonction du nombre atomique de l'atome X, à l'exception du composé Rh_2CuGe .

III.6-2- Les alliages demi Heusler

Le tableau III.18 regroupe les résultats ainsi que les valeurs obtenues pour le moment magnétique total en (μ_B) à l'équilibre pour les composés Heusler NiMnSb, NiMnSn et leurs alliages $\text{NiMnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$.

$\text{NiMnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$	NiMnSb	$\text{NiMnSb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$	$\text{NiMnSb}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}$	$\text{NiMnSb}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$	NiMnSn
M (μ_B)	4.00 ^a	3.74 ^a	3.55 ^a	3.49 ^a	3.34 ^a
	4.00 ^b	-	-	-	3.37 ^b
	4.03 ^c				2.00±0.30 ^c

^a Ce travail. ^b FP-LAPW Ref. [28]. ^c Expt. Ref. [28].

Tableau III.17: Le moment magnétique total en (μ_B) des composés NiMnX (X=Sb et Sn) et leurs alliages.

Il apparaît que le moment magnétique décroît en fonction de la concentration x et nous remarquons aussi que le moment magnétique du composé NiMnSb est un entier ce qui confirme le caractère demi-métallique.

III.7- Propriétés thermodynamiques

Les phonons sont en mécanique quantique, l'équivalent d'une catégorie particulière de mouvement vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique.

Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes sont d'une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences

différentes (ν) : ils peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau, où chaque atome le formant peut être vu comme un oscillateur harmonique. Ainsi, l'énergie du cristal, sous l'approximation harmonique sera sous la forme:

$$E = E_0 + \sum_{j=1}^{3N} h\nu_j \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{III-19})$$

où E_0 dépend du volume et du nombre d'atomes dans le cristal, j étant l'étiquette des différents modes normaux de vibration, et ν_j est un nombre quantique vibrationnel associé au mode j ($j = 0, 1, 2, \dots$). On applique le groupe canonique, tout en sous-estimant d'une façon appréciable la contribution des micro-états du groupe correspondant à l'état fondamental.

$$Q(N, V, T) = e^{-E_0(N, V)/k_B T} \prod_{j=1}^{3N} q_{vib, j} \quad (\text{III-20})$$

$$\text{avec: } q_{vib, j} = \left(e^{-h\nu_j/2k_B T} \right) / \left(1 - e^{-h\nu_j/k_B T} \right)$$

$q_{vib, j}$ est la fonction de partition de la vibration associée à un oscillateur harmonique [44].

Quand N tend vers l'infini, la distribution de fréquence est essentiellement continue, introduisant la fonction de la densité d'état $g(\nu)d\nu$, avec un nombre de modes normaux de fréquences comprises entre ν et $\nu + d\nu$. À partir de là, après un long calcul, la fonction de Helmholtz est obtenue :

$$\begin{aligned} A(N, V, T) &= -k_B T \ln Q(N, V, T) \\ &= E_0(N, V) + \int_0^{\infty} \left\{ \frac{1}{2} h\nu + k_B T \ln(e^{-h\nu/k_B T}) \right\} g(\nu) d\nu \end{aligned} \quad (\text{III-21})$$

Ainsi

$$A_{vib} = \int_0^{\infty} \left\{ \frac{1}{2} h\nu + k_B T \ln(e^{-h\nu/k_B T}) \right\} g(\nu) d\nu \quad (\text{III-22})$$

Pour le reste des propriétés thermodynamiques, nous pouvons utiliser les relations canoniques connues. Dans ce cas, l'énergie interne U , la pression P et l'entropie S sont données par les relation suivantes:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (\text{III-23})$$

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad (\text{III-24})$$

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k_B \ln Q. \quad (\text{III-25})$$

Il est bien établi que toutes les grandeurs thermodynamiques d'un cristal peuvent être obtenues à partir de la densité d'états vibrationnels, $g(\nu)$. Il est nécessaire de retrancher la densité d'état à une fréquence donnée ν_D , soit la fréquence de coupure de *Debye* ; puisque le modèle de Debye associe les ondes avec des modes de vibration élastique du cristal. Ce choix est raisonnable pour étudier tous les modes possibles de vibration du cristal; ainsi, la température de Debye est calculée comme suit :

$$\Theta_D = \frac{h \nu_D}{k_B} = \frac{h \bar{c}}{k_B} \left(\frac{3n_r}{4\pi V_r} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III-26})$$

V_r étant le volume moléculaire, n_r le numéro d'atome par formule moléculaire et \bar{c} la moyenne de la vitesse de propagation du son dans le cristal. De manière plus simple, l'expression de l'énergie interne de vibration peut être exprimée dans le modèle de Debye par:

$$U_{vib} = \int_0^{\nu_D} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \right\} h \nu \frac{12\pi V}{\bar{c}^3} \nu^2 d\nu \quad (\text{III-27})$$

Après un calcul détaillé [45], on peut écrire la capacité calorifique \bar{C}_v à pression constante en fonction de Θ_D comme:

$$\bar{C}_v = 3n_r R \left(4D(\Theta_D/T) - \frac{3\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right) \quad (\text{III-28})$$

III.7-1- Les alliages d'Heusler

III.7-1-1- Les alliages à base de Co

Pour examiner l'effet de la température des alliages d'Heusler Co_2XS_n ($X=Ti, V$ et Cr) sur le caractère demi-métallique, nous avons utilisé le code Gibbs2 [46]. Les propriétés thermodynamiques des alliages Co_2XS_n ($X=Ti, V$ and Cr) sont obtenues pour une gamme de température allant de 0K à 1200K. La figure III.23 montre la variation du module d'incompressibilité B (GPa), la chaleur spécifique C_v ($J.mole^{-1}.K^{-1}$), le coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5}.K^{-1}$) et le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température des composés Heusler Co_2XS_n ($X=Ti, V$ and Cr).

Le paramètre de Grüneisen γ est relié aux paramètres précédents par la relation [47]:

$$\gamma = \frac{\alpha.B.V}{C_v} \tag{III-29}$$

Où α et le coefficient de dilatation thermique, B et module d'incompressibilité isothermique, V le volume molaire et C_v est la chaleur spécifique.

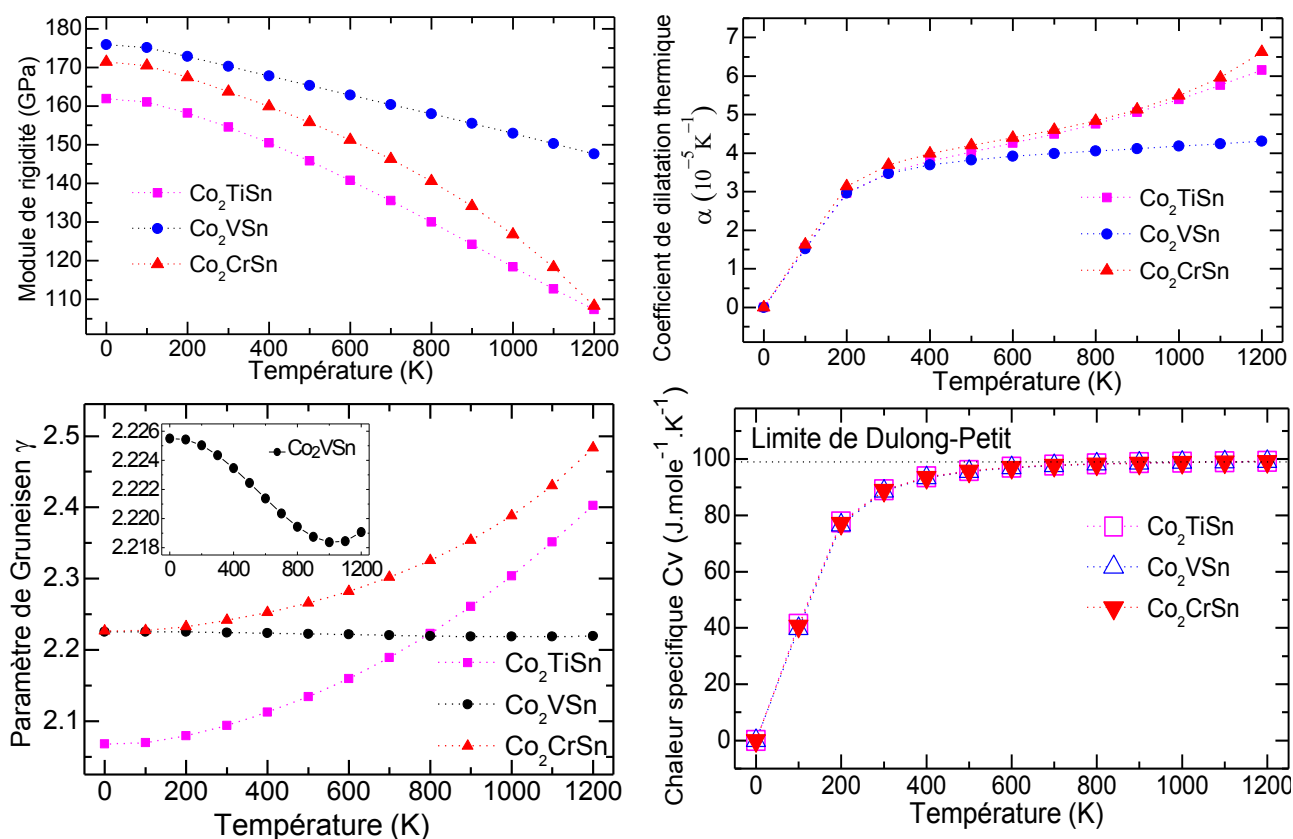


Figure III.23: Variation du module d'incompressibilité B , la chaleur spécifique C_v , le coefficient de dilatation thermique α et le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température des composés Heusler Co_2XS_n ($X=Ti, V$ et Cr).

Nous trouvons que le module de rigidité décroît en fonction de la température, tandis que le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement pour des basse température puis se stabilise pour les température supérieures. La chaleur spécifique garde le même comportement en fonction de la température pour les trois composés, et montre une nette croissance jusqu'à une limite égale à $99 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$, dite limite de "Dulong-Petit" [48].

III.7-1-2- Les alliages à base de Rh

Les propriétés thermodynamiques des alliages Rh_2XGe ($\text{X}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ et Cu) sont obtenues pour un intervalle de température allant de 0K à 1200K .

La figure III.24 montre la variation du module d'incompressibilité B (GPa), la chaleur spécifique C_v ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$), le coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5}.\text{K}^{-1}$) et le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température des composés Heusler Rh_2XGe ($\text{X}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ et Cu). On trouve les mêmes tendances que la série précédente.

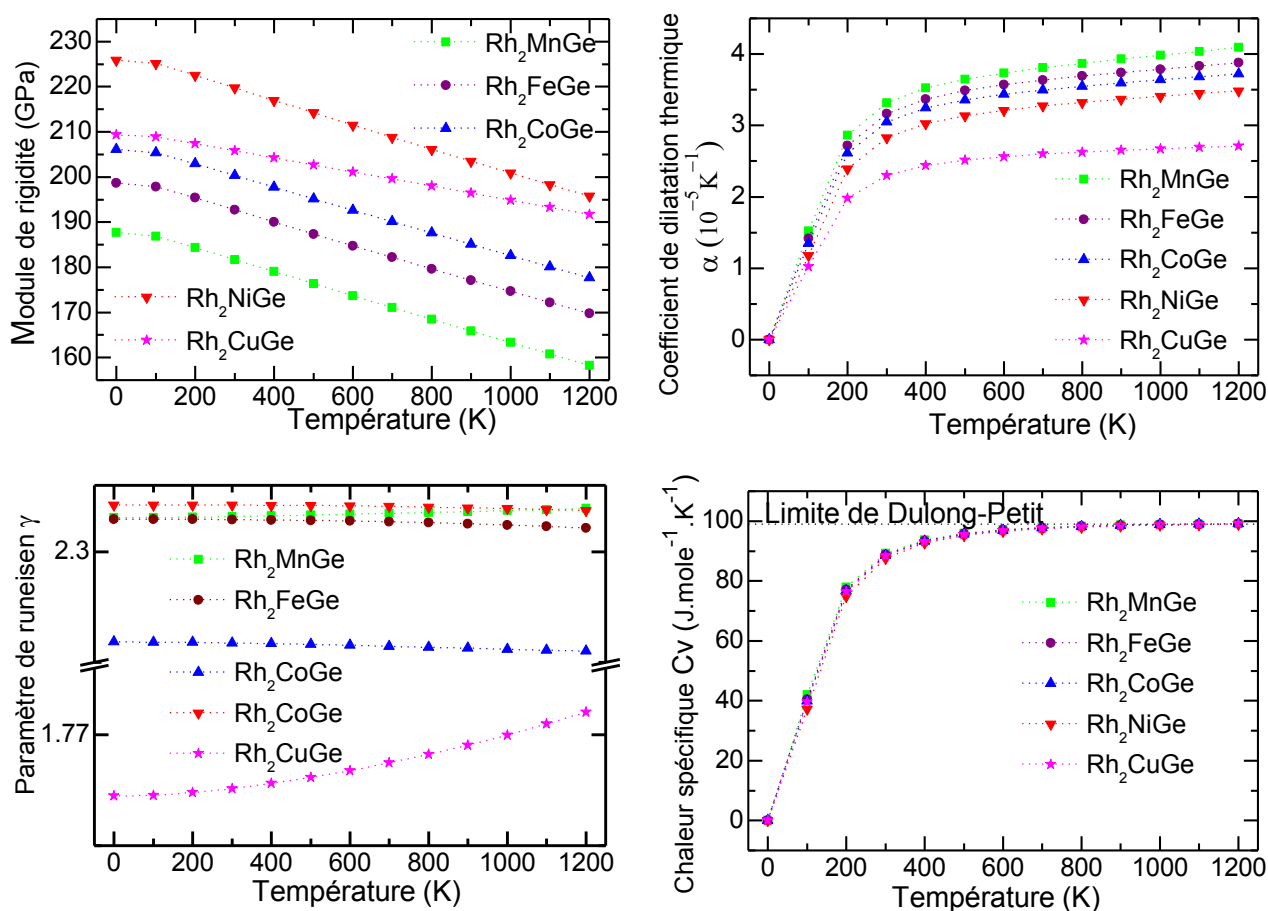


Figure III.24: Variation du module d'incompressibilité B , la chaleur spécifique C_v , le coefficient de dilatation thermique α et le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température des composés Heusler Rh_2XGe ($\text{X}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ et Cu).

III.7-1-3- Les alliages à base de Ru

Les propriétés thermodynamiques des alliages Ru_2VZ ($Z=Al$ et Ga) sont obtenues pour une gamme de température allant de 0K à 1200K.

La figure III.25 montre la variation des paramètres de maille $a(\text{\AA})$ théoriques et expérimentaux, le module de rigidité B (GPa) et la chaleur spécifique C_v ($J.mole^{-1}.K^{-1}$) en fonction de la température des composés Heusler Ru_2VZ ($Z=Al$ et Ga).

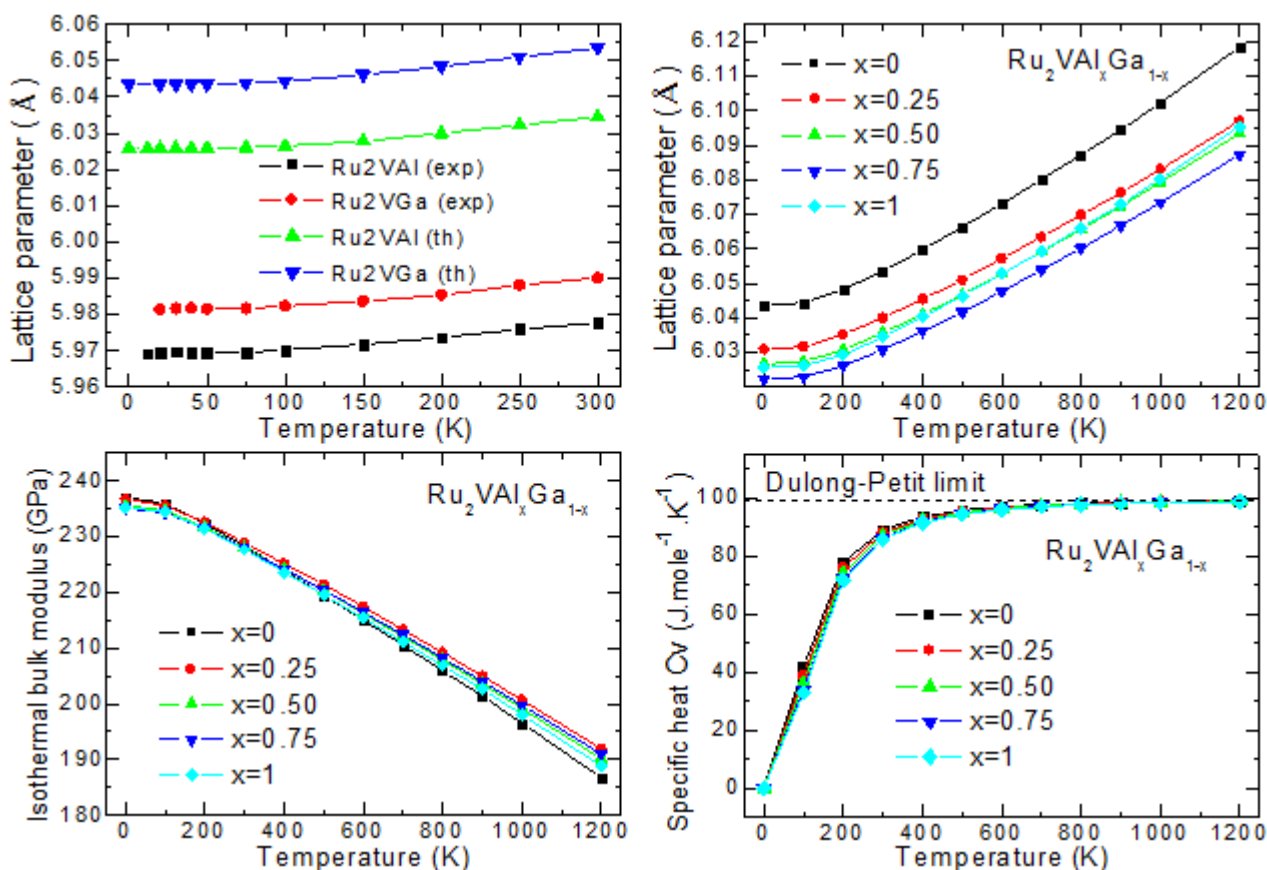


Figure III.25: Variation des paramètres de maille $a(\text{\AA})$ théoriques et expérimentaux pour les matériaux parents, le paramètre de maille $a(\text{\AA})$, le module d'incompressibilité B et la chaleur spécifique C_v des composés Heusler $Ru_2VAl_xGa_{1-x}$ ($x=0; 0.25; 0.50; 0.75$ et 1).

Nous avons effectué un calcul théorique de la variation thermique du paramètre de réseau dans une gamme allant de 0 à 300K.

Nos résultats sont comparés avec celles obtenues expérimentalement. Sans surprise, il est évident que la GGA surestime le paramètre de réseau. Mais le plus important qu'on a trouvé les mêmes tendances par rapport aux résultats expérimentaux. Une augmentation lente du paramètre de réseau pour les basses températures (dans le sens direct). On trouve aussi les mêmes tendances que la série précédente pour les autres grandeurs.

III.7-2- Les alliages demi Heusler

Les propriétés thermodynamiques des alliages $\text{NiMnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0; 0.25; 0.50; 0.75$ et 1) sont obtenues pour une gamme de température allant de 0 à 1200K.

La figure III.26 montre la variation du module d'incompressibilité B (GPa), la chaleur spécifique C_v ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$), le coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5}.\text{K}^{-1}$) et le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température.

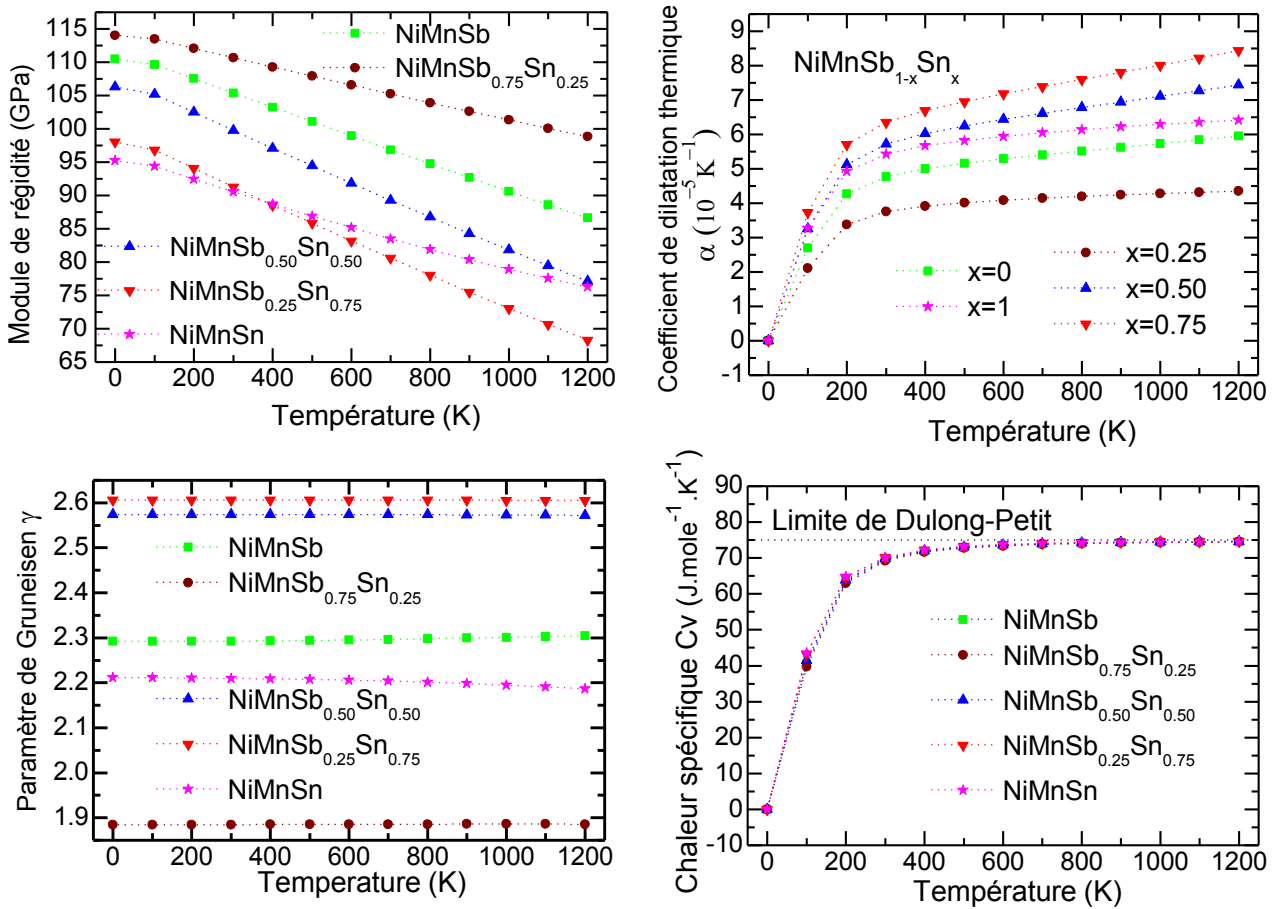


Figure III.26: Variation du module d'incompressibilité B , la chaleur spécifique C_v , le coefficient de dilatation thermique α et le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température des composés demi-Heusler $\text{NiMnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0; 0.25; 0.50; 0.75$ et 1).

On trouve de nouveau les mêmes tendances pour cette série de matériaux en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques, sauf que la limite universelle de Dulong et Petit est différente (une limite 9R) selon le nombre d'atome du composé, ce qui nous donne à peu près 75 $\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Bibliographie:

- [1] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z Anorg Allg Chem* **635** (2009) 976.
- [2] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** (2011) 2945–2948.
- [3] C. Felser, V. Alijani, J. Winterlik, S. Chadov, and A. K. . Nayak, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 49* (2013) 682 - 685
- [4] P. J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids*, **32** (1971) 1221.
- [5] S. Wurmehl, G. H. Fecher, V. Ksenofontov, F. Casper, U. Stumm, C. Felser, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 08J103.
- [6] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2006) 032502.
- [7] J. Kübler, A. R. William, C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 1745.
- [8] R. A. de Groot, F. M. Müller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 2024.
- [9] T. Marukame, T. Ishikawa, S. Hakamata, K. Matsuda, T. Urmura, M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 012580.
- [10] N. Tezuka, N. Ikeda, S. Sugimoto, K. Inomata, *Appl. Phys.Lett.* **89** (2006) 252508.
- [11] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* **294** (2001) 1488.
- [12] R.A. de Groot, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **1377** (1986) 54–57.
- [13] M. Gilleßen, Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation, Thesis, Aachen, 2009.
- [14] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Hvasnicka D, Luitz J. WIEN2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Austria: Karlheinz Schwarz, Technische Universit Wien, ISBN 3-9501031-1-2; 2001.
- [15] Singh D. Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method. Boston, Dortrecht, London: Kluwer Academic Publishers; 1994.
- [16] Perdew J. P, Burke S, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett* **77** (1996) 3865.
- [17] Murnaghan FD. *Proc Natl Acad Sci U S A*; **30** (1947) 244.

- [18] J. Barth, G. H. Fecher, B. Balke, S. Ouardi, T. Graf, C. Felser, A. Shkabko, A. Weidenkaff, P. Klaer, H. J. Elmers, H. Yoshikawa, S. Ueda, and K. Kobayashi, *PHYSICAL REVIEW B* **81**, (2010) 064404
- [19] A. Aguayo, G. Murrieta, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** (2011) 3013–3017
- [20] N.T. Mahmoud, J.M. Khalifeh, B.A. Hamad, A.A. Mousa, *Intermetallics* **33** (2013) 33-37
- [21] Y. FUJITA, K. ENDO, M. TERADA and R. KIMURA. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. **33** (1972) pp. 1443-1446
- [22] WU, Z. *et al.*, *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 054115.
- [23] Y. Adachi, H. Morita, T. Kanomata, A. Sato, H. Yoshida, T. Kaneko, H. Nishihara. *Journal of Alloys and Compounds* **383** (2004) 37–39
- [24] M. Pugacheva, A. Jezierski . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **151** (1995) 202-206
- [25] H. Abbassa, S. Hadjri-Mebarki, B. Amrani, T. Belaroussi, K. Driss Khodja and P. Aubert, *Journal of Alloys and Compounds* **637** (2015) 557–563
- [26] S. Mondal, C. Mazumdar and R. Ranganathan, *AIP Conf. Proc.***825** (2013) 1536
- [27] T. Komesu *et al.*, *Physics Letters A* **273** (2000) 245–251
- [28] R.A. de Groot, P.G. van Engen, P.P.J. van ENGELEN and K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.* **86** (1990) 326-332.
- [29] Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4182.
- [30] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, and M. Rabah. *Phys. Status Solidi B* **246**, No. 7 (2009) 1385–1393
- [31] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10311.
- [32] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 2493.
- [33] M. J. Mehl, B. M. Klein, and D. A. Papaconstantopoulos, in *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Principles*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, Vol.I. (1995).
- [34] Y. Adachi, H. Morita, T. Kanomata, A. Sato, H. Yoshida, T. Kaneko, and H. Nishihara. Pressure Effect on the Curie Temperature of the Heusler Alloys Rh_2MnZ ($Z=Sn, Ge$) . *J. Alloy. Comp.*, **383** (2004) 37-39.

- [35] E. Schreiber and O. L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, (1973) 82-125.
- [36] O. L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 909.
- [37] P. Wachter, M. Filzmoser, and J. Rebizant, Physica B **293** (2001) 199.
- [38] A. Bouhemadou, Philosophical Magazine Vol. **90** (2010) 1623–1638
- [39] H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri and C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007) 1587–1592
- [40] J.C. Slater, Phys Rev **49** (1936) 537.
- [41] L. Pauling, Phys Rev **54** (1938) 899.
- [42] S. Ram, M. R. Chauhan, K. Agarwal and V. Kanchana, Philosophical Magazine Letters, Vol. **91** (2011) 545–553
- [43] J.C. Suits, Phys. Rev. B **14** (1976) 4131.
- [44] D. A. McQuarrie. Statistical Mechanics. Harper & Row, New York, 1976. ISBN 06-044366-9.
- [45] Miguel Álvarez Blanco, Métodos cuánticos locales para la simulación de materiales iónicos. Fundamentos, algoritmos y aplicaciones, Thèse de doctorat (Universidad de Oviedo) 1997.
- [46] A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, Computer Physics Communications **182** (2011) 2232–2248
- [47] A. Vijay, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol. **49** (2011) pp. 825–828
- [48] B. Amrani, H. Achour, S. Louhibi, A. Tebboune, N. Sekkal, Solid State Communications **148** (2008) 59–62

*Conclusion générale
et
perspectives*

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a été conçu pour étudier les propriétés physiques des nouveaux matériaux innovants appelés les alliages d'Heusler X_2YZ (Co_2XSn , Rh_2XGe , Ru_2VZ) et XYZ ($NiMZ$). À cet effet, nous avons utilisé une méthode *ab initio*, dite des ondes planes linéairement augmentées (FPLAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité.

Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques, telles que: l'optimisation structurale, les coefficients d'élasticité, la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle, le moment magnétique et la polarisation de spins pour chaque matériau.

Les principaux résultats sont résumés comme suit:

- ✓ Nous avons trouvé à partir des calculs effectués sur nos matériaux, pour les deux composés Rh_2FeGe et Rh_2CoGe , que la structure la plus stable est la phase tétragonale (DO_{22}).
- ✓ Nous avons déduit que tous les composés sont magnétiques à part le Rh_2CuGe . La seule explication possible est que Rh_2CuGe contient le cuivre qui n'est pas un métal de transition.
- ✓ Dans l'étude bibliographique, nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale ou théorique qui nous permet de faire la comparaison avec les constantes élastiques calculées de nos matériaux. Nous considérons que nos valeurs serviront comme une base de données pour la prévision dans l'étude dynamique de ces matériaux. Par la suite, nous avons vérifié la stabilité mécanique pour les différentes phases (cubique et tétragonale).
- ✓ La structure de bandes de nos matériaux, prédit que tous nos composés ont des caractères métalliques pour les deux orientations de spin.
- ✓ L'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergies.
- ✓ L'examen des résultats de l'effet d'une pression hydrostatique sur le moment magnétique et la polarisation, ne montre aucun changement provoqué par l'effet de l'augmentation de la pression.
- ✓ L'origine du magnétisme dans nos alliages d'Heusler provient principalement des métaux de transition Mn, Fe, Co et Ni.

Au niveau des perspectives de notre étude, elles seront tributaires des méthodes de calculs choisies et dépendront aussi des orientations. À ce propos, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants:

- ✓ Utiliser d'autres méthodes comme la PPPW, afin de confirmer certains de nos résultats.
- ✓ Effectuer un calcul des phonons afin de confirmer la stabilité de nos matériaux.
- ✓ Prédire l'évolution des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques en fonction de la température.
- ✓ Réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux.

Résumé:

Par l'intermédiaire de différentes méthodes numériques, plusieurs études théoriques ont prévues un grand nombre d'alliages Heusler intermétalliques d'être des demi-métaux à la température ambiante. Cette classe de matériaux est généralement la base des applications ou dispositifs spintroniques, où une température de Curie relativement élevée est nécessaire dans ce domaine d'application, et une polarisation de 100% au niveau de Fermi est souhaitable.

Ce type d'alliage est classé en deux catégories: les demi-Heusler ou *Half-Heusler* et *Full-Heusler*, selon plusieurs structures cristallographiques et ordres magnétiques.

Parmi ces alliages, une classe ferromagnétique à base de cobalt (Co) est prometteuse, et qui a reçu une attention considérable dans plusieurs études théoriques.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode *ab initio* pour examiner les propriétés structurales, élastiques, mécaniques, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages à base de Co, Rh, Ru et demi-Heusler NiMn(Sn,Sb).

Mots clés: alliage Heusler, DFT, spintronique, moment magnétique, polarisation.

Abstract:

By mean of different numerical methods, many theoretical studies predict several intermetallic Heusler compounds to be half metals at room temperature. This class of materials is usually in base of spintronic applications or devices, where a relatively high Curie temperature is required in this field of applications, and 100% spin polarization at Fermi level is desirable.

This kind of compounds is classified in two categories: *Half-Heusler* and *Full-Heusler*, according to several crystallographic structures and magnetic orders.

Among those compounds, a ferromagnetic class based on cobalt (Co) is promising, which received an importance attention in several theoretical studies.

In this work, we have used the *ab initio* method in order to explore structural, elastic, mechanic, electronic, magnetic and thermodynamic properties of compounds based on Co, Rh, Ru and NiMn(Sn,Sb) *Half-Heusler*.

Key words: Heusler alloys, DFT, spintronic, magnetic moment, polarization.

ملخص:

بواسطة طرق الحساب الرقمية، عدة دراسات نظرية تنبأت بوجود عدد كبير من خلائط هسلر تحمل خصائص أنصاف المعادن عند درجات حرارة معتدلة، ومن أهم ميادين استعمالاتها نجد مجال السبين الإلكتروني، حيث تمتاز هذه المواد بدرجة حرارة كوري عالية نسبياً، واستقطاب إلكتروني قد يصل إلى نسبة مئة بالمئة.

تنقسم هذه الخلائط أو المعادن إلى عائلتين: العائلة الأولى هي أنصاف هسلر، أما الثانية فهي معادن هسلر الكلي، وذلك وفق بنيات بلورية وأنماط مغناطيسية مختلفة.

من بين هذه الخلائط، نجد معادن هسلر الفيرومغناطيسية بمعادن الكوبالت، والتي تعد من الخلائط الواعدة في مجال السبين الإلكتروني، والتي حظيت باهتمام بالغ في عدة دراسات نظرية.

في هذا العمل، نقدم دراسة نظرية باستعمال طريقة المبدأ الأول (أب- إينيسيو) لمعاينة الخصائص البنوية، المرورية، الميكانيكية، الإلكترونية، المغناطيسية والديناميكية لمعادن أو خلائط هسلر المكونة أساساً من الكوبالت، الروديوم، الروثينيوم وأنصاف هسلر المكونة من المنغنيز.

كلمات مفتاحية: خلائط هسلر، السبين الإلكتروني، العزم المغناطيسي، الاستقطاب، المبدأ الأول.