



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE

Domaine des Sciences de la Matière

Département de PHYSIQUE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour obtenir le Diplôme de Master en Physique

Option : Modélisation et caractérisation des matériaux

Présenté par

LARBI Khadidja

Intitulé :

**Effet du métal de transition sur les propriétés électroniques des composés
Full Heusler Co_2YAl ($\text{Y}=\text{Cr}$, Mn et Cu)**

Soutenu le : 30/05/2016

Devant le jury composé de :

Mr M. BOUATTOU	M. A.A	Université de Mostaganem	Examineur
Mr T. BELAROUSSI	M.C.B	Université de Mostaganem	Examineur
Mr A. BOUKRA	M.C.A	Université de Mostaganem	Encadreur

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications en spintronique [1]. En 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques. Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles [2].

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique prédit par de Groot et al. en 1983, pour les alliages half-Heuslers [1] et Galanakis et al. [3] pour les alliages full Heusler. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques [4].

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heusler. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, le fait que la maille des Full Heusler ne possède pas de site vacant, possèdent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heusler. On peut citer l'alliage Co_2MnSi où sa température de Curie a été trouvée égale à 985 K et celle de l'alliage Co_2FeGa supérieure à 1100 K [5]. La température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la famille d'alliages full-Heusler de type Co_2YAl ($\text{Y}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Cu}$). Notre étude sera basée sur les résultats du calcul ab-initio, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k.

Nous présentons dans le chapitre I des généralités sur la spintronique, les matériaux ferromagnétiques, les demi-métaux, les alliages Heusler et leurs applications.

Dans le chapitre II, après un bref aperçu sur la méthode de calcul basée sur la DFT, on présentera et commentera les résultats issus des calculs ab-initio. On terminera ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Matériaux ferromagnétiques, demi-métaux et alliages

Heusler.

I.1 Matériaux ferromagnétiques :

I.1.1 Introduction :

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques. Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines.

Dans les matériaux ferromagnétiques les bandes d, des électrons de spin up et down, sont asymétriques, c'est-à-dire les densités d'états électroniques pour les états de spins sont différentes. On parle alors de spin majoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons de spin up et spin down modifiée, on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnétorésistance Géante (GMR) et de Magnétorésistance Tunnel (TMR). Les demi-métaux ferromagnétiques représentent une classe de matériaux qui ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications possibles en spintronique.

I.1.2 Electronique de spin :

Ces dernières années, la spintronique, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information. C'est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concerne la Magnéto-Résistance Tunnel découverte par Jullière en 1975, l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson and Silsbee en 1985, et notamment, la Magnéto-Résistance Géante découverte par Fert et al en 1988, et Grünber et al. en 1989 [6].

I.1.3 Magnéto-résistance Tunnel :

La TMR peut être observée dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction). Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparées par une barrière diélectrique (MgO ou Al₂O₃). De nombreuses équipes se sont concentrées sur l'étude de la TMR avec différents types de matériaux ferromagnétiques. En 2004, Parkin et al, et Yuasa et al. ont observé une TMR de 200%, à température ambiante, pour un empilement Fe/MgO/Fe. Puis en 2009, Ikeda et al., ont observé une TMR de 600%, à température ambiante, dans un empilement FeCoB/MgO/FeCoB. Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre, la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100% [6].

I.1.4 Magnéto-résistance Géante :

La GMR peut être observée dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration

ou les aimantations sont antiparallèles (figure I.1). Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante :

$$MR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}}$$

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

Un dispositif qui met à profit le phénomène de GMR, et qui est grandement utilisé dans les têtes de lecture des disques durs, est la vanne de spin (empilement Ferro/Métal/Ferro).

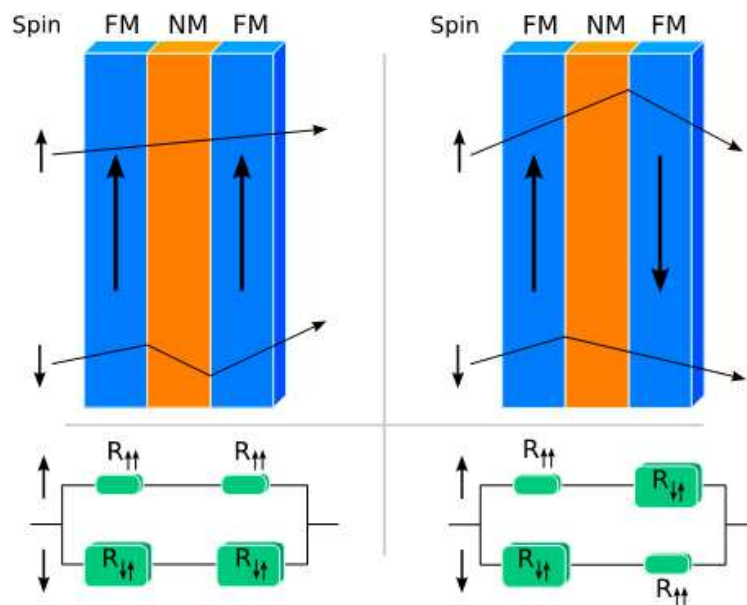


Figure I.1: Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) [7]. Selon que les deux couches magnétiques sont polarisées dans le même sens (à gauche) ou dans des sens opposés (à droite), la résistance totale de l'empilement est différente

I.2 Les demi-métaux :

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [1]. Les matériaux demi-métalliques sont métalliques pour une direction de spin (up ou down) et en même temps semi-conducteurs pour l'autre direction de spin, le matériau ferromagnétique conventionnel présente une densité d'états électroniques au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N_{EF \uparrow}$) et de spin minoritaires (down : $N_{EF \downarrow}$). On peut alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression :

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

Les matériaux demi-métalliques ont une polarisation en spin de 100% et des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Le décalage des bandes se traduit par un plus grand nombre de moments magnétiques électroniques dans une direction et donc par une aimantation spontanée. Il en résulte aussi que les électrons de spin majoritaire et ceux de spin minoritaire conduisent le courant en parallèle avec des mobilités différentes, c'est la base générale des effets d'électronique de spin.

Une représentation schématique de la densité d'états d'un demi-métal par rapport à un métal et un semi-conducteur est représentée sur la figure I.2.

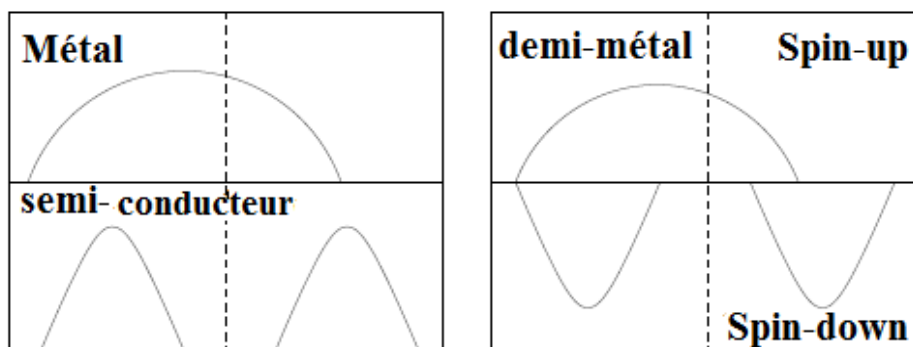


Figure I.2: Représentation schématique de la densité d'états d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un demi-métal [3].

I.3. Modèle du champ cristallin :

I.3.1. Le champ cristallin :

Dans la théorie du champ cristallin, les complexes résultent d'une interaction purement électrostatique entre le métal et les atomes voisins (ligands). C'est à dire une interaction ionique (atome central à charge positive et ligand avec un doublet libre à charge négative). Le champ cristallin dépend de la disposition spatiale des ligands (atomes voisins) qui sont soit en coordination octaédrique ou tétraédrique.

Les orbitales d sont au nombre de cinq $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} . Ce sont des orbitales directionnelles formées de quatre lobes excepté l'orbitale d_{z^2} . Les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} ont même symétrie (lobes centrés sur les bissectrices des axes). Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} ont leurs lobes centrés sur les axes O_x, O_y, O_z (figure I.3).

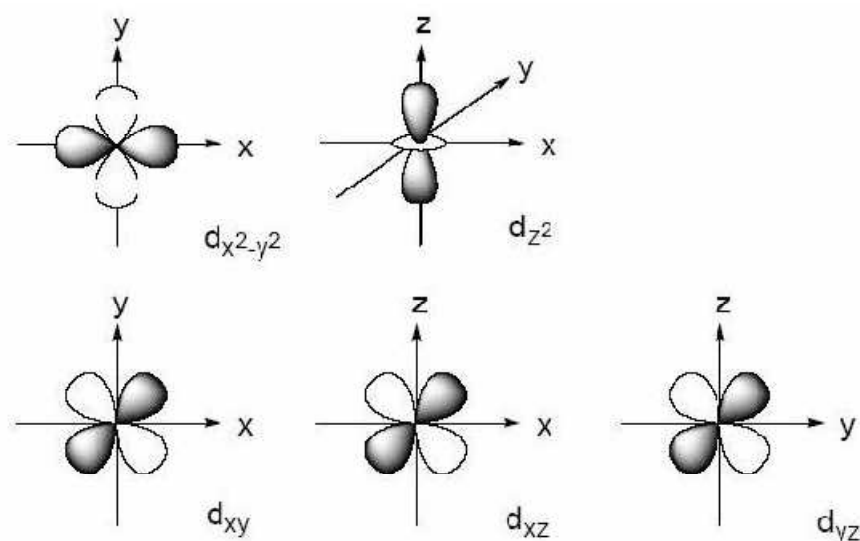


Figure I.3: Représentation spatiale des cinq orbitales d.

I.3.1.1 Le champ cristallin octaédrique :

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE . Si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur

les cinq orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalents vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence (figure I.4).

-Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g} .

-Les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte et donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g .

Δ_0 représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en terme d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g .

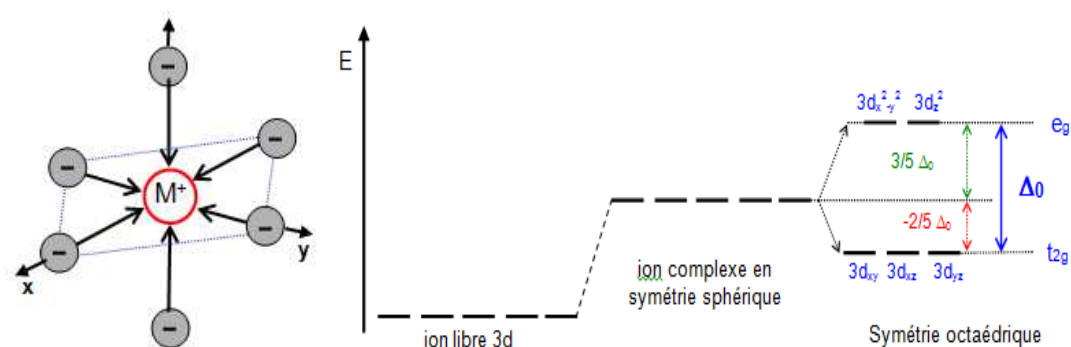


Figure I.4 : Ion métallique en coordination octaédrique (à gauche), diagramme d'énergie des orbitales d (à droite).

I.3.1.2. Le champ cristallin tétraédrique

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie e_g et t_{2g} . Dans la disposition, les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}).

Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , et les orbitales stabilisées sont $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , appelées orbitales e_g (figure I.5).

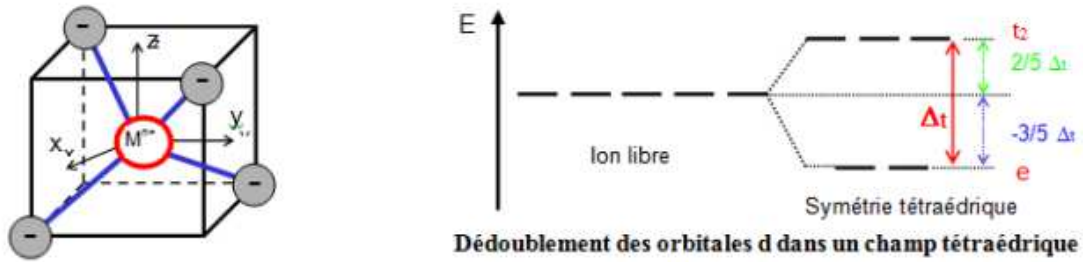


Figure I.5 : Ion métallique en coordination tétraédrique (à gauche), diagramme d'énergie des orbitales d. (à droite).

Le dédoublement Δ_t dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct, on montre que $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_o$.

I.4 Les alliages Heusler :

I.4.1 Introduction :

L'intérêt majeur de certains alliages Heusler est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure de bandes électroniques très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être semiconductrice.

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui se divisent en deux grandes familles, les half Heusler avec une formule générale XYZ et les full Heusler dont la formule générale s'écrit X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le tableau I.1.

X₂YZ Heusler compounds

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

Tableau I.1: Répartition des éléments composants l'alliage Heusler dans le tableau périodique [8]

I.4.1.1 Alliages half-Heusler :

Les alliages de cette famille ont la formule générale XYZ de même composition, où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi conducteur. Ils cristallisent dans une structure cubique (C1_b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. 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. Les positions occupées sont respectivement (0,0,0), (1/4,1/4,1/4) et (3/4,3/4,3/4), voir figure I.6.

I.4.1.2 Alliages full-Heusler :

Les alliages full Heusler ont une composition de type X₂YZ, où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V du tableau périodique. En général, les alliages Heusler cristallisent dans la structure Cu₂MnAl, les atomes X occupent les sites (0,0,0) et (1/2,1/2,1/2), l'atome

Y occupe le site $(1/4, 1/4, 1/4)$, et l'atome de Z occupe le site $(3/4, 3/4, 3/4)$, voir figure I.6.

Si le nombre atomique de l'atome Y est supérieure à celui de X appartenant à la même période, alors la structure inverse Hg_2CuTi est observée, les atomes X occupent les site $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$, l'atome Y occupe le site $(1/2, 1/2, 1/2)$ et l'atome de Z occupe le site $(0.75, 0.75, 0.75)$ [8].

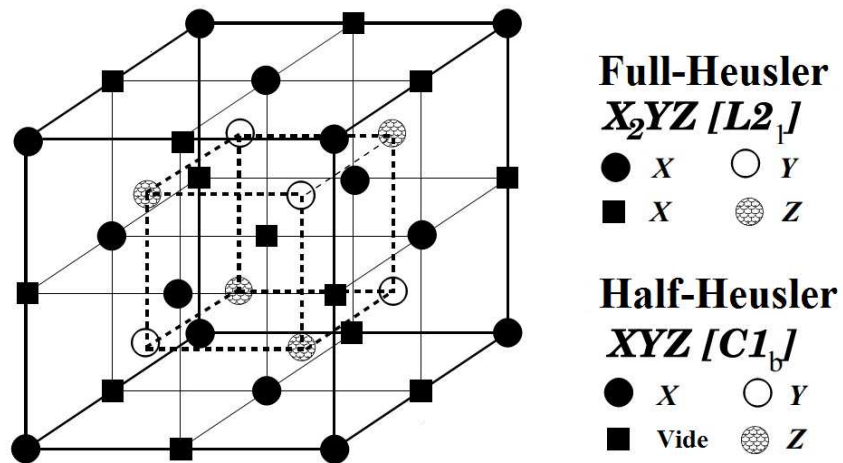


Figure I.6: Structure cristalline d'un alliage Heusler.

CHAPITRE II

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Full Heusler Co_2YAl ($Y = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$)

II.1 Propriétés structurales des alliages Full Heusler Co_2YAl :

II.1.1 Introduction :

Les alliages Heusler ont attiré un grand intérêt au cours du siècle dernier. Ces composés demi-métalliques présentent une forte polarisation en spin. Les alliages Heusler restent attrayant pour les applications techniques comme les appareils à injection de spin, filtres à spin, jonctions tunnel, ou dispositifs GMR en raison de leur température de Curie relativement élevée [3].

Dans ce travail on présentera les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages full Heusler de type Co_2YAl ($Y = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$). En se basant sur les résultats du calcul on discutera de l'origine du gap qui est fondamental pour la compréhension des propriétés électroniques et magnétiques de ces alliages.

II.1.2 Détails de calcul :

Le code utilisé pour les calculs est le logiciel Wien2k. Ce code émane des travaux de l'Institut viennois de chimie des matériaux, travaux coordonnés depuis près de 25 ans par Karlheinz Schwarz et Peter Blaha [9].

Ce code utilise un potentiel complet linéarisé et des ondes planes augmentées (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves ou (FP-LAPW) comme ensemble de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Cette méthode est dite tout-électron, car tous les électrons sont considérés dans les calculs, ainsi il n'y a pas d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Dans cette technique, la maille élémentaire est divisée en deux régions, une région au voisinage du noyau atomique ou sphères atomiques dites sphères Muffin Tin (R_{MT}) qui sont centrées autour des noyaux dans les quelles le potentiel et les fonctions d'ondes sont décrites par des

fonctions atomiques sphériques. La deuxième région est la région interstitielle entre les atomes, elle est décrite par des ondes planes.

Le calcul est basé sur l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du coeur de ceux de valence et le produit sans dimension $R_{MT}K_{max}$, qui représente l'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle, où K_{max} représente la valeur maximale du vecteur d'onde de la base utilisée dans la description de l'ensemble du système des électrons présents dans l'espace entre les sphères atomiques.

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le terme d'échange-corrélation figure dans le code Wien sous la version LDA de Perdew et Wang [10] et GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof [11].

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées par le biais du code Wien2k, parmi les quelles on peut citer :

- Les bandes d'énergie, la densité d'états
- Densités d'électrons, densités de spin, et facteurs de structure des rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure, dynamique moléculaire.
- Calcul des Phonons
- Gradients de champ électrique, les déplacements isométriques.
- Polarisation des spins (structures Ferro ou antiferromagnétiques), le couplage spin-orbite,
- Les spectres d'émission et d'absorption des rayons X.
- Les propriétés optiques.
- Surfaces de Fermi

Pour résoudre l'équation d'état dans les différentes phases structurales des matériaux étudiés, nous avons utilisé des rayons R_{MT} constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon a été fixée à 2.0 u.a. pour (Co, Mn et Cr), 2.1 u.a pour Cu et 1.6 u.a pour Al. L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que $R_{MT}K_{Max}=7$. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué avec un nombre total de 200 points k dans le cas du calcul des paramètres d'équilibre. L'énergie de coupure (cut-off) a été prise égale à -6 Ry, la précision de calcul sur l'énergie étant de 10^{-4} Ry.

II.1.2.1 Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel :

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente. La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure II.1. Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée.

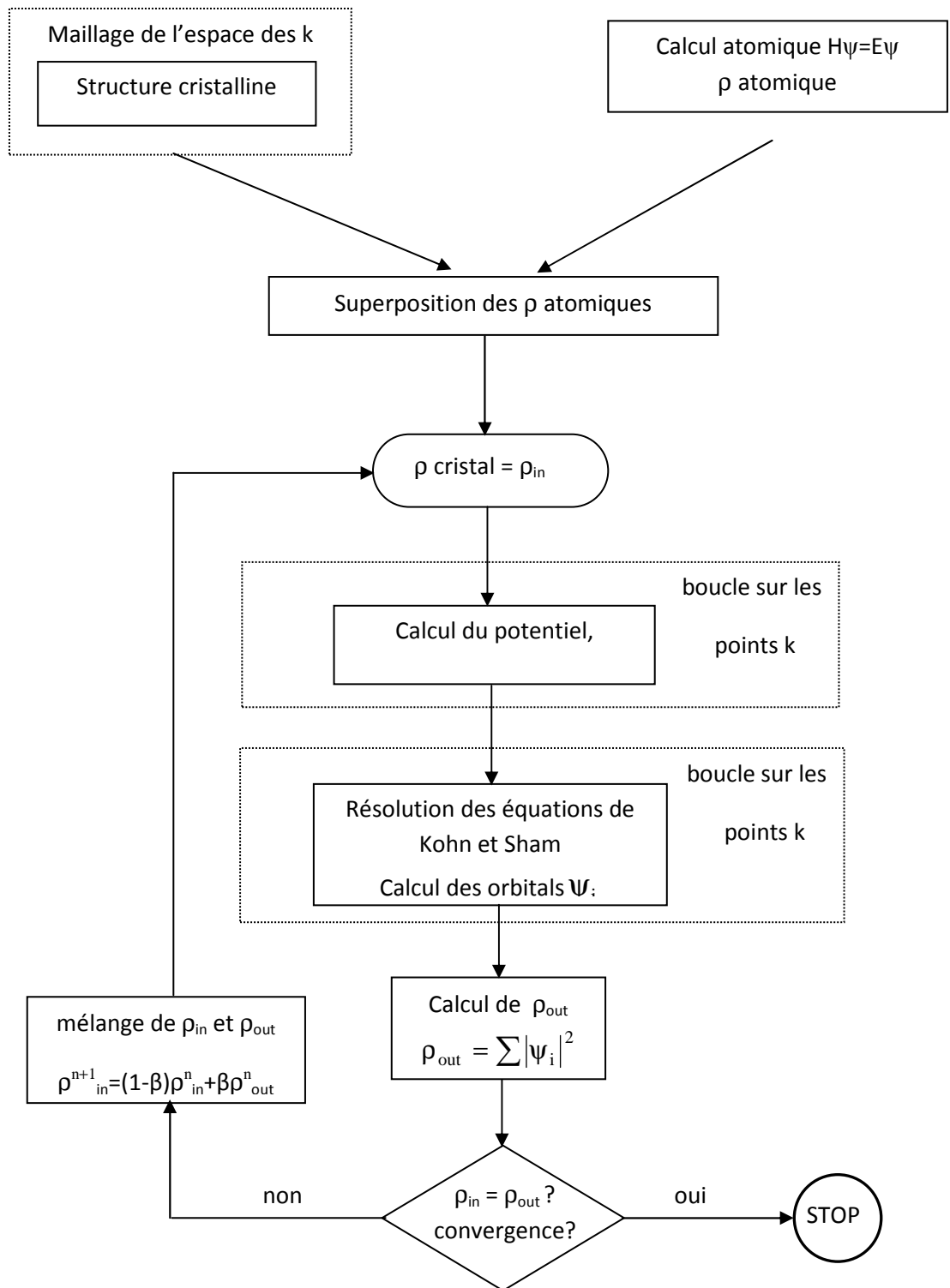


Figure II.1 : Schéma général de la procédure d'autocoherence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

II.1.3 Paramètres structuraux :

Dans un calcul ab-initio, la détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour avoir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électronique ou magnétique). La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau.

En premier lieu, notre étude a pour but de déterminer la structure la plus stable des alliages Co_2YAl et de calculer à l'équilibre les propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité ainsi que sa dérivée). Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'aide de l'équation de Murnaghan [12] :

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

V_0 : Le volume d'équilibre à l'état fondamentale.

B_0 : module de rigidité et B'_0 sa dérivée première.

Avec

$$V(P) = V_0 \left[1 + \frac{PB'_0}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'_0}}$$

Le module de rigidité B_0 est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

La figure II.2 représente l'optimisation du paramètre de maille calculé pour les alliages Co_2MnAl et Co_2CrAl pour les états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans les deux structures, full Heusler et inverse Heusler. On remarque que la phase de plus basse énergie est la phase de structure full Heusler-FM, et donc la phase la plus stable.

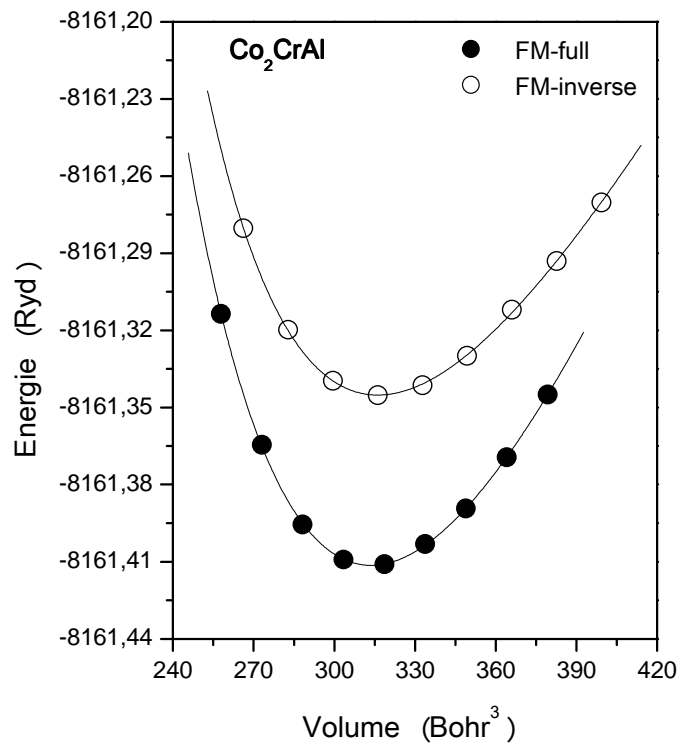
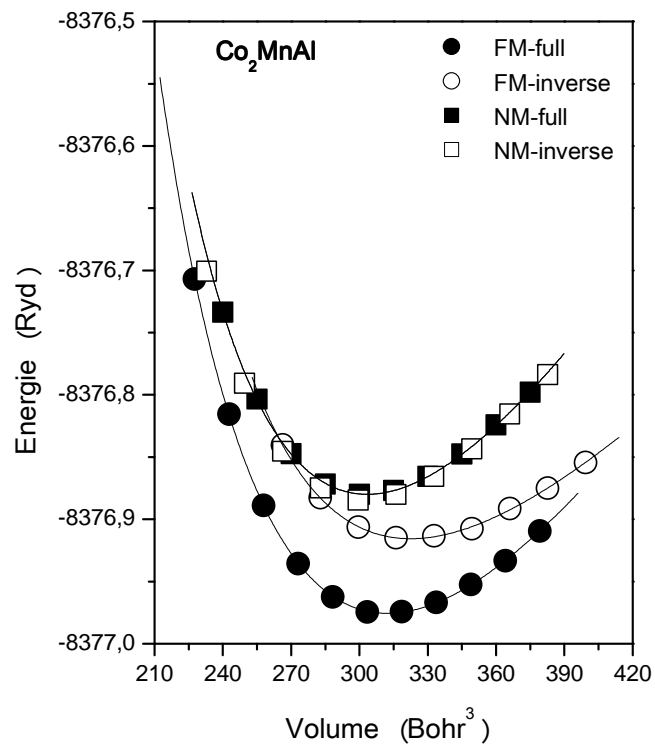


Figure II.2: Optimisation du paramètre de maille des alliages Co₂MnAl et Co₂CrAl..

La figure II.3 représente l'énergie totale calculée en fonction de volume de l'alliage Co_2CuAl , on remarque que la phase la plus stable est la phase inverse Heusler à l'état FM, ceci est dû au numéro atomique Z de Cu qui est supérieure à celui de Co.

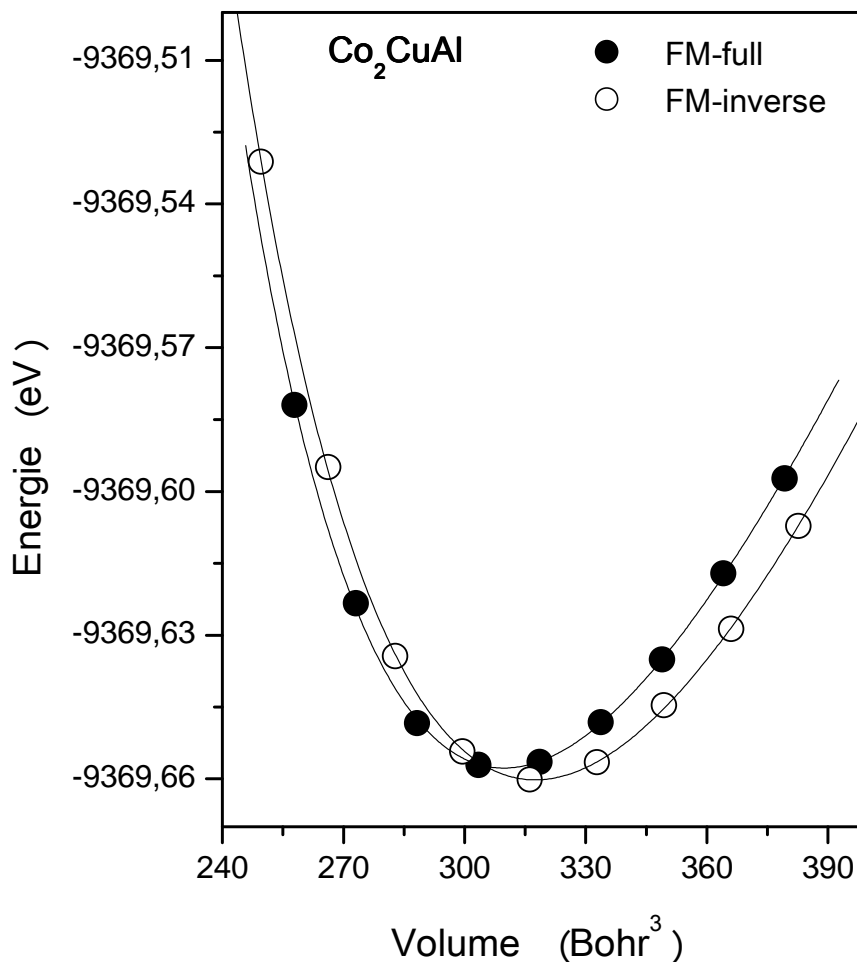


Figure II.3 : Optimisation du paramètre de maille de l'alliage Co_2CuAl .

Les résultats du calcul des paramètres structuraux de ces matériaux sont regroupés dans le tableau II.1. Nous remarquons que nos résultats coïncident bien avec les résultats théoriques et expérimentaux déjà trouvés.

Matériau	Structure	a (Å)	B (GPa)	B'(GPa)
Co ₂ MnAl	Hg ₂ CuTi	5.76 5.69 ^a	149.17 175.79 ^a	5.145 4.43 ^a
	Cu ₂ MnAl	5.698 5.65 ^a 5.70 ^a 5.75 ^b	189.347 216.35 ^a 181.3 ^a	4.335 4.81 ^a 4.43 ^a
Co ₂ CrAl	Hg ₂ CuTi	5.72 5.64 ^a	162.913 249.598 ^a	5.561 4.166 ^a
	Cu ₂ MnAl	5.70 5.742 ^c 5.70 ^d 5.73 ^e	199.316 187.40 ^c 207.23 ^d	4.569 5.56 ^c
Co ₂ CuAl	Hg ₂ CuTi	5.730	162.941	4.587
	Cu ₂ MnAl	5.683	171.675	5.339

^{b,e}[13] : Expérimental, ^a[14], ^c[15], ^d[16], ^f[17]

Tableau II.1 : Propriétés structurales des matériaux Co₂YAl

II.2 Propriétés électroniques des alliages Full Heusler Co₂YAl :

II.2.1 Structures de bandes :

Pour mettre en évidence le phénomène de demi-métalllicité dans les alliages étudiés, nous avons représenté la structure de bandes électroniques le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les spins majoritaires (spin up) et minoritaires (spin down) de ces alliages.

A partir de la figure II.4 et II.5, on remarque que pour les alliages Co₂MnAl et Co₂CrAl les deux bandes de spins majoritaires et minoritaire ont un comportement différent, un groupe représente le comportement métallique, alors que l'autre son comportement est semi-conducteur. Pour cela, les demi-métaux ferromagnétiques peuvent être considérés comme des matériaux hybrides entre les métaux et les semi-conducteurs.

Il est bien clair que la structure de bande électronique des spins minoritaires des alliages Co_2MnAl et Co_2CrAl possède un gap indirect dans la direction Γ -X puisque le maximum de la bande de valence (BV) est positionné au point Γ , alors que le bas de la bande de conduction (BC) est positionné au point X. Tandis que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires est fortement métallique, cela est dû à l'intersection des états électroniques au niveau de Fermi (E_F).

La figure II.6 présente un comportement différent de celui des matériaux Co_2MnAl et Co_2CrAl , la structure de bande du composé Co_2CuAl des spins majoritaires et minoritaires est à caractère métallique.

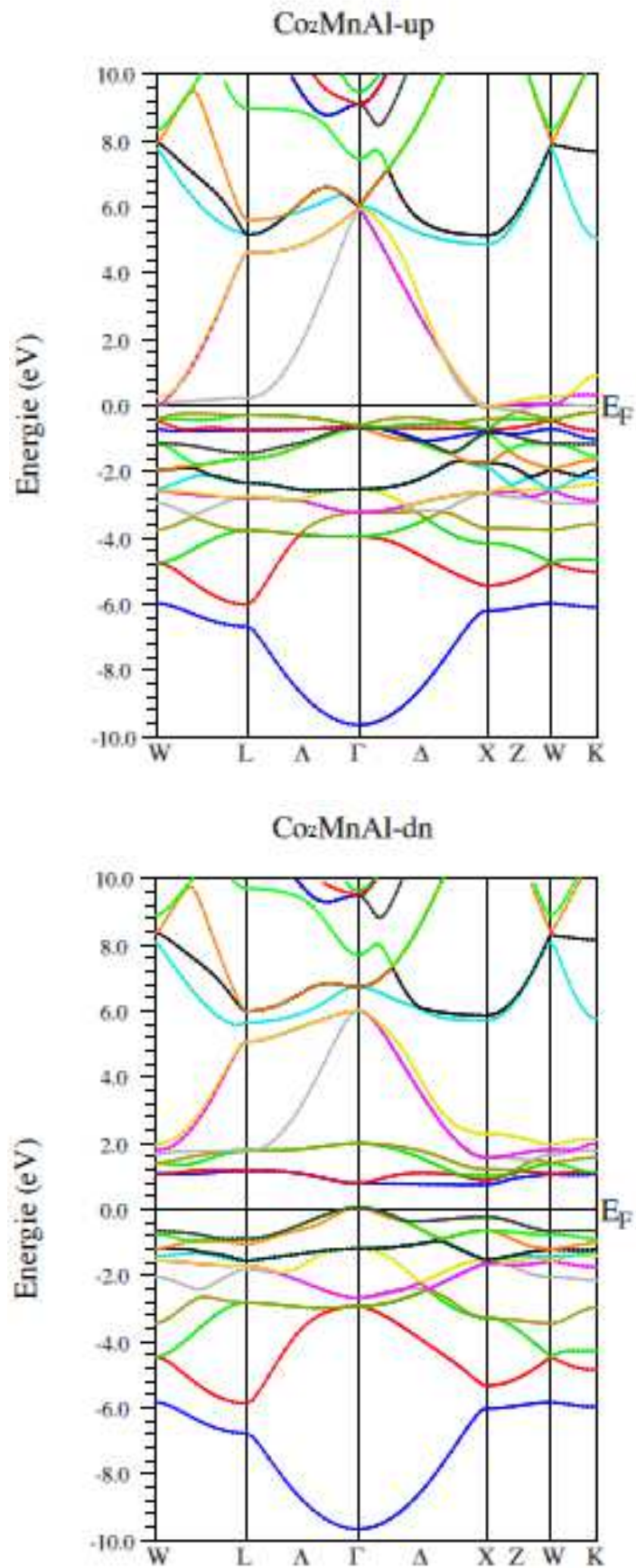


Figure II.4 : Structure de bande des spins up et down du composé Co_2MnAl .

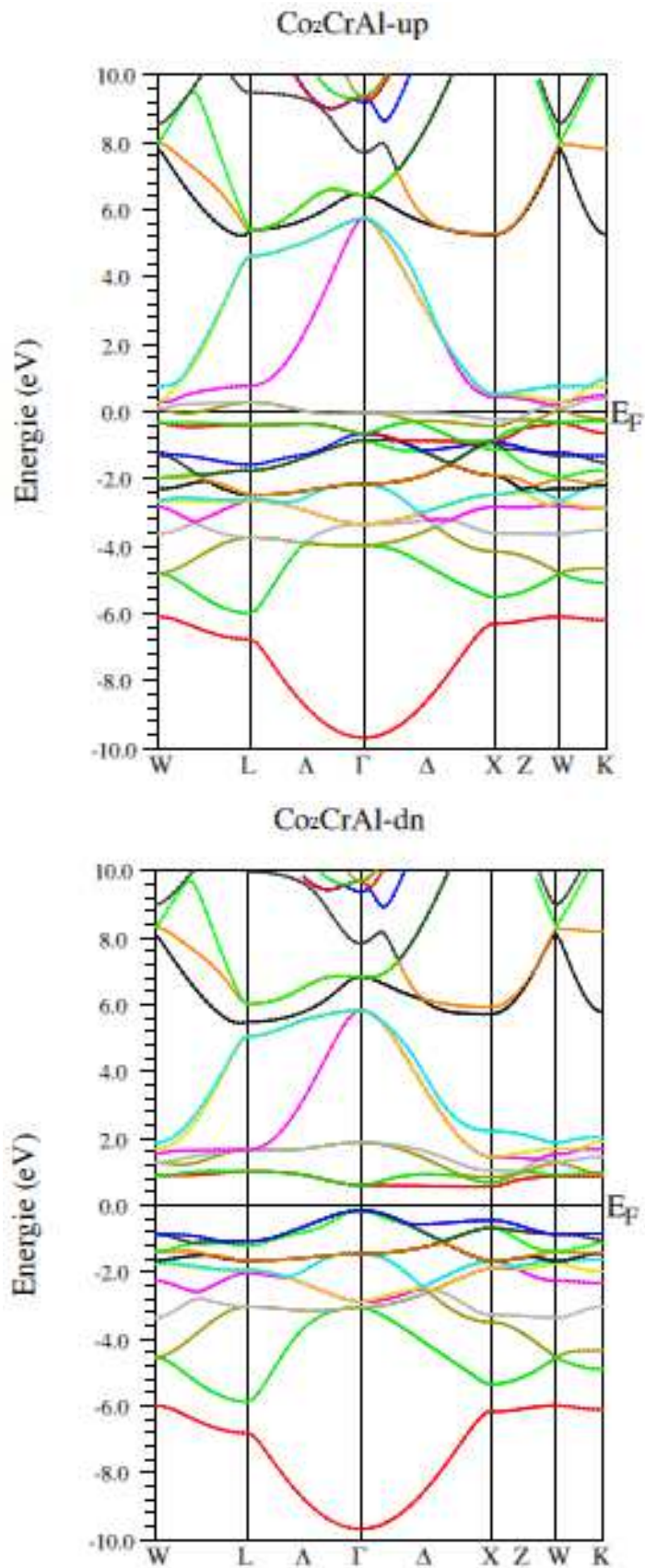


Figure II.5 : Structure de bandes des spins up et down du composé Co_2CrAl .

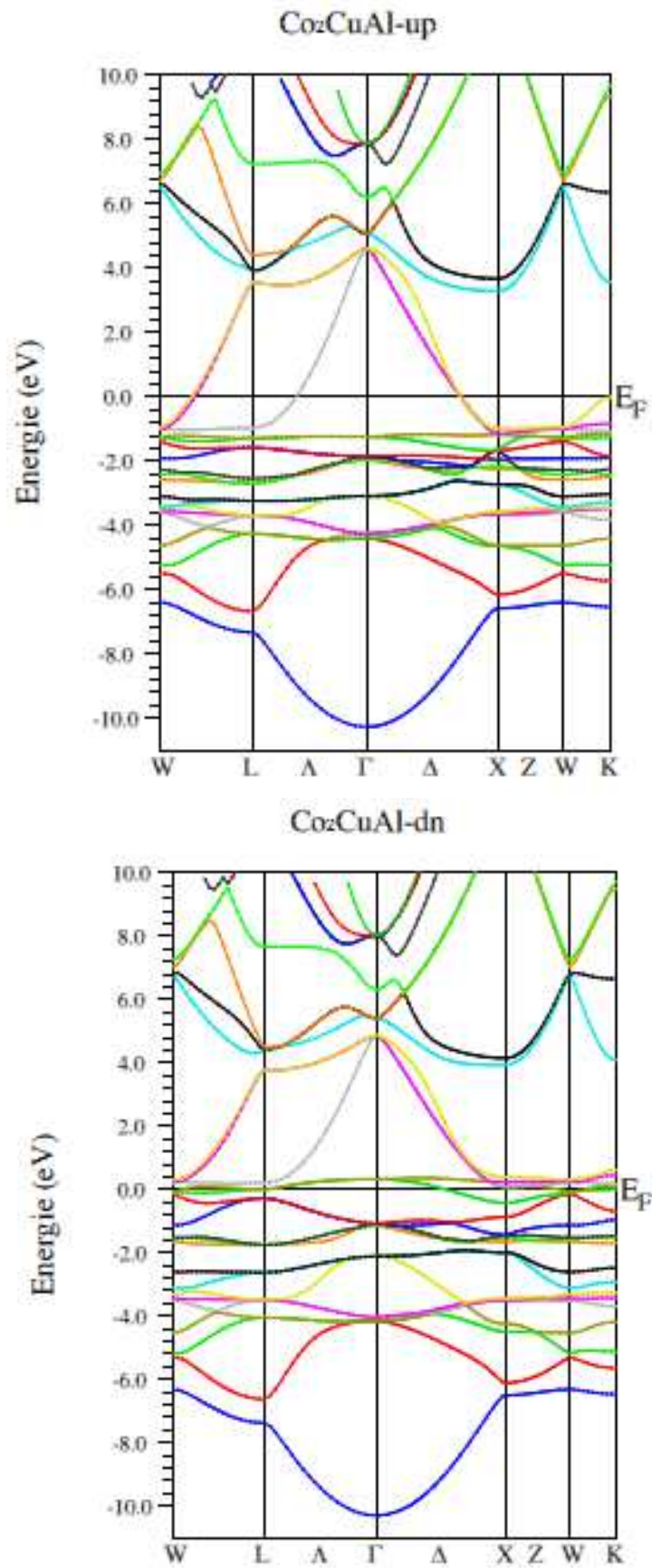


Figure II.6 : Structure de bandes des spins up et down du composé Co_2CuAl .

II.2.2 Densité d'états :

La densité d'états définie comme le nombre d'états d'énergie permise par unité d'énergie. Dans la figure II.7, nous présentons la densité d'états totale et partielle (DOS) des alliages Co_2MnAl et Co_2CrAl à l'état FM. Nous remarquons une asymétrie des états avec un caractère métallique des états de spin up et un caractère semi-conducteur des états de spins down.

Pour les spins down, le haut de la BV est caractérisé par la présence majoritaire des états de l'atome Co, alors que le bas de la BC est dominé par les états de l'atome Mn (Cr). Dans le cas de spins up, le haut de la BV est caractérisé par la présence des états de Mn (Cr), le bas de la BC est fait par le mélange des états des atomes de Co et de Mn (Cr).

Pour mieux discerner la composition des états du haut de la BV et du bas de la BC, nous avons tracé la densité d'états partielle (s-p-d) des atomes Co, Mn (Cr) et Al (figure II.8). Nous remarquons que le haut de la BV et le bas de la BC sont dominés par un mélange des états d de Co et de Mn (Cr), une particularité importante qui nous permet de déduire l'origine du gap dans la suite du chapitre.

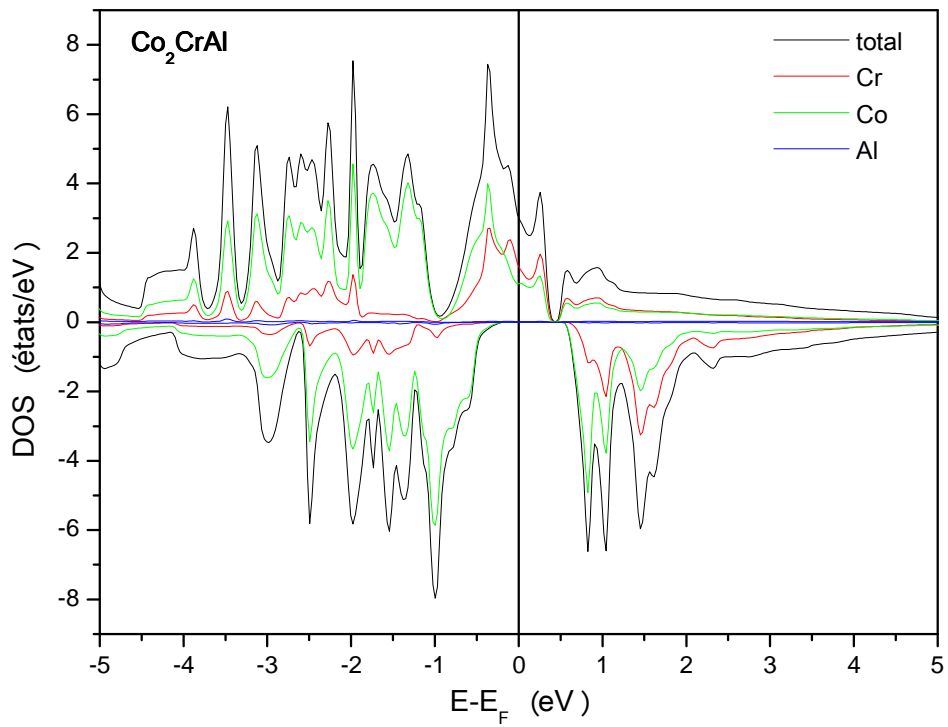
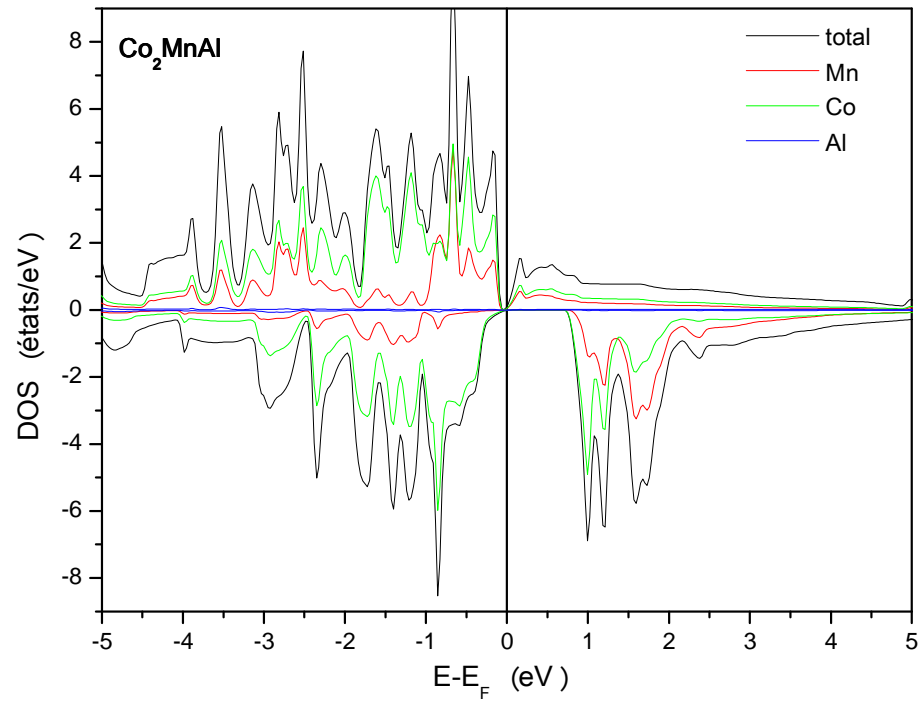


Figure II.7 : Densité d'états totale et partiel DOS des alliages Co₂MnAl et Co₂CrAl.

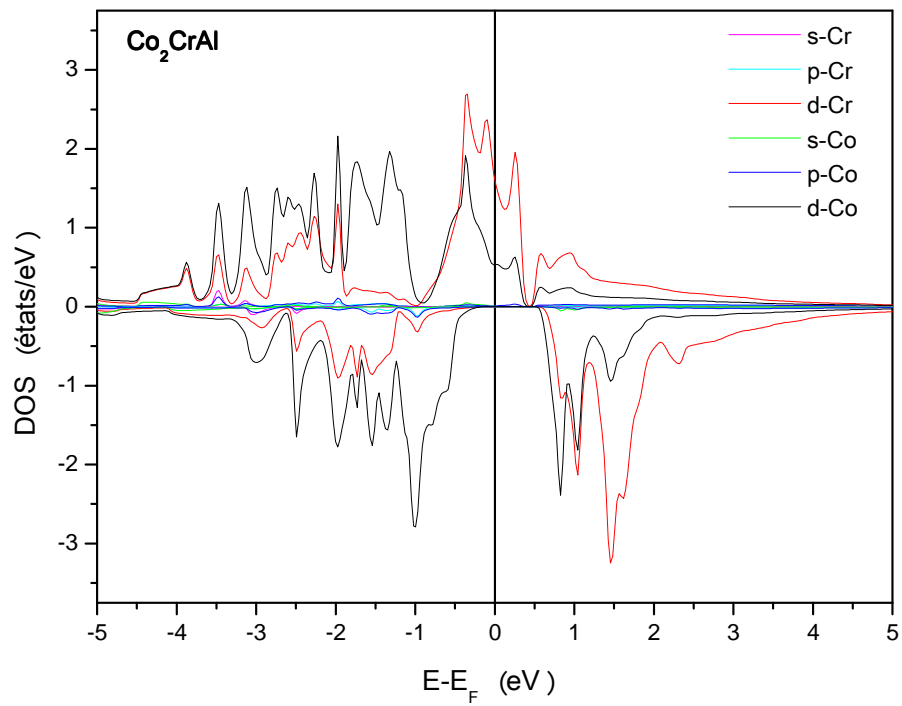
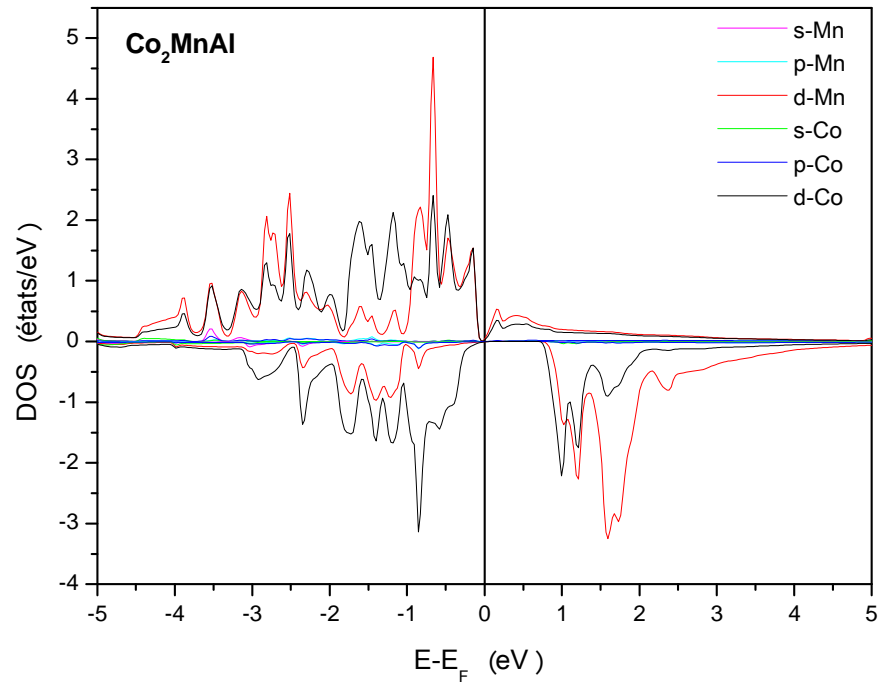


Figure II.8 : Densités d'états partielles (s-p-d) des atomes Co et Mn des alliages Co_2MnAl et Co_2CrAl .

Dans la figure II.9, nous représentons la densité des états e_g et t_{2g} des atomes de Co et de Mn (Cr). On remarque que le gap des spins minoritaires est formé par les états e_g et t_{2g} de l'atome de Co.

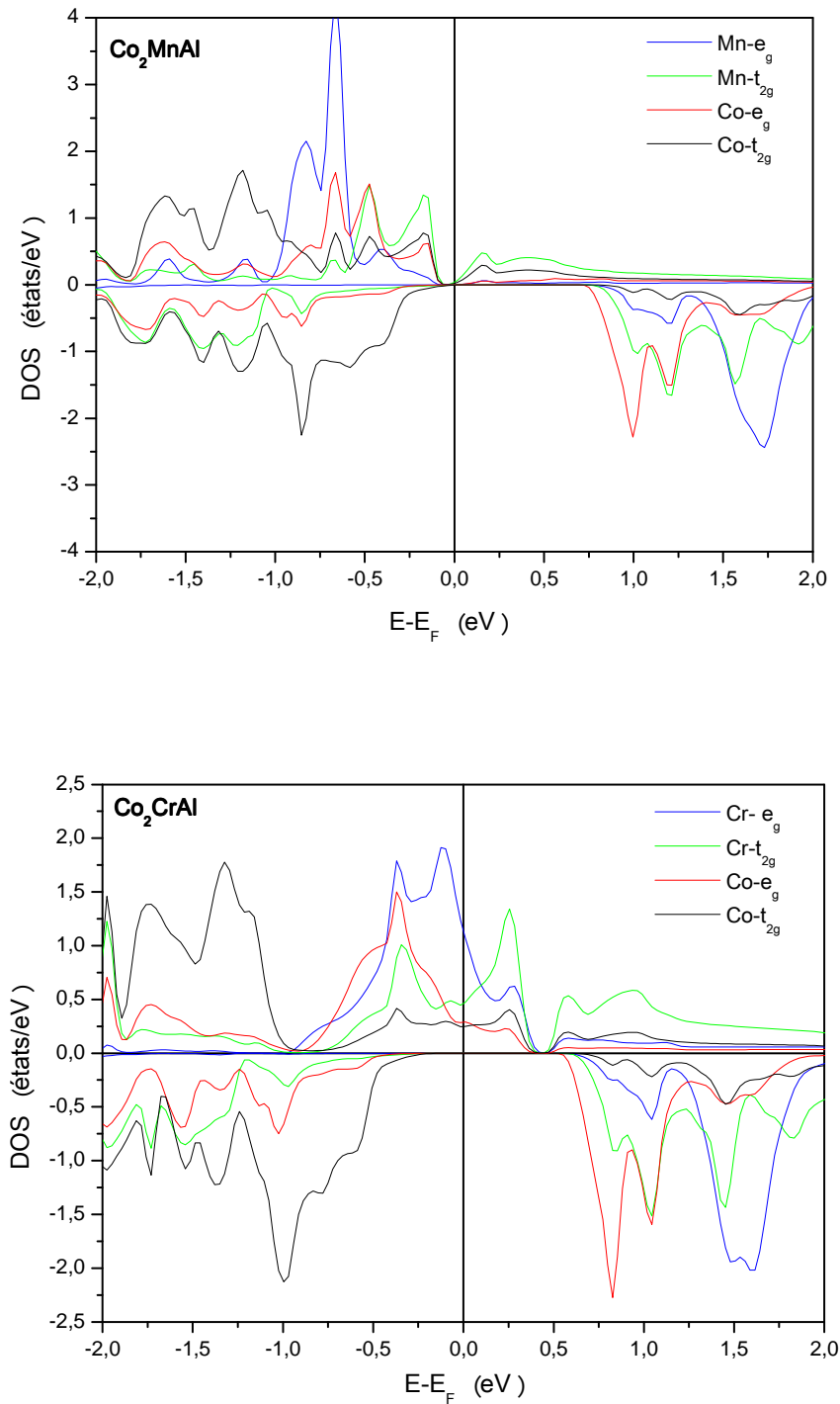


Figure II .9: Densité des états e_g et t_{2g} des atomes Co, Mn et Cr.

La figure II.10 représente la densité d'états totale et partielle de l'alliage Co_2CuAl à l'état ferromagnétique, on remarque que le matériau Co_2CuAl est à caractère métallique pour les deux états de spin.

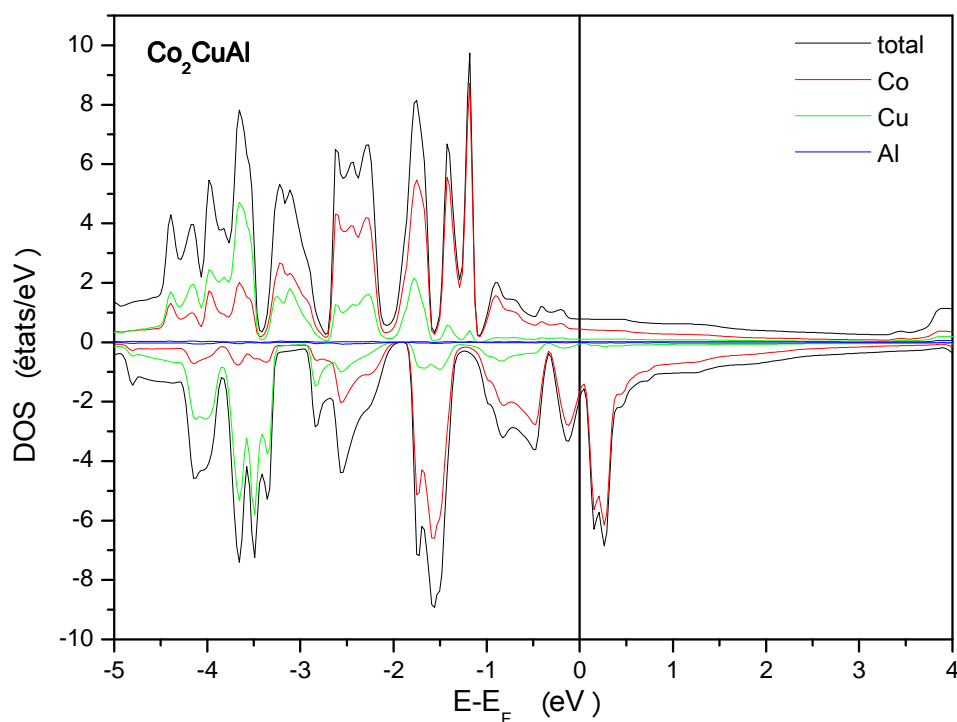


Figure II.10 : Densités d'états totale et partiel des atomes Co, Cu et Al de l'alliage Co_2CuAl .

II.3 Propriétés magnétiques :

II.3.1 Règle de Slater-Pauling :

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique d'un métal 3d peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence. La figure II.11 présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence (comportement de Slater-Pauling). Cette courbe contient deux parties, une partie positive et une négative. Les alliages se plaçant sur la courbe négative présentent un magnétisme itinérant tandis que les composants se situant sur la courbe positive montrent plutôt un magnétisme localisé [18].

Le moment magnétique par atome est donné par la relation:

$$m \approx N_v - 6$$

où N_v est le nombre d'électrons de valence

Le moment magnétique total est donné par le nombre d'électrons majoritaires en excès ($N\uparrow$) par rapport aux électrons minoritaires ($N\downarrow$):

$$m = N\uparrow - N\downarrow$$

Le nombre d'électrons de valence par maille est déterminé par :

$$N_v = N\uparrow + N\downarrow$$

et le moment magnétique total devient :

$$M_{\text{totale}} = N_v - 24$$

Cette relation est dite règle de Slater-Pauling généralisée, elle est utilisée pour déterminer leurs moments magnétiques.

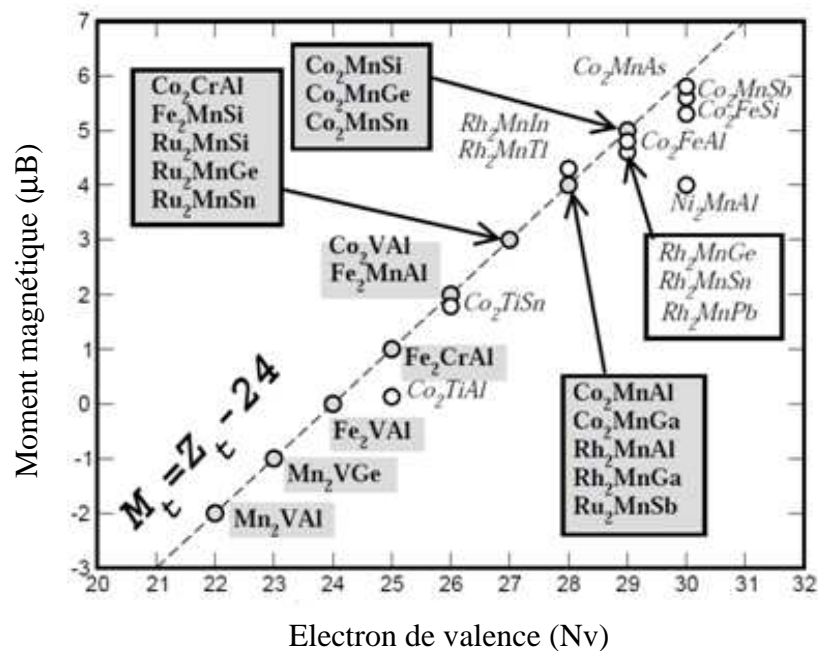


Figure II.11 : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence [18]

Le tableau II.2 regroupe les résultats de calcul du moment magnétique totale M_{total} et partiel en magnéton de Bohr (μ_B) des alliages Co_2MnAl et Co_2CrAl . D'après le tableau les moments magnétiques calculés des alliages Co_2MnAl et Co_2CrAl sont des nombres entiers, caractéristique des matériaux demi-métalliques. Nous remarquons que le moment magnétique total est dû essentiellement à la contribution de l'atome Y. Par contre le moment magnétique du matériau Co_2CuAl n'est pas entier, et caractérise la non demi-métallicité de ce matériau. Nos résultats coïncident bien avec les résultats théoriques déjà trouvés et suivent bien la loi de Slater-Pauling définie précédemment.

Composé	M_{total}	M_{Co}	M_{Y}	M_{Al}
Co_2MnAl	3.999	0.825	2.526	-0.023
	3.97 ^g	0.768 ^g	2.530 ^g	-0.096 ^g
	4.03 ^d	0.80 ^d	2.57 ^d	-0.045 ^d
Co_2CrAl	2.999	0.751	1.487	-0.018
	2.999 ^c	0.832 ^c	1.504 ^c	-0.056 ^c
	3.00 ^f	0.760 ^f	1.630 ^f	
Co_2CuAl	2.48	1.318	-0.017	-0.009

^c[15], ^d[16], ^f[17], ^g[19]

Tableau II.2: Moment magnétique (total et partiel) des composés Co_2YAl .

Ont s'es intéressé aussi au calcul de la polarisation en spin de ces matériaux, les résultats sont regroupés dans le tableau II.3. Nous remarquons que seul le composé Co_2CrAl est polarisée à 100%, le composé Co_2MnAl étant polarisé à 57.58%, par contre le composé Co_2CuA , suite à sa non demi-métallicité, n'est pas polarisé.

DOS(E_F)			
Composé	$N\uparrow$	$N\downarrow$	P %
Co_2MnAl	0.601	0.162	57.58
Co_2CrAl	39.670	0	100
$\text{Co}_2\text{CuAl (full)}$	7.148	85.031	-0.844
$\text{Co}_2\text{CuAl (inverse)}$	10.717	25.097	-0.401

Tableau II.3: Valeurs de polarisation de les alliages Co_2YAl (Y = Mn, Cr, Cu).

II.4 Gap de Bandes :

II.4.1 Variation et origine du Gap :

Le gap ou la bande interdite correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le tableau II.4 regroupe les valeurs du gap des spins minoritaires des alliages Co_2MnAl et Co_2CrAl . Le gap des matériaux étudiés est un gap indirect, avec le maximum de la bande de valence au point Γ et le minimum de la bande de conduction au point X.

Matériau	$a_{\text{eq}}(\text{Bohr})$	Energie du gap (eV)	
		$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-X$
Co_2MnAl	10.7692	0.730	0.690
Co_2CrAl	10.7849	0.748	0.708

Tableau II.4 : Valeurs calculées du gap.

L'origine du gap dans ces matériaux est due aux interactions Co-Co et Mn (Cr)- (Co-Co) représentés par la figure II.12.

Dans l'interaction Co-Co les orbitales d_4 et d_5 s'hybrident pour former une orbitale anti liante doublement dégénérée e_u et une orbitale liante doublement dégénère e_g . Les orbitales d_1 , d_2 et d_3 s'hybrident pour constituer une orbitale liante triplement dégénère t_{2g} et une orbitale anti liante triplement dégénérée t_{1u} .

L'orbital doublement dégénérée e_g de l'interaction Co-Co forme un couple doublement dégénère d'orbitales liantes de plus basse énergie e_g et un couple doublement dégénère d'orbitales anti liantes au niveau de l'énergie élevée e_g . L'orbital triplement dégénère, formée par l'hybridation des orbitales d_1 , d_2 , d_3 et t_{2g} , fait aussi six autres couples, dont trois qui sont liantes, sont au-dessous du niveau fermi et les trois autres sont anti liantes et se situent au niveau de l'énergie élevée.

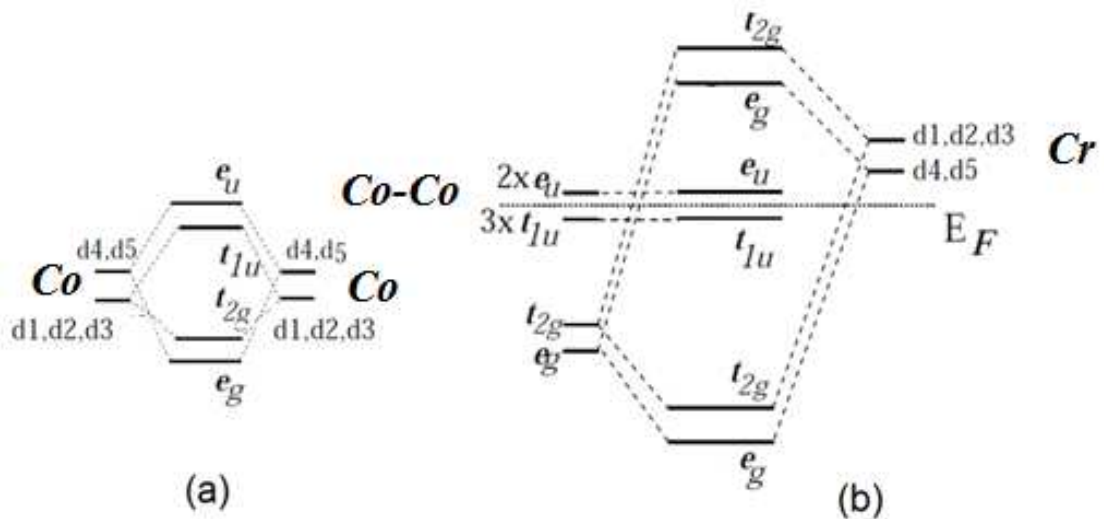


Figure II.12 : Diagrammes d'énergie : Hybridation entre les orbitales d pour les états minoritaires de Co_2CrAl : (a) interaction Co-Co ; (b) Interaction Cr-(Co-Co)

En conséquence de ces interactions, un gap au niveau de Fermi apparait dans la bande minoritaire, la largeur de ce gap est déterminée par l'interaction Co-Co. Ceci peut être confirmé par le tracé de la figure II.13 de la structure de bandes des spins minoritaires et majoritaires de l'alliage Co_2CrAl , où on voit clairement la formation du gap par les états e_g et t_{2g} de l'atome de Co

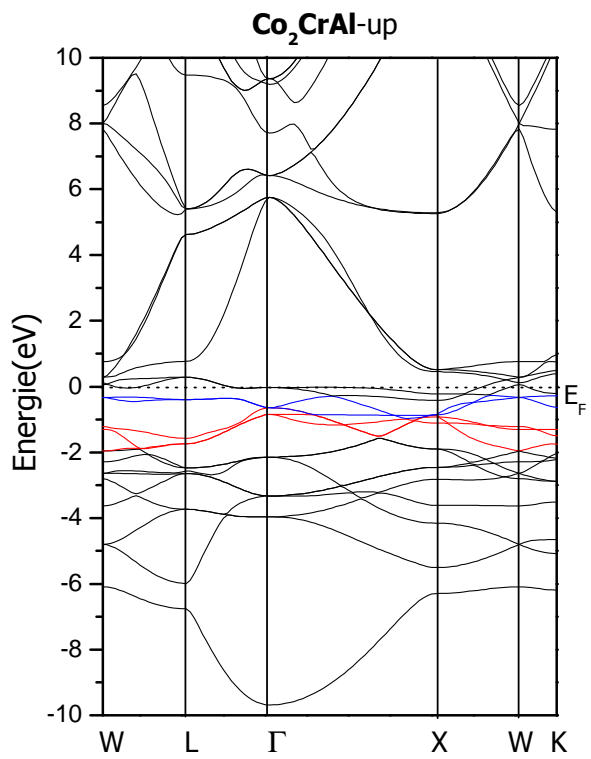
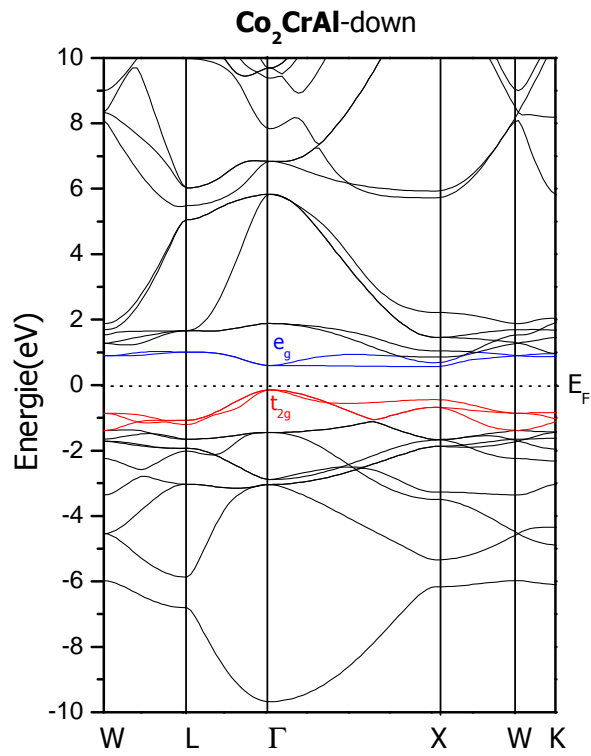


Figure II.13 : Structure de bandes des spins down et up de l'alliage Co₂CrAl

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. A. de Groot and F. M. Mueller, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, (1983).
- [2] H. Tuzcuoglu, thèse de doctorat, Université paris nord-paris XIII, France (2014).
- [3] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, (2002).
- [4] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. *Applied Physics Letters*, 95 :182502, (2009).
- [5] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 (2000).
- [6] G. Ortiz hernandez, Doctorat de l'université de Toulouse, France (2013).
- [7] E. Arras, Thèse de Doctorat, université de Grenoble, France (2010)
- [8] C. Felser, G.H. Fecher, *spintronics*, springer (2013)
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, *Wien2k*, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, édité par KarlHeinz Schwarz, Techn. Universität (Autriche) (2001).
- [10] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [11] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett* 77, 3865 (1996).
- [12] F. D. Murnaghan, *Proc, Natl, Acad, Sci. USA*, 30 (1944).
- [13] H. C. Kandpal et al. *Phys. D, Appl. Phys.* 40 (2007)
- [14] F. Dahmane et al., *J. Supercond Nov. Magn.* , DOI10, 1007/s , (2016).
- [15] F. Dahmane , D. Mesri. Et al, *Modern Phys. Lett. B*, vol. 30. (2016).
- [16] Swetarekha Ram et al., *Philosophical Magazine letters*, vol 91, N°8 (2011)
- [17] M. Kawakmi, *Hyperfine Interact.* 51 (1989).
- [18] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5 (2006).
- [19] I. Galanakis and P.H. Dederichs ,*Lect. Notes phys.* 676 (2005)

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons utilisé le calcul ab-initio, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k, pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Co_2YAl (Y=Cr, Mn, Cu). Les calculs ont été réalisés en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le but initial était de trouver la structure et la phase la plus stable pour chaque composé, moyennant le calcul de l'énergie totale en fonction du volume. Les résultats trouvés montrent que les composés Co_2MnAl et Co_2CrAl préfèrent la structure full-Heusler (Cu_2MnAl) ferromagnétique. Par contre le composé Co_2CuAl possède la structure inverse-Heusler (Hg_2CuAl) ferromagnétique. Les paramètres structuraux trouvés sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux existants.

Cette première partie est primordiale pour la détermination des propriétés électroniques et magnétiques de ces composés. Les matériaux Co_2MnAl et Co_2CrAl présentent un caractère demi-métallique, avec une polarisation en spin de 100 et 57,58% respectivement. Par contre le composé Co_2CuAl dans sa phase inverse-Heusler présente un caractère métallique pour les deux états de spin.

Le moment magnétique total calculé est de 4 μB , 3 μB et 2.48 pour le Co_2MnAl , le Co_2CrAl et le Co_2CuAl respectivement, et suit bien la règle de Slater-Pauling. Le gap de bandes des spins minoritaires dans les matériaux étudiés est un gap indirect dans la direction $[\Gamma\text{-X}]$ et provient essentiellement de la forte hybridation entre les états d de valence élevée et les atomes du métal de transition de valence inférieure. L'origine de ce gap est liée à la différence d'énergie entre les états e_g et t_{2g} de l'atome de Cobalt.