

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique



# THÈSE

En vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat Science

Présentée par :  
Guezlane Mourad

Thème :

---

**CONTRIBUTION A L'ETUDE THEORIQUE DES  
PROPRIETES ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES  
DES MATERIAUX DEMI-METALLIQUES**

---

*Spécialité* : Physique des Matériaux

Soutenue le 01 /02 / 2017

**Devant le jury :**

Président :	<b>Belgacem-Bouzida Aissa</b>	Professeur	Université de Batna 1
Encadreur :	<b>Baaziz Hakim</b>	Professeur	Université de M'sila
Co-encadreur :	<b>Djaballah Yassine</b>	Professeur	Université de Batna 1
Examineurs :	<b>Belbacha El-Djemai</b>	Professeur	Université de Batna 1
	<b>Charifi Zoulikha</b>	Professeur	Université de M'sila
	<b>Nouiri Abdelkader</b>	Professeur	Université de Oum El Bouaghi

*Remerciement*

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** le tout puissant et miséricordieux de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

J'aimerais remercier profondément mon encadreur le Pr.**Hakim Baaziz** de m'avoir accepté pour être son étudiant de doctorat. D'abord, il m'a donné l'occasion de travailler à l'université de M'Sila avec sa remarquable vivacité dans le domaine et en dehors de la physique, que j'ai beaucoup aimé pendant mes six années de recherche. De plus, j'aimerais remercier Mr.Baaziz pour sa patience (surtout avec mes autres préoccupations), son soutien constant et son aide, sa confiance en moi et à mon travail, son esprit ouvert et son intérêt pour les idées nouvelles. De plus, je voudrais le remercier pour sa générosité en partageant ses idées (aussi pour les futurs projets) et pour tout le temps qu'il a toujours donné pour discuter de mon travail et de mes progrès. Je me considère chanceux d'avoir eu l'opportunité de travailler avec vous tout ce temps. J'ai été sincèrement honoré de vous rencontrer et de travailler avec vous.

J'aimerais aussi exprimer la plus profonde gratitude au Pr.**Djaballah Yassice** d'avoir accepté d'être mon Co-encadreur et pour toute son aide depuis mon magister et de m'avoir dirigé vers le bon axe de recherche, j'en suis très reconnaissant.

C'est aussi pour moi, un grand honneur et un grand plaisir de remercier le Pr.**Charifi Zoulikha** pour toute son aide et tous ses conseils qu'elle m'a donné depuis mes premières recherches de magistère.

Un remerciement particulier à mon ancien encadreur, Pr. **Belgacem Bouzida Aissa**, pour avoir accepté de présider mon jury et de m'avoir présenté à ce groupe de recherche et augmenter mes chances de manière significative pour réussir.

Je voudrais remercier sincèrement les membres du jury:

Le Pr. **Belbacha El-Djemai** et le Pr. **Nouiri Abdelkader** pour le temps accordé, leurs commentaires utiles et leur intérêt pour mon travail.

Je remercie également ma sœur **Amel** d'avoir accepté de corriger cette thèse en un temps très court sans oublier la parfaite finition de mon **PÈRE**.

*Dédicace*

*Je dédie ce travail de thèse ...*

*À mon très cher père GUEZLANE LOURADI*

*Et ma très chère mère METLILI MALIKA,*

*Qui ont œuvré pour ma réussite. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour eux. Pour toute leur assistance et leur présence dans ma vie; et qu'ils peuvent être fiers de trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Qu'ils reçoivent à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude. Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venus d'eux. Vous avez su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme, et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Je vous dois tout ce que je suis aujourd'hui et tout ce que je serai demain.*

*Que Dieu le tout puissant vous préserve, vous accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et vous protège de tout mal.*

*À* ma très chère épouse Nawel, ton encouragement et ton soutien étaient la bouffée d'oxygène qui me ressourçait dans les moments pénibles, merci d'être toujours à mes côtés.

*À* mes deux filles, Amira et Rania, la joie de ma vie.

Une dédicace très spéciale à mes frères et mes sœurs, Khirou, Salah Eddine, Fairouz, Amel, Sihem, Samira, ma jumelle Nawel, Fatima el Zahra et la petite Nesrine. En souvenir d'une enfance dont nous avons partagé les meilleurs et les plus agréables moments. Que Dieu le tout puissant exauce tous vos vœux.

*À* ma belle mère, mes beaux frères, mes belles sœurs, ainsi que tout mes neveux et nièces, chacun et chacune par leur nom ; Je prie dieu le tout puissant pour qu'il vous donne bonheur et prospérité.

*À* mes oncles Bachir et Abdel Malek, et à la mémoire de mon oncle Mahmoud et mon beau père Moussa.

*À* la mémoire de mes grands parents, surtout ma très chère grand mère Laroui Fatima.

*À* toute ma grande famille ...

*À* tous mes amis à Batna et Biskra ...

## *Liste des tableaux*

N°	Titre	Page
<b>Tableau.III.1</b>	<i>Le Paramètre de réseau (a) calculé ainsi que le module d'élasticités isostatiques (B) pour les alliages <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Al</math> et <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Si</math> pour les différentes valeurs de x.</i>	92
<b>Tableau.III.2</b>	<i>Le Gap des bandes d'énergie calculé par les trois approximations</i>	95
<b>Tableau.III.3</b>	<i>Les Spins Gap dans les deux directions <math>\Gamma</math> et X calculés par les trois approximations</i>	97
<b>Tableau.III.4</b>	<i>Les moments magnétiques total et partiels <math>m_s</math> (<math>\mu B</math>) calculés pour les alliages <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Al</math> et le <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Si</math> pour les différentes valeurs x (<math>x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1</math>)</i>	126
<b>Tableau.III.5</b>	<i>les valeurs des polarisations P calculées par la GGA et la mBJ</i>	133
<b>Tableau.III.6</b>	<i>La température de Curie <math>T_c</math> (<math>^{\circ}K</math>) calculé pour les alliages <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Al</math> et <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Si</math> aux différentes valeurs x (<math>x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1</math>) par la GGA et la mBJ.</i>	135
<b>Tableau.III.7</b>	<i>Les valeurs des enthalpies de formation calculées par la GGA</i>	138
<b>Tableau.III.8</b>	<i>Changement de la compressibilité B à température variante de 0 à 1000 K</i>	147
<b>Tableau.III.9</b>	<i>Changement de la compressibilité B à pression variante de 0 à 15 GPa (%)</i>	147

## *Liste des figures*

N°	Titre	Page
<b>Figure.I.1</b>	<i>Le Spin de l'électron (<math>U_p=+1/2</math>, <math>D_n=-1/2</math>)</i>	11
<b>Figure.I.2</b>	<i>la structure cristalline <math>L2_1</math> du Full-Heusler (<math>X_2YZ</math>)</i>	23
<b>Figure.I.3</b>	<i>la structure cristalline du <math>CrO_2</math></i>	23
<b>Figure.I.4</b>	<i>Schéma DOS d'un alliage demi-Heusler. <math>\Delta\downarrow</math> est l'écart de l'énergie (le Gap) pour les états de spin-<math>dn\downarrow</math>.</i>	24
<b>Figure.I.5</b>	<i>type <math>I_A</math> du DOS, <math>\Delta\downarrow</math> est l'intervalle d'isolement pour le coté du spin-<math>dn\downarrow</math></i>	25
<b>Figure.I.6</b>	<i>Type <math>I_B</math> DOS.</i>	25
<b>Figure.I.7</b>	<i>Type DOS <math>II_B</math></i>	26
<b>Figure.I.8</b>	<i>Type DOS <math>III_A</math></i>	26
<b>Figure.I.9</b>	<i>MnAs: Les atomes As (cercles pleins) sont dans les coins et les faces centrés. L'atome du Mn (cercle vide) est entouré de quatre atomes As de carbone et est situé à <math>(1/4, 1/4, 1/4)</math> le long du corps et en diagonale. Un schéma de l'hybridation d-p est présenté à droite.</i>	28
<b>Figure.I.10</b>	<i>Schéma de la division du champ cristallin des orbitales 3d pour un spin sous symétrie cubique et l'hybridation d-p dans la structure ZB (Les exposants indiquent la dégénérescence).</i>	29
<b>Figure.I.11</b>	<i>Schéma DOS d'un HM avec la structure ZB.</i>	29
<b>Figure.II.1</b>	<i>Diagramme d'itération dans la procédure auto-cohérente pour résoudre les équations de Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).</i>	65
<b>Figure.II.2</b>	<i>Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.</i>	66
<b>Figure.II.3</b>	<i>Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.</i>	67
<b>Figure.II.4</b>	<i>les fenêtres d'énergie multiple</i>	77

<b>Figure.II.5</b>	<i>la structure du programme Wien2k</i>	80
<b>Figure.III.1</b>	<i>La structure du composé <math>Co_2CrAl</math></i>	89
<b>Figure.III.2</b>	<i>La structure du composé <math>Co_2Cr_{0.75}Fe_{0.25}Al</math></i>	89
<b>Figure.III.3</b>	<i>Les énergies totales calculées pour les composés <math>Co_2CrZ</math> et <math>Co_2FeZ</math> (<math>Z = Al, Si</math>) en fonction de volume avec l'approximation GGA.</i>	90
<b>Figure.III.4</b>	<i>Les Energies totales calculées pour les alliages <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Z</math> (<math>Z = Al, Si</math>) en fonction de volume pour les concentrations <math>x = (0.25, 0.5, 0.75)</math> avec l'approximation GGA.</i>	91
<b>Figure.III.5</b>	<i>Le Module d'élasticité isostatique (Bulk-Modulus) des alliages <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Z</math> (<math>Z = Si, Al</math>) pour les concentrations <math>x = (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)</math> avec l'approximation GGA</i>	93
<b>Figure.III.6</b>	<i>Les Gap des bandes d'énergie minoritaires calculés pour les alliages <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Al</math> (<math>x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1</math>) avec l'approximation GGA et mBJ</i>	94
<b>Figure.III.7</b>	<i>Les Gap des bandes d'énergie minoritaires calculés pour les alliages <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Si</math> (<math>x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1</math>) avec l'approximation GGA et mBJ</i>	94
<b>Figure.III.8</b>	<i>Les structures des bandes d'énergie (Up et Dn) calculées pour les composés <math>Co_2FeSi</math> et <math>Co_2CrSi</math> avec les approximations GGA et mBJ</i>	99
<b>Figure.III.9</b>	<i>Les structures des bandes d'énergie (Up et Dn) calculées pour les composés <math>Co_2FeAl</math> et <math>Co_2CrAl</math> avec les approximations GGA et mBJ</i>	100
<b>Figure.III.10</b>	<i>Les structures des bandes d'énergie (Up et Dn) calculées pour les alliages <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Si</math> (<math>x=0.25, 0.5, 0.75</math>) avec les approximations GGA et mBJ</i>	101
<b>Figure.III.11</b>	<i>Les structures des bandes d'énergie (Up et Dn) calculées pour les alliages <math>Co_2Cr_xFe_{1-x}Al</math> (<math>x=0.25, 0.5, 0.75</math>) avec les approximations GGA et mBJ</i>	102
<b>Figure.III.12</b>	<i>Les densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés <math>Co_2YAl</math> (<math>Y= Cr, Fe</math>) avec les deux approximations GGA et mBJ.</i>	106
<b>Figure.III.13</b>	<i>Les densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés <math>Co_2YSi</math> (<math>Y= Cr, Fe</math>) avec les deux approximations GGA et mBJ</i>	107

<b>Figure.III.14</b>	Les densités d'états (Up et Dn) calculées pour les alliages $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) avec les deux approximations GGA et mBJ	108
<b>Figure.III.15</b>	Les densités d'états (Up et Dn) calculées pour les alliages $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$ ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) avec les deux approximations GGA et mBJ	109
<b>Figure.III.16</b>	Les densités d'états (Up et Dn) partielles s et p du silicium et l'aluminium dans les composés (a) $\text{Co}_2\text{CrSi}$ et (b) $\text{Co}_2\text{CrAl}$ calculées par l'approximation mBJ	111
<b>Figure.III.17</b>	La configuration tétraédrique des atomes Al (Si) avec les atomes X (en bleu)	112
<b>Figure.III.18</b>	Illustration schématique des niveaux d'énergie de <i>I. Galanakis et al [16]</i> pour le composé $\text{Co}_2\text{MnGe}$ (a) L'hybridation des atomes Co-Co (b) L'hybridation (Co-Co)-Mn	113
<b>Figure.III.19</b>	Illustration schématique des niveaux d'énergie de <i>T. Graf [39]</i> pour le composé $\text{Fe}_2\text{VAl}$ (a) L'hybridation des atomes Fe-Al (b) L'hybridation [Fe-Al]-Fe-Mn	114
<b>Figure.III.20</b>	La maille cubique simple des atomes $\text{Co}_1\text{-Co}_2$	116
<b>Figure.III.21</b>	La configuration octaédrique entre les atomes du Cobalt	116
<b>Figure.III.22</b>	La configuration tétraédrique dans le composé $\text{Co}_2\text{CrAl}$ , (1) à gauche $\text{Co}^{(1)}\text{-Cr}$ (2) à droite $\text{Co}^{(2)}\text{-Al}$	117
<b>Figure.III.23</b>	Notre illustration schématique des niveaux d'énergie de la partie minoritaire du composé $\text{Co}_2\text{CrAl}$ (a) L'hybridation entre les atomes des atomes Co et Cr (b) L'hybridation entre les atomes des atomes Co et Al (c) L'hybridation [Co-Cr]-[Co-Al]	118
<b>Figure.III.24</b>	Structure de bande et DOS partielle de la partie minoritaire du composé $\text{Co}_2\text{CrAl}$	120
<b>Figure.III.25</b>	Densité d'états totale et partielle de la partie minoritaire des alliages $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ( $x= 0, 0.25, 0.75, 1$ ) calculée par l'approximation mBJ.	122

<b>Figure.III.26</b>	<i>Les densités d'états (Up et Dn) partielles hybride t<sub>2g</sub> et e<sub>g</sub> du Cobalt et du Chrome dans le composés Co<sub>2</sub>CrAl calculé par les approximations GGA, EV-GGA et mBJ</i>	125
<b>Figure.III.27</b>	<i>Les moments magnétiques calculés de l'alliage Co<sub>2</sub>FexCr<sub>1-x</sub>Al (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) avec les deux approximations GGA et mBJ comparés à la courbe Slater-Pauling</i>	129
<b>Figure.III.28</b>	<i>Les moments magnétiques calculés de l'alliage Co<sub>2</sub>FexCr<sub>1-x</sub>Si (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) avec les deux approximations GGA et mBJ comparés à la courbe Slater-Pauling.</i>	129
<b>Figure.III.29</b>	<i>Le moment magnétique total des éléments Co, Cr et Fe dans l'alliage (a) Co<sub>2</sub>FexCr<sub>1-x</sub>Al et (b) Co<sub>2</sub>FexCr<sub>1-x</sub>Si, pour les différentes concentrations x (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) en utilisant l'approximation mBJ.</i>	130
<b>Figure.III.30</b>	<i>Direction des moments magnétiques partiels dans le composé Co<sub>2</sub>CrAl</i>	131
<b>Figure.III.31</b>	<i>Les valeurs des enthalpies de formation calculées par la GGA</i>	138
<b>Figure.III.32</b>	<i>diagrammes de phases pour l'alliage Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Si</i>	141
<b>Figure.III.33</b>	<i>diagrammes de phases pour l'alliage Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Al</i>	141
<b>Figure.III.34</b>	<i>diagrammes de phases pour l'alliage Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Si utilisant le paramètre de réseau expérimental</i>	142
<b>Figure.III.35</b>	<i>Paramètre de maille pour l'alliage Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Si en fonction de la température pour les trois pressions 0, 5 et 15 GPa</i>	144
<b>Figure.III.36</b>	<i>Paramètre de maille pour l'alliage Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Al en fonction de la température pour les trois pressions 0, 5 et 15 GPa</i>	144
<b>Figure.III.37</b>	<i>Module de compressibilité B pour l'alliage Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Al en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa</i>	145
<b>Figure.III.38</b>	<i>Module de compressibilité B pour l'alliage Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Si en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa.</i>	146
<b>Figure.III.39</b>	<i>Les coefficients de dilatation thermique des alliages Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Si en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa.</i>	148

<b>Figure.III.40</b>	<i>Les coefficients de dilatation thermique des alliages Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Al en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa.</i>	149
<b>Figure.III.41</b>	<i>la capacité calorifique C<sub>v</sub> des alliages Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Z en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa.</i>	150
<b>Figure.III.42</b>	<i>la capacité calorifique C<sub>p</sub> des alliages Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Z en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa.</i>	151
<b>Figure.III.43</b>	<i>la capacité calorifique C<sub>v</sub> des alliages Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Z en fonction de la pression.</i>	151
<b>Figure.III.44</b>	<i>la Température de Debye des alliages Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Si en fonction de la pression</i>	153
<b>Figure.III.45</b>	<i>la Température de Debye des alliages Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Si en fonction de la pression</i>	153

# Table des matières

# Table Des Matières

## Introduction Générale

<b>Introduction Générale</b>	<b>02</b>
------------------------------	-----------

## Chapitre I : Les Demi-Métaux

<b>1. Introduction</b>	<b>07</b>
<b>2. La spintronique</b>	<b>09</b>
2.1. Généralité	09
2.2. Principe de base	10
2.2.a. Principes du spin	10
2.3. Magnéto-Résistance-Géante (GMR)	12
2.4. Les périphériques Spintronique	13
2.4.1 MRAM (mémoire à accès aléatoire magnétorésistif)	13
2.4.2 Transistor à spin	14
2.4.3 Ordinateur quantique	15
2.4.4 Scanner Spintronique	17
<b>3. Les Demi-Métaux</b>	<b>20</b>
3.1. Généralité	20
3.2. Classes des demi-métaux	22
<b>4. Les alliages d'Heusler</b>	<b>30</b>
4.1. Généralité	30
4.2. Les propriétés physiques des alliages d'Heusler	31
4.2.1 Moments magnétiques et la règle Slater-Pauling	31
4.2.2. Gap isolant dans les alliages d'Heusler demi-métalliques	32
4.2.2.1 Alliages demi-Heusler (HH)	33
4.2.2.2 Les alliages Full-Heusler	34
4.2.3 La Polarisation à $E_F$	35
4.2.4 Moments magnétiques	36
4.2.5 Température de Curie	37
4.3. Les alliages Heusler a base de cobalt	38
<b>Bibliographies</b>	<b>40</b>

## **Chapitre II : DFT et FP-LAPW**

<b>1. Introduction</b> .....	<b>45</b>
<b>2. Équation de Schrödinger</b> .....	<b>47</b>
<b>3. L'approximation de Born-Oppenheimer</b> .....	<b>48</b>
<b>4. L'approximation de Hartree-Fock</b> .....	<b>49</b>
<b>5. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)</b> .....	<b>51</b>
5.1. L'approche de Thomas-Fermi .....	51
5.2. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	52
5.3. Les équations de Kohn-Sham .....	53
5.4. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	56
5.4.1. La méthode X .....	56
5.4.2. L'approximation de Ceperley et Alder .....	57
5.4.3. L'approximation de Hedin et Lundqvist .....	58
5.5. L'approximation de la densité locale des spins (LSDA) .....	59
5.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	60
5.7. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko) .....	61
5.8. Potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) .....	62
5.9. L'auto-cohérence dans les calculs .....	64
<b>6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b> .....	<b>66</b>
6.1. Généralité .....	66
6.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	67
6.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	69
6.2.1. Les bases de (FP-LAPW) .....	69
6.3. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ .....	70
6.4. Constructions des fonctions radiales .....	71
6.4.1. Les fonctions radiales non relativistes .....	72
6.4.2. Les fonctions radiales relativistes .....	73
6.5. Résolution de l'équation de Poisson .....	75
6.6. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) .....	77
6.6.1. Les fenêtres d'énergies multiples .....	77
6.6.2. Développement en orbital local .....	78
6.7. Traitement des effets de spin-orbite .....	78
<b>7. Wien2k</b> .....	<b>79</b>

<b>Bibliographies</b> .....	<b>82</b>
<b>Chapitre III : Résultats et Discussion</b>	
<b>1. Introduction</b> .....	<b>86</b>
<b>2. Détail du calcul</b> .....	<b>88</b>
<b>3. Les propriétés structurales</b> .....	<b>89</b>
<b>4. Propriétés électroniques</b> .....	<b>93</b>
4.1. Structure de Bande .....	93
4.2. Densité d'états électronique et l'origine du Gap.....	103
4.2.1. Densité d'état électronique.....	103
4.2.2. L'Origine du gap .....	110
<b>5. Propriétés magnétiques</b> .....	<b>126</b>
5.1. Moment magnétique.....	126
5.2. Polarisation en spin.....	132
5.3. Température de Curie.....	134
<b>6. Les propriétés Thermodynamique</b> .....	<b>137</b>
6.1. Enthalpie de formation $\Delta H_f$ .....	137
6.2. Enthalpie de mélange $\Delta H_m$ et diagramme des phases de miscibilité .....	139
6.3. L'effet de la Température et de la Pression.....	143
6.3.1. Paramètre de maille.....	143
6.3.2. Module de compressibilité $B$ .....	145
6.3.3. Coefficients de dilatation thermique $\alpha$ .....	147
6.3.4. Capacité calorifique ( $C_v$ et $C_p$ ).....	149
6.3.4. Température de Debye $T_D$ .....	152
<b>Bibliographies</b> .....	<b>155</b>

# Introduction Générale

## Introduction Générale

Alors que les progrès rapides de la miniaturisation des dispositifs électroniques à semi-conducteurs conduisent à des caractéristiques de taille inférieure à 100 nanomètres, les ingénieurs et les physiciens sont certainement confrontés à la présence alarmante de la mécanique quantique. Une telle particularité est une propriété quantique de l'électron connue sous le nom de spin, qui est étroitement liée au magnétisme.

Les dispositifs qui s'appuient sur le spin d'un électron pour exécuter leurs fonctions constituent le fondement de la « Spintronique », qui est également connue sous le nom de magnéto-électronique. La spintronique est une nouvelle branche de l'électronique dans laquelle le spin électronique, en plus de la charge, est manipulé pour produire un résultat souhaité. Tous les dispositifs spintroniques agissent selon le schéma simple: (1) l'information est stockée (écrite) en spins comme un spin d'orientation particulier (haut ou bas), (2) les spins, étant attachés aux électrons mobiles, portant l'information le long d'un fil, et (3) l'information est lue à un terminal. L'orientation de spin des électrons de conduction survit relativement longtemps (nanosecondes, comparé à des dizaines de femto secondes ( $10^{-15}$ ) pendant lesquelles le moment des électrons se désintègre), ce qui rend les dispositifs spintroniques particulièrement intéressants pour les applications de stockage de mémoire et de capteurs magnétiques.

Les demi-métaux sont les futurs matériaux pour tous les types d'appareils spintroniques, et c'est ce que pensent plusieurs chercheurs dans ce domaine. La demi-métallicité a d'abord été prédite par De Groot et ses collaborateurs en 1983 lors de l'étude de la structure de bande de l'alliage demi-Heusler NiMnSb. Ensuite, les demi-métaux ferromagnétiques sont devenus l'une des classes de matériaux les plus étudiées. L'existence d'un espace dans la structure de bande de spin de la minorité conduit à une polarisation de spin à 100% des états d'électrons au niveau de Fermi et rend ces systèmes attrayants pour les applications dans le domaine émergent de la spintronique. Dans les demi-métaux, la création d'un courant entièrement polarisé par spin devrait être possible afin de maximiser l'efficacité des dispositifs magnétoélectroniques.

Outre la forte polarisation des spins des porteurs de charge à l'état fondamental, les matériaux demi-métalliques doivent avoir une structure compatible avec les semi-conducteurs de forme zinc-blende utilisés en industrie et possèdent une haute température de Curie pour

pouvoir les utilisés dans des dispositifs fonctionnant à température ambiante. Les informations expérimentales disponibles montrent que les alliages Heusler sont également des systèmes prometteurs à cet égard.

Les alliages Heusler sont connus depuis plus de 100 ans. Ils sont nommés de l'allemand Friedrich Heusler, un ingénieur des mines et chimiste, qui a découvert en 1903 que Cu-Mn-Al était ferromagnétique, bien que l'alliage soit constitué d'éléments non ferromagnétiques. Aujourd'hui, deux classes de matériaux s'appellent les alliages Heusler: les alliages Semi-Heusler ou Half-Heusler (HH) de formule générale XYZ et les alliages Heusler complets ou Full-Heusler (FH) avec la formule  $X_2YZ$ . Les éléments X et Y proviennent du groupe de métal de transition, tandis que le composant Z est l'élément du groupe III-V. Les alliages Half-Heusler ou Full-Heusler sont caractérisés respectivement par les structures  $C1_b$  et  $L2_1$ . Ces composés présentent un comportement magnétique très riche. On trouve dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques: magnétisme itinérant et localisé, antiferromagnétisme, héli magnétisme ou magnétisme non colinéaire.

Récemment, les alliages d'Heusler ont attiré un intérêt expérimental et théorique considérable en raison de trois propriétés uniques qu'ils présentent: 1) Comportement demi-métallique, 2) effet de mémoire de forme magnétique et 3) effet magnétocalorique inverse. Les autres propriétés sont liées à la combinaison des caractéristiques magnétiques et structurelles des alliages Heusler.

Notre travail de thèse est divisé en deux parties. La première partie contient une recherche bibliographique sur les demi-métaux et leur méthodes d'étude théorique basée sur les calculs ab-initio et principalement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans la deuxième partie, les résultats de calculs sont présentés.

La première partie en deux chapitres est organisée comme suit :

Le premier chapitre est consacré au concept des demi-Métaux. Nous commençons dans ce chapitre -après une petite introduction- par des généralités sur la spintronique qui est la technologie dépendante des spins d'électrons. Nous passerons sur ses principes de base pour retrouver l'effet quantique appelé « la magnétorésistance géante (GMR) » observé dans les structures des films minces ainsi que ses applications dans la technologie actuelle et futuriste. Ensuite nous présenterons les matériaux demi-métalliques utilisés dans ce domaine

avec ses différentes classes. La présentation des alliages d'Heusler sera le dernier point du chapitre, ou nous examinerons leurs différentes propriétés physiques (moment magnétique, Gap, polarisation et la température de Curie), ses deux types de structure « Full-Heusler » et « Half-Heusler », et un petit passage sur les alliages Heusler à base de Cobalt.

Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » avec le potentiel complet « FP-LAPW », la méthode d'étude théorique utilisée dans notre travail, basé sur les calculs ab-initio. La méthode théorique la plus utilisée de nos jours est fondée sur les premiers travaux de Thomas et Fermi, et les deux théorèmes de Hohenberg et Khon, ensuite les équations de Khon et Sham, et finalisée par les différentes approximations utilisées pour les énergies d'échange et de corrélation. Une introduction à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée dans ce travail est donnée avec un passage sur le code Wien2K utilisé pour les calculs.

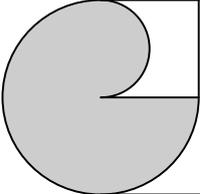
Les résultats de nos recherches sur les alliages Heusler à base de Cobalt choisis sont collectés dans la deuxième partie. La discussion des résultats contiendra au premier titre la discussion des détails de calculs, comme les approximations (GGA, EV-GGA et la MBJ) choisies et les codes utilisés (Wien2K et Gibbs2). Ensuite, les différentes propriétés trouvées ; structurales, magnétiques, électroniques, thermodynamiques et la température de Curie, ainsi qu'une proposition d'illustration schématique des niveaux d'énergie formant le Gap dans la partie minoritaire des spins.

A la fin, la conclusion générale avec la perspective de ce travail sont présentées.



*CHAPITRE*

*I*



# Les Demi-Métaux

## 1. Introduction

Le composant principal du matériel informatique est le circuit intégré (IC). Le nombre de transistors qui peuvent être placés sur un circuit intégré est caractérisé par la loi de Moore (1965) [1] qui décrit une tendance à long terme dans l'histoire du matériel informatique. Selon la loi de Moore, la densité de tassement des transistors sur une puce double environ tous les deux ans. Dans la dernière décennie, les progrès de la technologie de disque dur magnétique ont augmenté la capacité d'un disque dur typique de dizaines de giga-octets (Go) à téraoctets (To); tandis que la densité de bits de têtes magnétiques a augmenté de 60-100% allié annuellement à 10,7 gigabits/in, ce qui suggère que la loi tient toujours. Cependant, il y a une limite à ce conditionnement en raison de la distance interatomique un peu limitée en quelques  $\text{Å}$  dans les matériaux typiques, suggérant que la loi de Moore doit finalement être violée. En outre, une autre question importante est la volatilité de l'information stockée. Par exemple, dans la mémoire vive dynamique (DRAM), les données sont stockées sous forme de charge sur les condensateurs. Par conséquent, à chaque fois que le courant est coupé l'information est perdue. La limite approche de la densité de stockage et de la volatilité de l'information stockée doit être surmontée pour produire des appareils plus rapides et plus petits.

Des technologies innovantes ont été développées après la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) [2,3], pour utiliser le degré de liberté du spin d'électron dans la manipulation de l'information, le stockage et la transmission. Les dispositifs à base de métal sous la forme d'hétérostructures (une jonction entre deux semi-conducteurs dont le gap est différent) ont déjà trouvé des applications dans l'enregistrement magnétique à ultra-haute densité [4], en tant que capteurs GMR [2,5,6], dans la mémoire prototype magnétique à accès aléatoire (MRAM) [7-9], et dans les commutateurs spin-courants [10,11]. Ces dispositifs utilisent des matériaux ferromagnétiques ordinaires, tels que Fe, Co et Ni, qui ont un déséquilibre de spin ou une polarisation électronique de spin  $P$  limité au niveau de Fermi  $E_F$ . L'information peut être codée par le changement de résistance limitée résultant du transport électrique dépendant du spin à travers ces hétérostructures magnétiques. Les avantages de ces dispositifs par rapport aux dispositifs non-magnétiques classiques sont leurs densités d'intégration augmentée, la non-volatilité, la vitesse plus rapide dans le traitement des données, et la consommation d'énergie plus faible.

Pour développer ces nouvelles technologies exploitant le spin des électrons, il est avantageux de tirer partie des technologies établies. Un nouveau domaine combine les semi-conducteurs et le magnétisme. Le terme «spintronique» a été inventé par S. Wolf en 1996 [3]. Il se caractérise par le transport de spin ou de la charge et du spin, dans des matériaux à base de semi-conducteurs. Par conséquent, une première étape cruciale dans le développement de la prochaine génération de technologies à base de spin est le développement de matériaux spintronique. Ces matériaux peuvent être composés de métaux ferromagnétiques, de semi-conducteurs magnétiques avec ou sans dopage, ou avec ce qu'on appelle les "demi-métaux" (Half-Metal). De tels matériaux permettent de créer de nouvelles technologies avec des vitesses considérablement augmentées, des tailles réduites et un stockage non volatile. Les questions relatives aux matériaux sont cruciales concernant la croissance et le contact aux électrodes pour transférer efficacement les spins. Des dispositifs associés sont attendus à partir des transistors de spin à effet de champ, comme les dispositifs de mémoire et des composants pour l'informatique quantique.

Dans ce chapitre nous allons présenter dans le premier titre les notions et l'évolution de la spintronique ainsi que ses applications dans des dispositifs innovants. Ensuite, nous passerons à la description des demi-métaux utilisés dans la spintronique qui nous intéressent dans ce travail, spécialement les alliages d'Heusler complet et demi, comme forme de structure et plus spécifiquement ces alliages à base de Cobalt.

## 2. La spintronique

### 2.1. Généralité :

Les dispositifs électroniques classiques s'appuient sur le transport des porteurs de charges électriques (les électrons ou les trous) dans un semi-conducteur tel que le silicium. Or, les physiciens tentent d'exploiter le «spin» de l'électron plutôt que sa charge pour créer une nouvelle génération remarquable de dispositifs « spintroniques » plus petits, plus polyvalents et plus robustes que ceux qui composent actuellement les puces et les circuits du silicium.

Imaginez un dispositif de stockage de données de la taille d'un atome travaillant à une vitesse de lumière. Imaginez une mémoire d'ordinateur des milliers de fois plus dense et plus rapide que les mémoires d'aujourd'hui et imaginez également une technique de scanner capable de détecter les cellules cancéreuses même si elles sont moins nombreuses. Les choses mentionnées ci-dessus peuvent être possibles avec l'aide d'une science explosive qui est la "Spintronique".

La spintronique est une technologie qui traite des propriétés dépendantes du spin d'un électron au lieu ou en plus de ses propriétés dépendantes de sa charge. Les appareils électroniques conventionnels s'appuient sur le transport de la charge électrique trous-électrons. Mais il y a d'autres dimensions de l'électron, autre que sa charge et sa masse, c'est-à-dire le spin. Cette dimension peut être exploitée pour créer une génération remarquable de dispositifs spintroniques. On pense que dans un proche avenir, la spintronique pourrait être plus révolutionnaire que toute autre technologie.

Comme les progrès rapides de la miniaturisation des dispositifs électroniques à semi-conducteurs conduisent à des caractéristiques de puces inférieures à 100 nanomètres, les ingénieurs et les physiciens sont inévitablement confrontés à la présence imminente de la mécanique quantique, paradoxale et parfois mystérieuse où les propriétés ondulatoires dominent le comportement des électrons avec sa propriété quantique qui est le spin, étroitement lié au magnétisme. Les dispositifs qui reposent sur un spin d'électrons pour accomplir leurs fonctions forment les fondements de la spintronique.

La technologie de traitement de l'information a jusqu'ici reposé sur des dispositifs basés sur la charge - allant du tube à vide maintenant pittoresque aux micro-puces d'un million de transistors aujourd'hui. Ces dispositifs électroniques conventionnels déplacent les charges électriques tout autour, ignorant le spin qui marque le long du trajet de chaque électron.

## **2.2. Principe de base :**

Le principe de base impliqué comme déjà vu est l'utilisation du spin de l'électron en plus de sa masse et de sa charge. Les électrons comme toutes les particules fondamentales ont une propriété appelée spin qui peut être orientée dans un sens ou dans un autre (appelé «spin-up» ou «spin-down») comme une rotation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre ou dans le même sens. Le spin est la cause fondamentale du magnétisme et est une sorte de moment cinétique intrinsèque qu'une particule ne peut ni gagner ni perdre. Les deux états de spin possibles représentent naturellement « 0 » et « 1 » dans les opérations logiques. Le spin est la caractéristique qui fait que l'électron soit un petit aimant complet avec des pôles nord et sud. L'orientation des pôles nord-sud du minuscule aimant dépend de l'axe du spin de la particule.

### ***2.2.1. Principes du spin:***

1. En plus de leur masse, les électrons ont une quantité intrinsèque de moment angulaire appelé spin, comme de si minuscules boules en rotation.

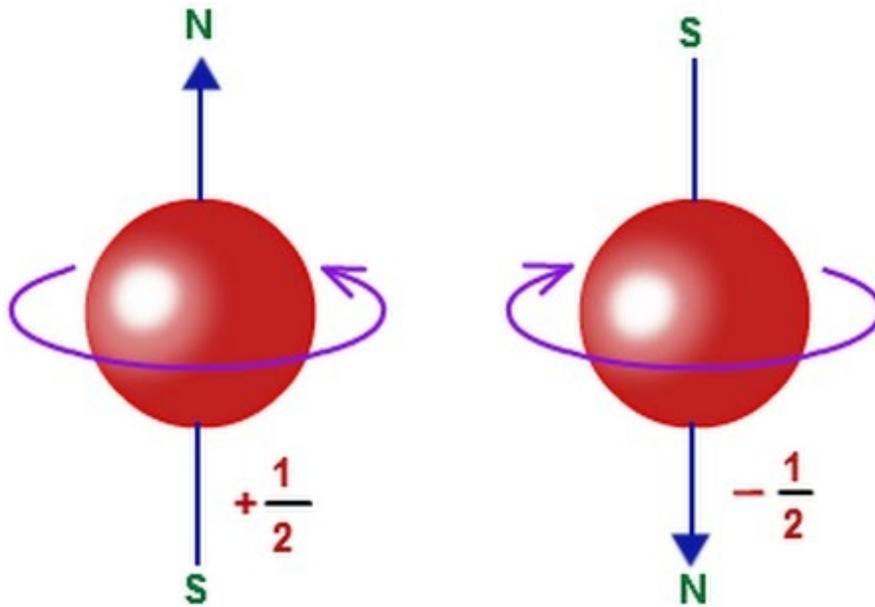
2. Le champ magnétique associé à ce Spin est comme celui d'un petit aimant aligné avec l'axe de rotation

3. Les scientifiques représentent le spin avec un vecteur. Pour une sphère qui tourne de l'ouest vers l'est, le vecteur pointe vers le nord ou vers le haut. Il pointe vers le sud ou vers le bas pour le spin qui tourne au sens inverse.

4. Dans un champ magnétique, les électrons avec «spin-up» et «spin down» ont des énergies différentes.

5. Dans un circuit électronique ordinaire, les spins sont orientés au hasard et n'ont aucun effet sur le flux du courant.

6. Les dispositifs spintroniques créent des courants polarisés en spin et utilisent le spin pour contrôler le flux du courant.



*Figure. I.1. Le Spin de l'électron ( $U_p=+1/2$ ,  $D_n=-1/2$ )*

A l'image d'une petite sphère chargée électroniquement tournant rapidement (figure.I.1). Les charges circulant dans la sphère représentent de minuscules boucles de courant électrique qui créent un champ magnétique. Une sphère tournoyante dans un champ magnétique externe change son énergie totale en fonction de la façon dont son vecteur de spin est aligné avec le champ. D'une autre façon, un électron est comme une sphère de charge en rotation avec une quantité de moment cinétique et un magnétisme associé. Son énergie dépend de l'orientation de son vecteur de spin. En conclusion, le spin avec sa masse et sa charge sont la définition complète des caractéristiques d'un électron. Dans un courant électrique ordinaire, le spin pointe au hasard et ne joue aucun rôle dans la détermination de la résistance d'un fil ou l'amplification d'un circuit de transistor. En revanche, les dispositifs spintroniques reposent sur les différences de transport des électrons spin-up et spin-down.

### 2.3. Magnéto-Résistance-Géante (GMR)

Le magnétisme est une partie intégrale des techniques actuelles de stockage de données. Des disques Gramophone jusqu'aux disques durs du super ordinateur, le magnétisme joue un rôle important. Les données sont enregistrées et stockées sous forme de petites zones de fer magnétisé ou d'oxyde de chrome. Pour accéder à l'information, une tête de lecture détecte les changements minuscules dans le champ magnétique lorsque le disque tourne en dessous. De cette manière, les têtes de lecture détectent les données et les envoient aux différents circuits suivants.

L'effet est observé comme un changement significatif de la résistance électrique selon que l'aimantation des couches ferromagnétiques adjacentes est dans un alignement parallèle ou antiparallèle. La résistance globale est relativement faible pour l'alignement parallèle et relativement élevée pour l'alignement antiparallèle.

Les dispositifs magnétorésistants peuvent détecter les changements dans le champ magnétique seulement dans une faible surface, ce qui est approprié aux dispositifs de mémoire existants. Lorsque nous réduisons la taille et que nous augmentons la densité de stockage des données, nous réduisons alors les bits, de sorte que notre capteur doit également être petit et maintenir une très grande sensibilité. Cette idée a donné naissance à l'effet puissant appelé "magnétorésistance géante" (GMR). Le GMR est un effet de magnétorésistance mécanique quantique observé dans les structures à couches minces composées de couches ferromagnétiques et non magnétiques alternées. Le prix Nobel de physique 2007 a été attribué à Albert Fert professeur à l'Université de Paris pour la découverte du GMR ainsi qu'à Peter Grünberg, qui avec son équipe à Jülich, en Allemagne, a obtenu simultanément des résultats expérimentaux similaires.

La magnétorésistance géante (GMR) est entrée en scène en 1988 par ces mêmes physiciens récompensés par le prix Nobel en 2007, ce qui a mené à l'essor de la spintronique. Il en résulte les effets subtils d'électron-spin dans les matériaux magnétiques multicouches ultra-minces, qui provoquent d'énormes changements dans leur résistance électrique lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Le GMR est 200 fois plus puissant que la magnétorésistance ordinaire. On s'est vite rendu compte que les têtes de lecture incorporant des matériaux GMR sont capables de détecter des champs magnétiques beaucoup plus petits, ce qui permettrait d'augmenter la capacité de stockage d'un disque dur de 1 à 20 gigabits.

## 2.4. Les périphériques Spintroniques :

Les périphériques Spintroniques sont les appareils qui utilisent la technologie Spintronique. Ces dispositifs Spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs. Ils devraient être non volatils, polyvalents, rapides et capables de stocker et de traiter simultanément les données, tout en consommant moins d'énergie. Ces dispositifs jouent un rôle de plus en plus important dans le stockage des données à haute densité telles que la microélectronique, les capteurs, l'informatique quantique et les applications biomédicales, etc.

Certains de ces appareils spintroniques sont

- La Mémoire à accès aléatoire magnétorésistif (MRAM)
- Le Transistor à Spin
- L'Ordinateur quantique
- Le Scanner Spintronique

### ***2.4.1. MRAM (mémoire à accès aléatoire magnétorésistif)***

Un dispositif spintronique important, qui est censé être l'un des premiers dispositifs spintroniques qui ont été inventés, est la MRAM. Contrairement à l'accès aléatoire conventionnel, les MRAM ne perdent pas les informations stockées une fois le courant éteint. Aujourd'hui le pc utilise les SRAM et DRAM connus sous le nom de mémoire volatile. Ils peuvent stocker des informations uniquement s'ils sont sous tension électrique. DRAM est une série de Condensateurs, où un condensateur chargé représentant 1 et un condensateur non chargé représentant 0. Pour conserver le 1, vous devez constamment alimenter le condensateur avec de l'énergie parce que la charge que vous mettez dans le condensateur se perd constamment.

La MRAM est basé sur l'intégration de la jonction tunnel magnétique (MJT). La jonction tunnel magnétique est un dispositif à trois couches ayant une mince couche isolante entre deux ferromagnétiques métalliques. Le courant circule à travers le dispositif par le

processus de tunnel quantique; un petit nombre d'électrons parviennent à sauter à travers la barrière même s'ils sont interdits d'être dans l'isolant. Le courant de tunnel est obstrué lorsque les deux couches ferromagnétiques ont des orientations opposées et sont autorisées lorsque leurs orientations sont identiques. MRAM stocke les bits sous forme de polarités magnétiques plutôt que des charges électriques. Quand une grande polarité pointe dans une direction, elle tient 1, quand sa polarité est orientée dans une autre direction, elle tient 0. Ces bits ont besoin d'électricité pour changer de direction mais pas pour les maintenir. MRAM est non volatile donc, lorsque vous éteignez votre ordinateur, tous les bits conservent leurs 1 et 0.

### ***2.4.2. Transistor à spin***

Dans ces dispositifs, une couche non magnétique qui est utilisée pour transmettre et contrôler les électrons polarisés en spin joue un rôle crucial. Pour le fonctionnement de ce dispositif, les spins doivent d'abord être injectés depuis la source dans cette couche non magnétique puis transmis au collecteur. Ces couches non magnétiques sont également appelées semi-métaux car elles ont de très grandes longueurs de diffusion de spin. Dans la plus part du temps, un problème important apparaît à cause de l'inadéquation de la conductivité entre la source et la couche émettrice. La chose intéressante dans ce cas serait si un alliage de Heusler est utilisé comme source de spin et un alliage semi-métallique de Heusler comme couche de transmission, le problème de la discordance de conductivité pourra être résolu.

Les transistors traditionnels utilisent des courants de charge on-et-off pour créer des bits (les zéros binaires et des informations informatiques). Le transistor "effet de champ de spin quantique" utilisera les états du spin de haut (up) et bas (down) pour générer les mêmes données binaires. On peut penser au spin électronique comme une flèche, qui peut être pointer vers le haut ou vers le bas. "Spin-up" et "spin-down" peuvent être considérés comme un système numérique, représentant le binaire 0 et 1. Le transistor quantique emploie également le mécanisme appelé " spin-flip " pour inverser un spin vers le bas ou changer l'état du binaire de 0 à 1.

Son avantage par rapport aux transistors réguliers est que ces états de spin peuvent être détectés et modifiés sans nécessiter obligatoirement l'application d'un courant électrique. Cela

permet d'avoir un matériel de détection beaucoup plus petit mais encore plus sensible que les appareils actuels, qui utilisent des amplificateurs bruyants pour détecter les charges minimales utilisées sur les dispositifs de stockage de données actuelles. Le résultat final potentiel est que les dispositifs peuvent stocker plus de données dans moins d'espace et consomment moins d'énergie, en utilisant des matériaux moins coûteux. La sensibilité accrue des transistors de spin est également recherchée dans la création de capteurs automobiles plus sensibles, un mouvement est encouragé par une poussée des véhicules plus respectueux de l'environnement.

Un deuxième avantage d'un transistor de spin est que le spin d'un électron est semi-permanent et peut être utilisé comme moyen pour créer un stockage à l'état solide non volatile rentable qui ne nécessite pas l'application constante du courant pour le maintenir. C'est l'une des technologies explorées pour la mémoire à accès aléatoire magnétique (MRAM)

Les transistors de spin sont souvent utilisés dans les ordinateurs pour le traitement des données. Ils peuvent également être utilisés pour produire la mémoire vive d'un ordinateur et sont aussi testés pour une utilisation dans la RAM magnétique. Cette mémoire est ultra-rapide et les informations stockées dessus sont maintenues en place après la mise hors tension de l'ordinateur, un peu comme un disque dur.

### ***2.4.3. Ordinateur quantique:***

Un ordinateur quantique est un dispositif de calcul qui utilise directement les phénomènes de la mécanique quantique, tels que la superposition et l'intrication, pour effectuer des opérations sur des données. Les ordinateurs quantiques sont différents des ordinateurs traditionnels basés sur des transistors. Le principe de base du calcul quantique est que les propriétés quantiques peuvent être utilisées pour représenter des données et effectuer des opérations sur celles-ci. Un modèle théorique est la machine quantique de Turing, également connue sous le nom d'ordinateur quantique universel.

Bien que le calcul quantique soit encore à ses débuts, des expériences ont été menées dont lesquelles les opérations de calcul quantique étaient exécutées sur un très petit nombre de Qubits (bits quantiques). Les recherches pratiques et théoriques se poursuivent et de nombreux organismes de financement gouvernementaux et militaires soutiennent la recherche de l'informatique quantique pour développer des ordinateurs quantiques à des fins civiles ou

celles de sécurité nationale, comme la cryptanalyse (la science qui consiste à déchiffrer un message chiffré sans avoir la clé de déchiffrement).

Si des ordinateurs quantiques à grande échelle peuvent être construits, ils seront capables de résoudre certains problèmes beaucoup plus rapidement que n'importe quel ordinateur classique actuel. Tous les problèmes résolus avec un ordinateur quantique peuvent également être résolus en utilisant un ordinateur traditionnel mais avec beaucoup plus de ressources et de temps.

Dans un ordinateur quantique, l'unité fondamentale d'information (appelée bit ou qubit quantique) n'est pas binaire mais plutôt plus quaternaire. Cette propriété qubit se présente comme une conséquence directe de son adhésion aux lois de la mécanique quantique. Un qubit peut exister non seulement dans un état correspondant à l'état logique 0 ou 1 comme dans un bit classique, mais aussi dans des états correspondant à un mélange ou une superposition de ces états classiques. En d'autres termes, un qubit peut exister en tant que zéro, un ou simultanément comme 0 et 1, avec un coefficient numérique représentant la probabilité pour chaque état.

Chaque spin d'électron peut représenter un bit; par exemple, un 1 pour le démarrage et 0 pour le ralentissement. Avec les ordinateurs conventionnels, les ingénieurs font de grands efforts pour s'assurer que les bits restent dans des états stables et bien définis. En revanche, un ordinateur quantique repose sur des informations de codage au sein de bits quantiques, ou qubits, dont chacun peut exister dans une superposition de 0 et 1. En disposant d'un grand nombre de qubits en superposition d'états alternatifs, un ordinateur quantique contient intrinsèquement un parallélisme massif.

Malheureusement, dans la plupart des systèmes physiques, les interactions avec l'environnement immédiat perturbent rapidement ces états de superposition. Une perturbation typique changerait effectivement une superposition de 0 et 1 au hasard dans un 0 ou un 1, comme processus appelé décohérence. Les qubits de pointe basés sur la charge des électrons dans un semi-conducteur restent cohérents pendant quelques picosecondes ( $10^{-12}$  seconde) au mieux et seulement à des températures trop basses pour des applications pratiques. La décohérence se produit rapidement parce que la force électrique entre les charges est forte et à longue portée.

Dans les dispositifs semi-conducteurs traditionnels, cette interaction forte est bénéfique, permettant un contrôle délicat du flux de courant avec des petits champs électroniques. Cependant Pour les dispositifs quantiques cohérents, c'est un inconvénient.

En conséquence, une expérience a été menée sur les qubits, qui sont basés sur l'électron-spin. Les qubits de spin électronique n'interagissent que faiblement avec l'environnement qui les entoure, principalement par des champs magnétiques non uniformes dans l'espace ou évoluant dans le temps. De tels champs peuvent être efficacement protégés. Le but de l'expérience était de créer certains de ces états de spin cohérents dans un semi-conducteur pour voir combien de temps pourraient-ils survivre. À la grande surprise, les états de spin optiquement excités dans ZnSe sont restés cohérents pendant plusieurs nanosecondes à basses températures - 1000 fois plus longtemps que les qubits basés sur la charge. Les états ont même survécu pendant quelques nanosecondes à température ambiante. Des études ultérieures d'électrons dans l'arséniure de gallium (GaAs) ont montré que, dans des conditions optimales, la cohérence de spin dans un semi-conducteur est possible.

Finalement, concernant les algorithmes (la chose la plus importante dans la programmation), de nombreux algorithmes sous system classique ne donneront la bonne réponse qu'avec une certaine probabilité. Cependant, en initialisant, en exécutant et en mesurant à plusieurs reprises l'ordinateur quantique, la probabilité d'obtenir la bonne réponse peut être augmentée.

#### ***2.4.4. Scanner Spintronique***

Les cellules cancéreuses sont des cellules somatiques qui grandissent dans une taille anormale. Les cellules du cancer ont un échantillon électromagnétique différent par rapport aux cellules normales. Pour de nombreux types de cancer, il est plus facile de le traiter et de le guérir si on le trouve tôt. Il en existe plusieurs types, mais la plupart d'entres eux commencent avec des cellules anormales qui deviennent hors contrôle, formant une masse appelée tumeur. C'elle ci qui peut continuer à se développer jusqu'à ce que le cancer commence à se propager vers d'autres parties du corps. Si la tumeur est découverte quand elle est encore très petite, la guérir peut être facile. Cependant, plus elle passe inaperçue, plus le risque de propagation du cancer est grand et rend le traitement plus difficile.

La tumeur développée dans le corps humain, est enlevée en effectuant une chirurgie. Même si une seule cellule est présente après la chirurgie, elle se transformera en une nouvelle tumeur. Afin d'éviter cela, une approche efficace pour détecter les cellules cancéreuses est nécessaire. Plusieurs recherches sont faites pour introduire une nouvelle voie plus efficace à détecter les cellules cancéreuses après une intervention chirurgicale. Cette détection précise de l'existence de cellules cancéreuses au stade initial elle-même entretient la prévention d'un développement ultérieur de la tumeur.

Une technique de balayage spintronique est une technique efficace pour détecter les cellules cancéreuses même lorsqu'elles sont moins nombreuses. Une approche innovante pour les détecter à l'aide de la Spintronique. La configuration suivante est utilisée pour leurs détections dans un corps humain:

- (a) Source d'électrons polarisée
- (b) Détecteur de Spin
- (c) Champ magnétique

Source d'électrons polarisée:

Un faisceau d'électrons est dit polarisé si leurs spins pointent, en moyenne, dans une direction spécifique. Il y a plusieurs façons d'employer le spin des électrons et de les contrôler. L'exigence pour ce mode est un faisceau d'électrons avec tous ses électrons polarisés dans une direction spécifique.

Détecteurs de spin:

Il y a plusieurs façons de détecter efficacement le spin des électrons. La polarisation de spin du faisceau d'électrons peut être analysée en utilisant:

- (a) Polarimètre Mott
- (b) Polarimètre Compton
- (c) Polarimètre de type Moller

Champ magnétique externe:

Un champ magnétique externe est requis pendant cette expérience. Le champ magnétique est appliqué après la chirurgie. D'abord, il est appliqué à une partie non affectée du corps et ensuite à la partie du corps qui a subi la chirurgie. Il est déjà mentionné que le champ magnétique pourrait facilement modifier la polarisation des électrons.

Les étapes impliquées sont:

1) Le patient est exposé à un champ magnétique fort afin d'aimanter ses cellules corporelles.

2) Un faisceau d'électrons à spin polarisé est introduit sur la partie non affectée du corps et le changement de spin est détecté par un polarimètre. Que ce soit X

3) Un faisceau d'électrons à spin polarisé est introduit sur la partie qui a subi une intervention chirurgicale. Et le changement de spin correspondant est Y

4) Si  $X - Y = 0$ , cela indique que les cellules cancéreuses ont été retirées du corps, sinon il y a la présence de traces de cellules cancéreuses et il faut la traiter de nouveau pour assurer une sécurité complète au patient

Ainsi, cette technique identifie efficacement la présence de cellules cancéreuses dans cette partie du corps qui a subi une intervention chirurgicale pour empêcher tout développement ultérieur.

La nouvelle génération de l'informatique et des technologies de l'information est sur le point de révolutionner le 21<sup>ème</sup> siècle. Nous pensons plutôt qu'il est logique de s'appuyer sur les vastes fondements de la technologie des semi-conducteurs électroniques classiques; nous exploitons le spin de l'électron et créons de nouveaux dispositifs et circuits, ce qui pourrait être plus bénéfique. La spintronique, qui dépend du spin de l'électron, a un grand potentiel pour changer notre vie dans un monde atomique numérique inattendu qui a une capacité de manipulation au niveau atomique. Cela rendrait les choses plus petites, moins coûteuses et plus abordables pour toute l'humanité. Quelle que soit la découverte ou l'invention faite, elle n'aura sa valeur que si elle trouve son utilité dans la vie des gens ordinaires. Nous souhaitons et espérons que les spintroniques entreront dans la vie de l'homme ordinaire.

### 3. Les Demi-Métaux :

#### 3.1. Généralité :

Normalement, un matériau non ferromagnétique, tel que le silicium (Si), a une dégénération de spin dans ses états d'énergie, les énergies sont indépendantes de spin et l'occupation des états spin-up $\uparrow$  et spin-down $\downarrow$  sont égaux, conduisant à une polarisation de spin nulle. D'autre part, Dans un métal ferromagnétique tel que le fer (Fe), cette dégénérescence est brisée et plusieurs états d'un canal de spin (le canal « majorité » par exemple) sont plus occupés que l'autre (le canal « minorité »), conduisant à une valeur non nulle de la polarisation de spin et à des propriétés ferromagnétiques. Puisque les axes de coordonnées peuvent être choisis comme désirés, il est typique de désigner, sans perte de généralité, le spin majoritaire par  $\uparrow$  et le spin minoritaire par  $\downarrow$  et nous adoptons cette convention ici. Le  $P_N$  de polarisation de spin est définie par

$$P_N = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (I.1)$$

Où  $N_{\uparrow}$  et  $N_{\downarrow}$  sont le nombre des états de spin-Up et spin-Dn respectivement au niveau de fermi  $E_F$ . Selon cette définition,  $P_N$  mesure le déséquilibre de spin des électrons mobiles. Une valeur typique de  $P_N$  dans les métaux ferromagnétiques est de 40 ~ 50% à la température ambiante ( $T_A$ ). Il a également été défini, alternativement, comme la fraction nette de la polarisation de spin au niveau  $E_F$ . Dans ce cas, on note par  $P$  pour le distinguer de  $P_N$ , avec

$$P = \frac{d_{\uparrow} - d_{\downarrow}}{d_{\uparrow} + d_{\downarrow}} \quad (I.2)$$

où  $d_{\uparrow}$  et  $d_{\downarrow}$  sont la densité d'états (DOS) de Spin $\uparrow$  et Spin $\downarrow$  à  $E_F$ , respectivement.  $P$  peut donc être directement déterminé à partir du DOS. De Groot et al. (1983) [12] ont prédit une propriété remarquable pour ses alliages demi-métallique (demi-Heusler), NiMnSb. Dans ce composé, les états de spin  $\uparrow$  présentent des propriétés métalliques tandis que les états de spin  $\downarrow$  sont isolants. Au niveau de fermi  $E_F$ ,  $N_{\downarrow}$  et  $d_{\downarrow}$  disparaissent de manière identique. Par conséquent, tous les états à  $E_F$  sont de spin  $\uparrow$  et ainsi le NiMnSb a une polarisation  $P=100\%$ .

Ces propriétés définissent la demi-métallicité et les matériaux qui possèdent ces propriétés sont appelés demi-métaux. Les premiers alliages demi-métalliques ont été développés par Heusler (1903). Des matériaux tels que NiMnSb sont appelés les alliages demi-Heusler. La plupart des soi-disant alliages Heusler-Complet, par exemple,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , sont également prévus pour être des demi-métaux (Half-Metal (HM)) théoriquement et certains ont été confirmés expérimentalement. La différence entre les alliages Heusler complets et demi se trouve dans l'occupation des sites dans la cellule de l'unité, que nous discuterons après.

Il existe également des prédictions de métaux lourds dans d'autres structures, telles que des oxydes [13] dans la structure rutile. Parmi eux, seul  $\text{CrO}_2$  a été vérifiée expérimentalement en HM à basse température. Autres oxydes comme l'arséniure de chrome ( $\text{CrAs}$ ) [14] et le carbure de manganèse ( $\text{MnC}$ ) [15] qui ont la structure Zinc-Blende (ZB) ont été prédits théoriquement être HMs. Dans ce dernier composé, les rôles habituels joués par les canaux de spin majoritaires et minoritaires sont inversés.

Dans tous les cas ci-dessus, les propriétés de transport sont déterminées uniquement par des électrons dans des états en voisinage de  $E_F$  avec une seule polarisation de spin. Dans certaines applications, le transport par la charge et le spin peut être envisagé en même temps. Le transport utilisant le degré de liberté des spins fournit complètement une nouvelles perspectives pour le stockage de l'information et de sa transmission. Il est certainement, question de temps pour intégrer ce type de transport, avec toutes ses possibilités, dans les technologies des semi-conducteurs. Cependant, il y a des préoccupations au sujet de la disparition de la demi-métallicité à la température ambiante ( $T_A$ ) pour ces matériaux. Ils ont démontré expérimentalement que pour atteindre plus de 95% de polarisation de spin et la gardé ainsi, comme pour le  $\text{CrO}_2$ , la température ne doit pas dépasser la  $T_A$  [16]. Aussi, les transitions structurelles et les excitations collectives des ondes de spin et les phonons peuvent entraîner une perte de la demi-métallicité. Dans notre travail nous nous concentrons sur les propriétés électroniques et magnétiques des demi-métaux a basse température, théoriquement à ou près de  $T=0$  K.

### 3.2. Classes des demi-métaux :

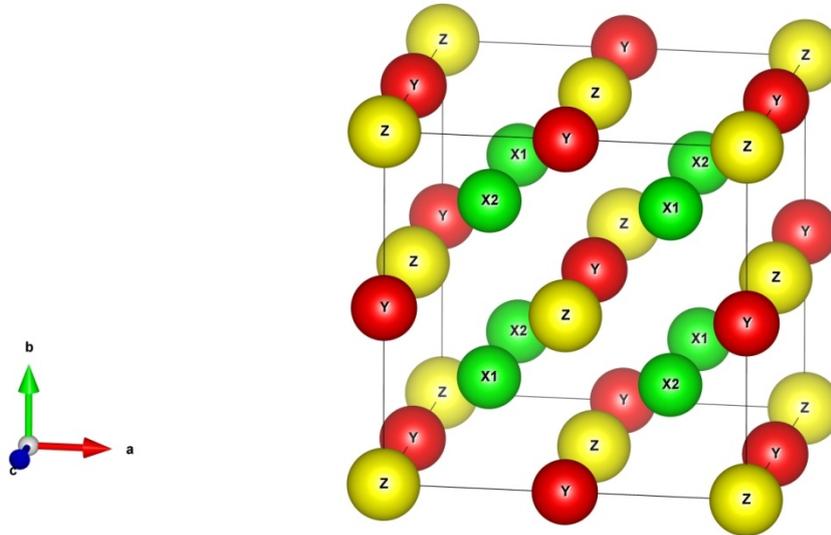
Jusqu'à présent, trois classes principales de HMs ferromagnétiques ont été trouvés avec des structures cristallines distinctes. Ce sont les alliages Heusler [12,17], tels que le  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  (structure  $\text{X}_2\text{YZ}$ ); les oxydes tels que le  $\text{CrO}_2$  [13]; et ceux ayant la structure Zinc-Blend (ZB) par exemple le  $\text{CrAs}$  [14,15], ou la structure du diamant [18].

La cellule unitaire typique d'un alliage Heusler intégral est représentée sur la [figure.I.2](#) et celle du  $\text{CrO}_2$  est représentée sur la [figure.I.3](#). Dans la [figure.I.2](#) les atomes du Co (X1 et X2) sont représentés en vert, les atomes du Cr (Y) en rouge, et les atomes de l'Al par la couleur jaune. Une caractéristique commune de tous ces métaux lourds est qu'ils contiennent au moins un atome MT (métal de transition), tel que Co, Mn ou Fe, dans la cellule unitaire. Leurs états d jouent un rôle clé dans la demi-métallicité. L'interaction entre les états d avec les états d'autres atomes par exemple les états d d'autres atomes MT ou les états p des atomes d'oxygène donne un certain nombre de propriétés distinctives.

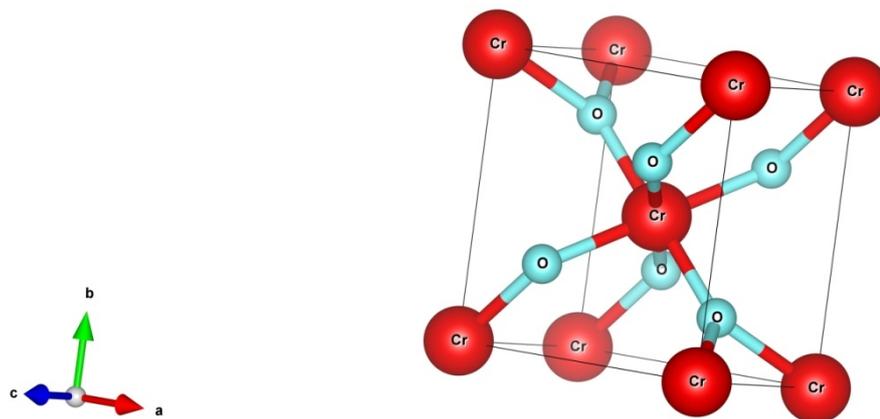
Pour obtenir une compréhension de base des propriétés demi-métalliques et les différences entre les trois classes, nous donnons un aperçu en termes de la densité d'états (DOS) basé sur les propriétés d'un seul électron. Le DOS pour chaque classe présente des caractéristiques distinctes en conséquence des atomes impliqués et la structure cristalline distincte. Un DOS typique présente l'état-s depuis les atomes de type non-MT, tels que les atomes d'oxygène, les pnictures (les composés chimiques basés sur un élément de la famille des pnictogènes) et les éléments du Groupe IV, dans la région de faible énergie de valence. Les états-d du MT sont divisés en triple et double multiplets dégénérés dans un environnement cubique (octaédrique) ou tétraédrique.

Dans le cas cubique, les états triplement dégénérés sont nommés  $t_{2g}$  et ils ont moins d'énergie que les états doublement dégénérés  $e_g$  parce que les lobes des états  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  qui forment la  $t_{2g}$  pointent vers les atomes voisins tandis que les lobes des états  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  qui forment la  $e_g$  pointent vers le deuxième proche voisin. Dans un environnement tétraédrique, l'ordre des deux ensembles est inversé. En fonction de la résistance de l'interaction d-d entre les éléments MT par rapport à l'interaction entre d-p MT et les éléments voisin non-MT, les états occupés, les plus élevés peuvent être soit des d ou des hybrides d-p. L'interaction d'échange ferromagnétique détermine les énergies relatives des états majoritaires et minoritaires ainsi que la valeur du  $E_F$ . En tenant compte des interactions d-d et d-p, la

demi-métallicité dans les trois classes de composés peut être comprise en termes de champ cristallin, l'hybridation et l'interaction d'échange.

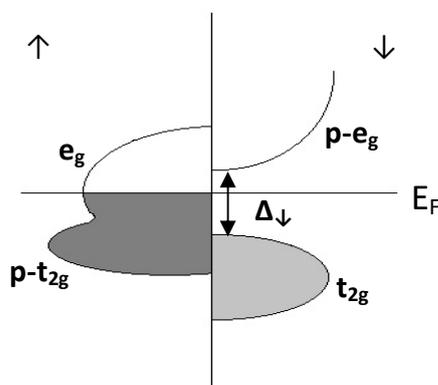


*Figure.I.2 : la structure cristalline  $L2_1$  du Full-Heusler ( $X_2YZ$ )*



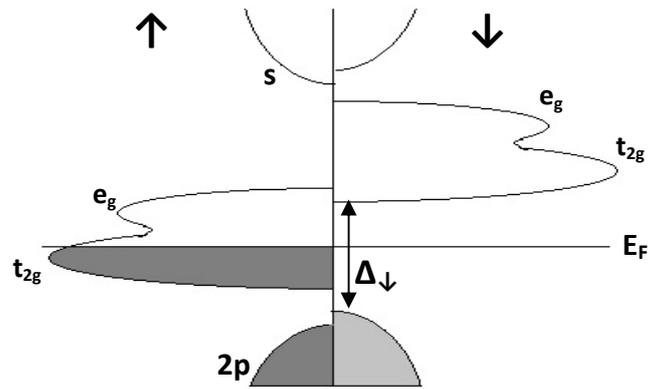
*Figure.I.3 : la structure cristalline du  $CrO_2$*

Dans la [figure.I.4](#), nous montrons le DOS près d' $E_F$  d'un alliage demi-Heusler. En règle générale, un alliage d'Heusler est métallique dans la partie spin-Up. Dans ce cas, l'interaction d-d entre les atomes X et Y d'après le model de Galanakis et al [19] (la discussion de ce model avec plus de détail dans le troisième chapitre) détermine les états près du  $E_F$ . Le niveau de Fermi coupe les états  $e_g$  dans la partie des spins minoritaires. Il y a un chevauchement entre les états  $e_g$  et  $t_{2g}$  dans cette partie en raison de l'interaction d-d. Dans la partie minorité-spin, le gap est formé entre les états d'hybridant d (X-atome) et p (atome de Z) ( $p-t_{2g}$  hybrides) et les états antiliants d ( $e^*$ ) du MT (de l'atome Y). Une caractéristique commune des alliages Heusler est que  $E_F$  est situé dans la plus part des résultats juste en dessous des états du spin $\downarrow$  inoccupés, Cette caractéristique a des conséquences importantes.

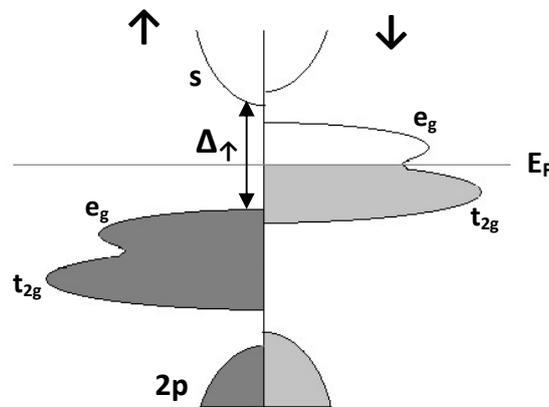


*Figure.I.4 : Schéma DOS d'un alliage demi-Heusler.  $\Delta_{\downarrow}$  est l'écart de l'énergie (le gap) pour les états de spin- $d_{n\downarrow}$ .*

Coey et Venkatesan en 2002 [20] ont classé le DOS des oxydes demi-métalliques en trois types : Le  $I_A$ ,  $I_B$  et  $II_B$  et ils sont représentés sur les [figures I.5, I.6, et I.7](#). L'étiquette « A » indique que le coté du spin $\uparrow$  est conducteur. L'étiquette « B » indique l'inverse c'est-à-dire que le coté du spin $\downarrow$  est conducteur. Dans les trois types, les états les plus faibles des états-s sont en dessous de la gamme d'énergie affichée. Le prochain groupe d'états sont les 2p de l'oxygène. Ce sont des états liés. Les deux cotés du spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$  sont également occupés. Ils éprouvent un petit effet de l'échange ferromagnétique.



*Figure.I.5 : type  $I_A$  du DOS,  $\Delta_{\downarrow}$  est l'intervalle d'isolement pour le coté du spin- $d_{n\downarrow}$*



*Figure.I.6 : Type  $I_B$  DOS.*

Pour le type  $I_A$  HMs ([figure.I.5](#)), la structure suivante dans le DOS est dérivée des états-d du coté spin-up. Ils sont partiellement occupés et l'énergie de Fermi  $E_F$  passe par les états  $t_{2g}$ . Les états  $e_g$  se chevauchent avec les états  $t_{2g}$  et ils sont situés dans les énergies les plus hautes. Ceci est une conséquence du champ cristallin octaédrique. La structure énergétique supérieure suivante est l'état-d inoccupé du coté spin-dn. Tout comme pour le coté spin-up occupé, les états  $e_g$  sont en haut et se chevauchent avec les Etats  $t_{2g}$ . L'isolant (semi-conducteur) gap ( $\Delta_{\downarrow}$ ) est dans le canal spin-dn entre les états  $t_{2g}$  et les états-p liés d'oxygène. Un exemple de ce type de HM est le  $\text{CrO}_2$ .

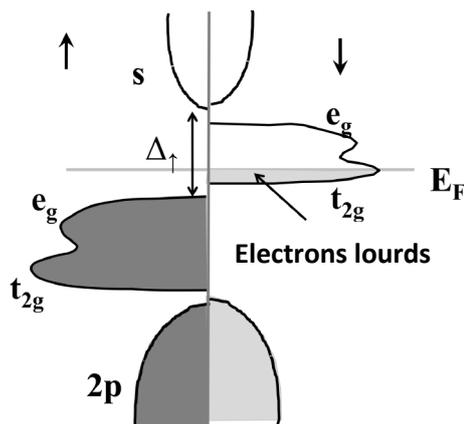


Figure.I.7 : Type DOS  $II_B$

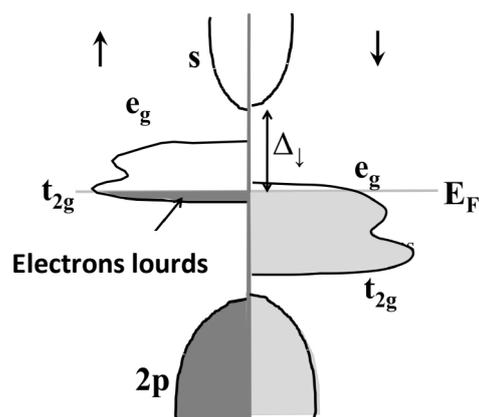


Figure.I.8 : Type DOS  $III_A$

Pour le type  $I_B$  HMs (figure.I.6), la structure suivante au-dessus des états liés d'oxygène p est également dérivée des états-d du côté spin-up. Dans ce cas, cependant, ils sont entièrement occupés. La prochaine structure énergétique plus élevée est le chevauchement entre le  $t_{2g}$  et le  $e_g$  des états du côté spin-dn avec le  $E_F$  qui passe par les états  $t_{2g}$ . L'écart isolant (gap) est formé entre les états d pleinement occupés du spin-up et les états-s antilignes d'oxygène. Un exemple de ce type de HM est le  $Sr_2FeMnO_6$ .

Pour le type  $II_B$  HMs (figure. 1.7), les variétés d'états-d de majorité et minorité spin ne se chevauchent pas. Les énergies basses des états spin-up sont entièrement occupées. Le mécanisme de conduction différent de celui de type  $I_A$  et  $I_B$  des métaux lourds. Les électrons minoritaires  $t_{2g}$  forment des polarons (des électrons localisés couplés avec un champ de polarisation). Le  $Fe_3O_4$  est un exemple de ce type de composé. Les propriétés demi-métalliques de ce type de HM, comme d'autres, peuvent être affectées par des impuretés. Par exemple, si le sous-réseau occupé par des éléments MT (métaux de transitions) est substitué par d'autres éléments, l'échantillon peut être un isolateur de Mott.

Basé sur la mobilité  $\mu$  et la masse effective  $m^*$  des transporteurs mobiles (électrons et trous), plutôt que sur le moment magnétique entier par cellule unitaire, Coey et Venkatesan [20] ont examiné deux autres types de HM (types  $III_A$  et  $IV_A$ ). Tels que ceux indiqués dans le DOS de la figure.I.8 pour un type  $III_A$  HM, les deux canaux de spin traversent  $E_F$ . Cependant, les électrons majorité-spin (spin-up) sont localisés tandis que les électrons minorité-spin

(spin-dn) sont délocalisés. Il y a donc une grande différence de  $\mu$  et  $m^*$  pour les transporteurs de spin différents. Les électrons dans le canal majorité-spin sont essentiellement immobiles; et ainsi la conduction se limite principalement au canal minorité-spin.

Les principales caractéristiques des HMs de types I et II peuvent être qualitativement compris en termes de deux faits essentiels:

(1) Les atomes d'oxygène ont une grande électronégativité.

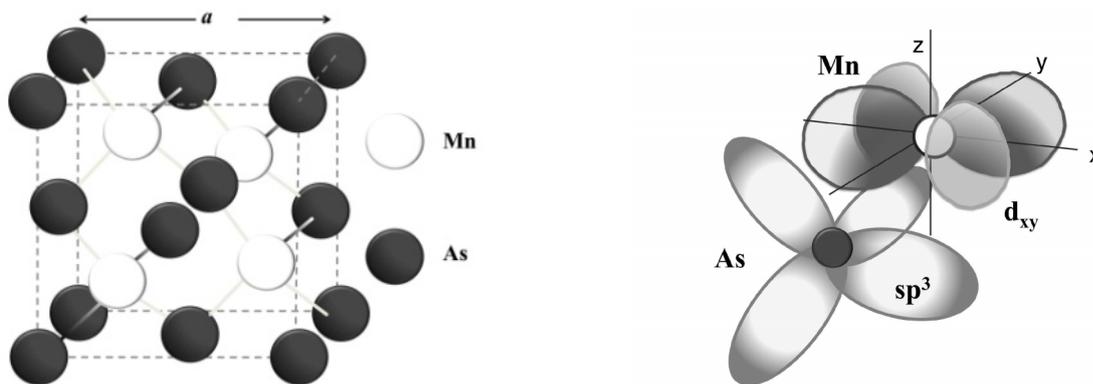
(2) Les éléments MT ont des états-d fermement liés.

Par conséquent, l'atome d'oxygène, essentiellement, ionise les électrons des cations voisins pour remplir ses états 2p. Les états d des cations se divisent en trois fois  $t_{2g}$  et deux fois  $e_g$  dans le domaine octaédrique des atomes d'oxygène. L'interaction d'échange décale les énergies des états minorité-spin par rapport aux états des majorité-spin. Les états d occupés restent localisés sur le site des cations. Les états p des atomes d'oxygène présentent moins d'hybridation avec les états d que ne le font les états p des pnictures ou plusieurs éléments du groupe IV dans les alliages de Heusler en raison de la grande électronégativité des atomes d'oxygène. Il n'y a pas de d-d hybridation parce que les éléments MT sont entourés par les atomes d'oxygène.

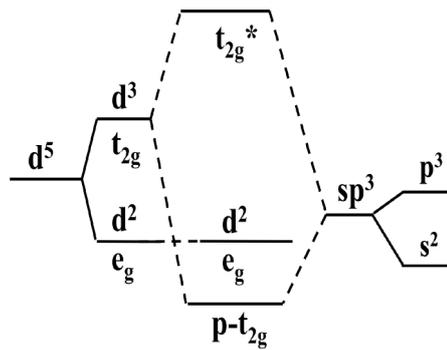
Pour un HM avec la structure de ZB, nous donnons d'abord une discussion qualitative de la liaison, puis commentons les principales caractéristiques du DOS. L'anion peut être un élément de valence IV, V ou VI. Son électronégativité est en général plus faible que celle d'un atome d'oxygène. En raison de l'environnement tétraédrique, les états s et p de l'anion forment des orbitales de type  $sp^3$ , qui pointent vers les cations voisins. Le cation (un élément MT) a ses orbitales quintuples dégénérées d divisés en  $t_{2g}$  et  $e_g$  type d'état dans l'environnement tétraédrique. Les états  $t_{2g}$  sont plus élevés en énergie que les états  $e_g$ , et ils sont composés des états  $D_{XY}$ ,  $D_{YZ}$  et  $D_{ZX}$ . Les Combinaisons linéaires de ceux-ci forment des orbitales directionnels pointant vers les anions voisins. Ces orbitales peuvent interagir avec les orbitales de type  $sp^3$  des anions pour former les états liés et les antiliantes. [figure.I.9](#) montre la structure et la d-p hybridation dans le MnAs. A gauche, les atomes As sont indiqués par des cercles pleins et les atomes de Mn par des cercles vides. Un atome de Mn est situé à  $(1/4, 1/4, 1/4)$  le long du corps d'un cube en diagonale, où « a » est la longueur du cube. La cellule primitive est définie par un atome de Mn et un atome As. A droite de la [figure.I.9](#), le chevauchement

d'un orbital-d du Mn et d'un orbitale- $sp^3$  du As est représenté. Ce chevauchement donne naissance à des états liés et antiliants. Les états liés possèdent le caractère covalent, par exemple le partage de charge avec les voisins. Ce sont les états hybrides d-p. L'énergie des états hybrides liés  $p-t_{2g}$  est inférieure à celle des États  $e_g$ . L'ordre des énergies est représenté schématiquement sur la [figure.I.10](#). Aux extrémités, gauche et droite les niveaux d'énergies des états-d d'un élément MT et les états s et p d'un chalcogénure, pnicture ou un carbure sont représentés. Au centre, les effets du champ cristallin sont illustrés. Pour l'atome MT, les états-d dégénérés cinq fois sont divisés en triple états  $t_{2g}$  et double états  $e_g$ . L'élément non-TM forme l'orbitales du type  $sp^3$ . Au milieu de la figure on remarque les états liés ( $p-t_{2g}$ ) et les états antiliants ( $t_{2g}^*$ ) résultant de l'hybridation d-p.

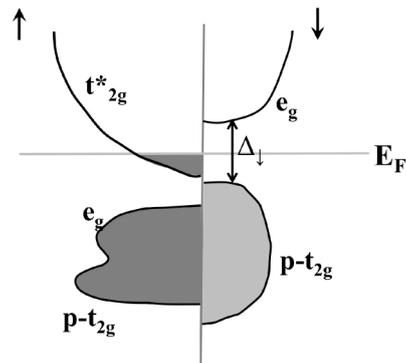
L'ordre de ces états est représenté sur le schéma du DOS dans la [figure.I.11](#). Seuls les états dans le voisinage du  $E_F$  sont représentés. Les états  $e_g$  sont constitués des états  $d_z^2$  et  $d_x^2 - y^2$ . Ils pointent vers les deuxièmes plus proches voisins plutôt que vers les plus proches cations voisins et forment les états antiliants ou bien des bandes dans le cristal. Ils peuvent se chevaucher dans l'énergie avec les états d-p liés ( $p-t_{2g}$ ) ou peuvent être séparés pour former un gap.



**Figure.I.9.** MnAs: Les atomes As (cercles pleins) sont dans les coins et les faces centrés. L'atome du Mn (cercle vide) est entouré de quatre atomes As de carbone et est situé à  $(1/4, 1/4, 1/4)$  le long du corps et en diagonale. Un schéma de l'hybridation d-p est présenté à droite.



*Figure. I.10 : Schéma de la division du champ cristallin des orbitales 3d pour un spin sous symétrie cubique et l'hybridation d-p dans la structure ZB (Les exposants indiquent dégénérescence).*



*Figure.I.11 : Schéma DOS d'un HM avec la structure ZB.*

Comme le montre le canal du spin-dn $\downarrow$ , il existe un gap entre les états liés p-t $_{2g}$  et les états antiliants e $_g$ ; E $_F$  passe par ce gap. Pour les états majorité-spin, un chevauchement entre les états liés p-t $_{2g}$  et les états antiliants e $_g$  est typique, comme le montre la figure. Les états de liaison ont un important caractère anion-p. Pour accueillir le nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire, les états antiliants qui ont l'énergie la plus basse dans le canal majorité-spin sont occupés en raison de la division d'échange des états minorité-spin et majorité-spin. Ces états antiliants sont des états hybrides d-p avec la prédominance du caractère d de l'élément de transition. Cette occupation partielle dans le canal majorité-spin donne la naissance de la demi-métallicité.

Parmi les trois classes de HMs, les états-d sont dominants près de E $_F$  dans les alliages Heusler et les oxydes. L'hybridation est la plus forte dans les HMs ZB. Les états au voisinage de E $_F$  pour ceux-ci sont de caractère hybride d-p.

## 4. Les alliages d'Heusler

### 4.1. Généralité :

Les alliages d'Heusler sont des composés intermétalliques ternaires. C'était l'ingénieur allemand Friedrich Heusler qui a d'abord étudié le composé  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$  en 1903 [21]. En 1971, Webster [22] a rapporté la structure chimique et magnétique des alliages  $\text{Co}_2\text{MnX}$ , avec  $X = \text{Si, Ge et Sn}$ . En 1983, De Groot et al [12], prédisent que le  $\text{NiMnSb}$ , maintenant classé comme un alliage «demi»-Heusler (Half-heusler, « HH »), doit présenter des propriétés demi-métalliques. Depuis, plus de 1000 alliages d'Heusler ont été synthétisés. Comme déjà présenté dans la [figure.I.2](#) une formule chimique typique  $X_2YZ$  est adoptée pour la classe des alliages Full-Heusler (FH) qui sont prévus pour avoir des propriétés demi-métalliques, où  $X$  est un métal de transition (MT). Par exemple, le Co, Fe, Ni ou Pt;  $Y$  est un autre élément MT, tel que Cr, Mn ou Ti; et  $Z$  est un atome appartenant au groupe III, IV ou V, par exemple, Al, Ge, Si, ou Sb.

Le développement récent de la Spintronique a suscité beaucoup d'intérêt pour les alliages d'Heusler. Pour les applications de spintronique, deux critères sont essentiels:

- (1) injection efficace des porteurs de spin polarisés dans les semi-conducteurs.
- (2) Une température  $T_c$  suffisamment haute pour fonctionner à la température ambiante ( $T_A$ ).

Les alliages d'Heusler devraient répondre à ces deux critères puisque leurs structures sont compatibles avec de nombreux semi-conducteurs dans les deux formes élémentaires et composés. La  $T_c$  des alliages d'Heusler est bien au-dessus de la température ambiante  $T_A$ . Cependant, seul le composé  $\text{NiMnSb}$  [23,24] a été trouvé présentant des propriétés demi-métalliques dans une précision de 1/100 d'électrons par formule unitaire et cela expérimentalement. Un grand nombre de ces alliages a été prévu théoriquement pour être demi-métalliques [25]. Ce sont d'excellents candidats pour les matériaux spintroniques.

Il existe deux catégories des alliages d'Heusler [17], les alliages demi-Heusler (half-Heusler HH), comme  $\text{NiMnSb}$  et  $\text{PtMnSb}$ , et les alliages plein ou complet Heusler (Full-Heusler FH), comme  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  et  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ . La structure de la première catégorie  $C1_b$  ([figure.I.2](#)) est différente de la deuxième catégorie  $L2_1$  dans

l'occupation des sites MT dans la cellule unitaire. La structure  $C1_b$  correspond à la structure  $L2_1$  mais avec la position du (X2) inoccupée [26,27].

Un grand nombre d'alliages d'Heusler a été étudié. Cependant, pas de demi-métal (HM) confirmé expérimentalement jusqu'à maintenant sauf le NiMnSb [23,24]. Ils ont été la plupart du temps prévu par des calculs théoriques.

## 4.2. Les propriétés physiques des alliages d'Heusler

Les alliages Heusler sont des matériaux magnétiques et beaucoup d'entre eux ont été prévus pour être demi-métalliques (la conséquence des interactions d-d ou d-p). La propriété ayant l'importance centrale est la polarisation de spin  $P$ , à  $E_F$ . Nous allons nous concentrer sur les moments magnétiques des alliages d'Heusler, le gap et la polarisation de spin des alliages demi-métalliques d'Heusler. Le désordre dans un échantillon est également très important en raison de la complication des dispositifs atomiques dans une cellule unitaire.

### 4.2.1 Moments magnétiques et la règle Slater-Pauling

Le moment magnétique est d'une grande importance dans la spintronique. Slater et Pauling ont développé une règle empirique liant le moment magnétique par atome  $m$  des éléments MT et leurs alliages au nombre moyen d'électrons de valence par atome qui est maintenant connu comme la règle Slater-Pauling. Nous allons discuter la façon dont une règle de type Slater-Pauling s'applique aux moments magnétiques dans les alliages Heusler. Soit  $n_v$  le nombre moyen des électrons de valence par atome, la règle divise  $m$  (moment magnétique par atome) dans deux régions avec Fe ( $n_v=8$ ) dans l'alliage. En outre, comme il est souvent favorable à la majorité des états-d d'être pleinement occupés ( $n_{d\uparrow}=5$ ), conformément à la règle de Hund, on peut définir la valence magnétique  $n_M = 2n_{d\uparrow} - n_v$ . Le tracé de  $m$  vs  $n_M$  est appelé la courbe Slater-Pauling généralisée.

Si l'on définit  $n\uparrow$  ( $n\downarrow$ ) comme le nombre de majorité-spin (minorité-spin) des électrons de valence par atome, le moment magnétique par atome (en  $\mu_B$ ) est

$$m = n\uparrow - n\downarrow = (n_v - n\downarrow) - n\downarrow = n_v - 2n\downarrow \quad (I.3)$$

Le Fe et ses alliages binaires ont généralement environ trois électrons de valence par atome dans le canal minoritaire ( $n_{\downarrow} \approx 3$ ). En raison du gap dans le canal de minorité, les alliages demi-métalliques d'Heusler ont exactement trois électrons par atome dans le canal minoritaire ( $n_{\downarrow} = 3$ ). Mais, à partir de  $m = n_v - 2n_{\downarrow}$ , nous avons

$$m_{HM} = n_v - 6. \quad (I.4)$$

Pour les alliages HH, il y a trois atomes par formule d'unité et dans ce cas le moment par formule unité prédit par la règle ci-dessus devient

$$M_{HH} = N_v - 18, \quad (I.5)$$

Où  $N_v$  est le nombre total d'électrons de valence par unité de formule. Etendant cet argument pour les alliages FH, il y a 4 atomes par formule unité pour un total de 12 bandes occupées dans le canal de spin $\downarrow$ , de sorte que

$$M_{FH} = N_v - 24. \quad (I.6)$$

Par exemple, le demi-métallique  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  a  $N_v = 30$ . La règle ci-dessus donne alors  $M_{FH} = 6 \mu_B$ , conforme à la théorie.

Il faut garder à l'esprit que les règles ci-dessus ( (I.5) et (I.6) ) déterminent seulement le moment par formule d'unité magnétique pour un échantillon HM connu. Elles ne permettent pas de prédire si un échantillon donné est HM ou non. Au contraire, les valeurs de  $n_{\downarrow}$  sont déterminées à partir d'une structure de bande pour chaque alliage tel que suggéré par Kübler en 1984 [28].

#### 4.2.2. *gap isolant dans les alliages d'Heusler demi-métalliques*

Dans les alliages Heusler, les études montrent que les états de spin majoritaires ( $\uparrow$ ) présentent des propriétés métalliques alors que les états de spin minoritaires ( $\downarrow$ ) montrent un comportement d'isolant. Le gap isolant est l'un des caractéristiques essentielles pour avoir des propriétés demi-métalliques. Comme nous l'avons vu déjà, le gap du canal de spin minoritaire isolant dans les alliages HH est généralement formé entre les états liés  $p-t_{2g}$  et les états antiliants  $e_g^*$ . Cependant, cette image n'est pas tout à fait conforme aux conclusions de

certain calculs de structure de bande qui peuvent dépendre des méthodes de structures électroniques et des arrangements atomiques dans la cellule unitaire.

#### 4.2.2.1 Alliages demi-Heusler (HH)

Il y a beaucoup de calculs de NiMnSb et d'autres alliages HH. Les calculs de propriétés ont été effectués par un certain nombre de groupes en utilisant différentes approches théoriques. Mis à part De.Groot et al. [12] qui ont étudiés le NiMnSb, Galanakis [26] a utilisé la méthode KKR, tandis que la méthode LMTO a été utilisée par Kulatov et Mazin en 1990 [29], Youn et Min en 1995 [30], et Halilov et Kulatov en 1991 [31]. L'effet de spin-orbite a été considéré par Youn et Min [30]. Antonov et al. En 1997 [32] ont étendu les résultats de de Groot et al. pour étudier l'effet magnéto-optique dans le NiMnSb, PdMnSb, PtMnSb, et d'autres composés ternaires ferromagnétiques.

La plupart de ces calculs d'alliages HH montrent une caractéristique générale qui est le gap indirecte entre les états occupés au point  $\Gamma$  et l'état inoccupé au point X. Les états de valence sont principalement les états hybrid-p du Sb et les états-d de l'atome Ni (Pd, Pt). L'état de conduction à X est dérivé des antilignes états-d de l'atome Mn. Par conséquent, l'hybridation p-d joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés demi-métalliques des alliages HH. L'interaction spin-orbite ne diminue pas les propriétés demi-métalliques dans ces alliages, sauf pour PtMnSb.

Galanakis [26] a étudié les propriétés électroniques d'une série d'alliages HH en utilisant la méthode KKR. Il ne discute pas les structures de bande pour les deux états de spin pour le NiMnSb parce qu'il a trouvé qu'ils sont similaires à ceux présentés par de Groot et al. [12]. Toutefois, il a noté de façon significative les différences qualitatives entre les deux séries de calculs et en particulier, les rôles joués par les atomes de Ni et Mn. La question la plus critique dans les calculs de de Groot et al. est qu'il n'y a pas d'interaction Ni-Mn (d-d), même si Ni et Mn sont les plus proches voisins. Comme Mn et Sb sont les deuxièmes plus proches voisins, de Groot et al. ont conclu qu'il est peu probable que les p-d et les états associés à ces deux atomes doivent hybrider. En revanche, les calculs effectués par Galanakis concluent que l'état-d du Mn se mélange avec l'états-d du Ni, formant des états près du  $E_F$ . L'hybridation concerne les états-p du Sb et les états-d du Ni autour de 3,5 eV en dessous de  $E_F$ .

parce que ces deux atomes sont proches voisins. Ainsi, ils ont conclu que Sb stabilise non seulement la structure  $C1_b$ , mais il contribue aussi aux Etats qui contrôlent les propriétés demi-métalliques.

En ce qui concerne la règle Slater-Pauling, Galanakis a discuté la règle des 18 électrons d'un échantillon binaire à un semi-conducteur: 8 électrons du Sb et 10 électrons de l'atome de MT. Pour un HM, il doit être remplacé par une règle de 9 électrons pour le canal d'isolation: 4 électrons du Sb et 5 électrons de l'élément MT.

#### **4.2.2.2 Les alliages Full-Heusler**

Il n'y a pas de valeurs expérimentales pour la largeur de bande des alliages FH. Quelques groupes ont calculé les structures de bandes électroniques de plusieurs alliages FH en utilisant la FP-LAPW [33] et la méthode KKR [25].

La valeur du moment magnétique ( $5,29 \mu_B$ ) calculée par la méthode FP-LAPW avec la GGA comme approximation d'échange-corrélation pour le  $Co_2FeSi$  n'est pas proche du moment magnétique prévu par formule unité ( $6.0 \mu_B$ ) basée sur la règle Slater-Pauling, et la position du gap qui peut être inférieure à  $E_F$ . Seulement quand le terme Hubbard  $U$  (répulsion de coulomb) est introduit pour les corrélations électroniques, que les résultats montrent des propriétés HM. Kandpal et al. [33] ont déterminé  $U$  pour le Co entre 2,5 et 5,0 eV et entre 2,4 et 4,8 eV pour Fe. Wurmehl et al. [25] ont trouvé des valeurs  $U$  de 4,8 et 4,5 eV pour Co et Fe, respectivement.

Il y a un accord général au sujet de la caractéristique des gaps d'isolation dans les alliages FH. Les gap calculés sont également indirects, comme dans le NiMnSb, avec le haut de bandes de valence au point  $\Gamma$  et le bas des bandes de conduction au point de X. Les états de conduction sont sensibles aux valeurs  $U$  et sont dérivés des états antiliants d'un élément MT. Que ce soit à partir du Co ou d'un atome Mn ce n'est pas encore clair. De même, la nature de la partie supérieure des états de valence est encore incertaine.

### 4.2.3 La Polarisation à $E_F$

La polarisation  $P$  au niveau de Fermi  $E_F$ , sera une quantité cruciale si tout alliage d'Heusler va être utilisé pour les applications spintronique. Des expériences ont été réalisées par Hansen et al. [23] avec un positron  $p_x$  pour le NiMnSb dans trois directions différentes: [100], [110] et [111]. La direction [100] a été analysée à  $T = 27$  K et les deux autres directions à 8 K. Ces expériences ont mesuré une valeur de Polarisation de 100%, ce qui confirme les propriétés demi-métalliques.

La méthode de réflexion Andreev point de contact a été récemment appliquée au  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  [34]. Le  $P$  mesuré est de  $0,64 \pm 0,01$  à  $x = 0,02$ . Par rapport à la valeur de  $(0,57 \pm 0,01)$   $x = 0$ , la présence de Cr augmente la valeur de  $P$ . Les auteurs suggèrent que cette augmentation est due principalement à l'effet de dopage qui améliore « l'ordre de la structure  $L2_1$  » comme a conclu le XRD et les spectres Mössbauer.

Deux groupes ont réalisé des calculs théoriques pour ces alliages. Les deux groupes ont utilisé la méthode KKR avec des potentiels « muffin-tin ». Fuji et al. en 1990 [35] ont utilisé l'approximation « densité locale de spin » (LSD) de von Barth-Hedin [36] paramétrée par Janak et al. en 1975 [37] pour le traitement de la corrélation électron-électron et ils ont calculé la structure électronique du cristallin  $\text{Co}_2\text{MnX}$  ( $X=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$  ou  $\text{Sn}$ ). La plupart des mesures ont été effectuées en utilisant la réflexion d'Andreev de la surface libre d'échantillons.

D'une manière générale, l'interaction spin-orbite est faible dans ces alliages. Il y a de grands écarts entre les résultats expérimentaux et théoriques pour les valeurs de  $P$ . La plupart des auteurs qui ont travaillé expérimentalement attribuent cela à la présence d'atome non magnétique [38-40]. Ils ont calculé les surfaces idéales de NiMnSb et ils ont montré que les métaux lourds ne sont pas dus à la brisure de symétrie à la surface. Cependant, lorsque l'environnement tétraédrique formé entre surface (111) de NiMnSb et CdS est rétabli, la demi-métallicité est récupérée.

#### 4.2.4 Moments magnétiques

Les moments magnétiques des alliages HH a base de Ni et de Co ont été calculés par Galanakis et al. [41]. les résultats trouvés sont basés sur des constantes de réseau expérimental pour chaque composé. CoVSb a également été étudié théoriquement par Tobola et al. [42]. Ils ont conclu qu'il est un HM avec un moment de spin de  $0.965 \mu_B$ . Sa constante de réseau expérimental est  $5,801 \text{ \AA}^\circ$ . Pour tous les composés étudiés dans le présent document, la caractéristique intéressante est le moment magnétique. Pour Cr remplaçant Mn et V remplaçant Cr, le moment magnétique sera réduit par  $1.0 \mu_B$  indiquant l'existence de moments locaux. Pour Fe remplaçant Mn, en raison du fait que la majorité d'états-d sont maintenant remplis, un électron supplémentaire remplit les états minorité-spin et ainsi les propriétés demi- métalliques seront perdues. Galanakis et al. [41] ont également remarqué que le remplacement de Sb par Te ou Sn détruit la demi-métallicité. Pour Te, l'électron supplémentaire met  $E_F$  au-dessus du gap du canal minorité-spin alors que pour Sn,  $E_F$  tombe en dessous du gap.

Pour les deux composés NiMnSb et CoMnSb,  $E_F$  se trouve dans la partie inférieure du gap d'isolement. L'utilisation de la constante de réseau théorique inférieure à celle de l'expérimental décale  $E_F$  sur le bord supérieur du gap isolant. En outre une compression de 1% du volume place  $E_F$  légèrement au-dessus du gap. L'effet du paramètre de maille sur le moment magnétique local est déterminé dans la sphère atomique. Par exemple, pour NiMnSb, la contraction du réseau augmente l'hybridation entre les atomes Ni et Mn et augmente le moment magnétique de l'atome Ni, tout en diminuant le moment de l'atome Mn. Dans CoMnSb, qui a un plus grand intervalle d'isolement, les moments sur les atomes de Co et Mn sont antiparallèles. Par conséquent, la transition de  $E_F$  sur le bord supérieur du gap d'isolation nécessite une grande contraction du réseau de  $\sim 11\%$ .

Le moment magnétique au niveau de chaque atome est sensible au paramètre de réseau tandis que son total est relativement insensible.

### 4.2.5 *Température de Curie*

L'étude de la dépendance à la température des propriétés magnétiques des systèmes ferromagnétiques itinérants est l'un des problèmes fondamentaux des recherches en cours. Bien que la théorie de la fonctionnelle de la densité ait connu un grand succès dans la description des propriétés fondamentales des systèmes magnétiques, il devient difficile, à des températures non nulle, de calculer ces propriétés à partir de la DFT, en particulier les températures de Curie (ou point de Curie, est la température  $T_C$  à laquelle le matériau perd son aimantation permanente) et Néel (ou point de Néel, est la température  $T_N$  au-dessus de laquelle un matériau antiferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique.).

La température de Curie ( $T_C$ ) d'un alliage Heusler est très importante pour les applications des appareils spintroniques à température ambiante. La température limite des propriétés des systèmes magnétiques et la température de transition de phase ont été étudiées dans des théories de champ-moyen. En 1907 Weiss a proposé un mécanisme phénoménologique menant à l'ordre ferromagnétique dans les métaux de transition 3d [43]. Cette approche est basée sur l'hypothèse que chaque spin interagit avec le même champ magnétique effectif créé par tous les autres spins. L'interprétation de ce mécanisme phénoménologique en termes de modèles quantiques microscopiques apparaît plus tard en 1928 avec le travail de Heisenberg [44]. En raison de sa simplicité, l'approximation de champ moyen est largement utilisée. Elle donne habituellement des résultats qualitativement corrects et donne un aperçu sur la nature des transitions de phase magnétique. Cependant son équation dépendante du paramètre d'échange néglige des facteurs importants comme les dimensions du système ainsi que sa structure. D'autres calculs basés sur les trois dimensions (MFA) donnent des résultats plus proches du réel mais leur forme est beaucoup plus compliquée.

La plupart des valeurs de  $T_C$  mesurées ont été obtenues en inversant la susceptibilité  $\chi$  magnétique. Il est très encourageant de noter que beaucoup d'alliages Heusler ont une  $T_C$  bien au-dessus de la température ambiante.

### 4.3. Les alliages Heusler à base de cobalt

Les demi-métaux ferromagnétiques «HMF», dont on prédit qu'ils présentent une polarisation de spin de 100% à l'énergie de Fermi « $E_F$ », sont maintenant intensivement étudiés dans le domaine de la spintronique [20,45]. Plusieurs types d'alliages Heusler à base de Cobalt (Co) avec la structure Full-Heusler  $L2_1$  ont été reportés à partir des études théoriques d'être des demi-métaux ou présentant une forte polarisation de spin [41,46].

Dans le point de vue pratique, il est nécessaire que ces matériaux ferromagnétiques utilisés comme électrode d'une jonction tunnel magnétique (MTJ) pour la magnétorésistance à effet tunnel (TMR) aient une température de Curie  $T_C$  et une polarisation de spin, élevées. Il a été signalé que la proportion de la TMR des MTJs diminue plus rapidement par rapport à la dépendance de l'aimantation par la température [47,48].

Par conséquent, les alliages Heusler à base de Co qui ont une  $T_C$  élevée sont plus favorables que les autres HMF. En fait, il a été rapporté que les MTJ utilisant des alliages de Heusler à base de Co tels que  $Co_2MnAl$ ,  $Co_2MnSi$ ,  $Co_2Cr_{1-x}Fe_xAl$  et  $Co_2FeAl_{1-x}Si_x$  affichent de grands rapports TMR même à température ambiante [47-51]. Ici, la structure de type  $L2_1$  est l'une des structures hautement ordonnées basées sur la structure de type B2. Les calculs théoriques des alliages  $Co_2MnAl$  et  $Co_2MnSi$  ont montré que la polarisation de spin de la phase B2 est comparable à celle de la phase  $L2_1$  [48,50].

D'autre part, il a été rapporté par des travaux théoriques pour des alliages à base Co [48,49] que  $T_C$  est influencé par la longue distance atomique et que celle de la phase B2 augmente avec le changement vers la phase  $L2_1$ . Cependant, aucune preuve expérimentale confirmant une différence de  $T_C$  entre les phases  $L2_1$  et B2 dans les alliages de Heusler à base de Co n'a été rapportée, indépendamment du fait que la valeur de  $T_C$  est très importante pour les applications. Dans le présent travail, on utilisera seulement la phase  $L2_1$  pour nos alliages.

# *Bibliographie*

**Bibliographie :**

- [1] Moore, G. E. (1965), *Electronics* 38, p. 114.
- [2] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Dau, F. N. V., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A. and Chazelas, J. (1988), *Phys. Rev. Lett.* 61, p.2472.
- [3] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., Molnár, S., Roukes, M., Chtchelkanova, A. and Treger, D. (2001). p. 1488–1495.
- [4] Ross, C. (2001). *Ann. Rev. Mater. Res.* 31, pp. 203–235.
- [5] Parkin, S. S. P., Bhadra, R. and Roche, K. P. (1991). *Phys. Rev. Lett.* 66, pp. 2152–2155.
- [6] Dieny, B., Humbert, P., Speriosu, V. S., Metin, S., Gurney, B. A., Baugart, P. and Lefakis, H. (1992), *Phys. Rev. B* 45, pp. 806–813.
- [7] Daughton, J. (1992), *Thin Solid Films* 216, pp. 162–168.
- [8] Savtchenko, L., Engel, B., Rizzo, N., Deherrera, M. and Janesky, J. (2003), *Us patent.*
- [9] Bussmann, K., Prinz, G. A., Cheng, S.-F. and Wang, D. (1999), *Appl. Phys. Lett.* 75, pp. 2476–2478.
- [10] Albert, F. J., Katine, J. A., Buhrman, R. A. and Ralph, D. C. (2000), *Appl. Phys. Lett.* 77, pp. 3809–3811
- [11] Grollier, J., Cros, V., Hamzic, A., George, J. M., Jaffres, H., Fert, A., Faini, G., Youssef, J. B. and Legall, H. (2001), *Appl. Phys. Lett.* 78, pp. 3663–3665.
- [12] De Groot, R. A., Mueller, F., Engen, P. and Buschow, K. (1983), *Phys. Rev. Lett.* 50, pp. 2024–2027.
- [13] Schwarz, K. (1986), *J. Phys. F: Met. Phys.* 16, pp. L211–L215.
- [14] Akinaga, H., Manago, T. and Shirai, M. (2000a), *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 39, p. L1118.
- [15] Pask, J. E., Yang, L. H., Fong, C. Y., Pickett, W. E. and Dag, S. (2003), *Phys. Rev. B* 67, p. 224420.
- [16] Dowben, P. A. and Skomski, R. (2004), *J. Appl. Phys.* 95, pp. 7453–7458.
- [17] Galanakis, I. (2002b), *J.Phys: Condens. Mat.* 14, pp. 6329–6340.
- [18] Qian, M. C., Fong, C. Y., Liu, K., Pickett, W. E., Pask, J. E. and Yang, L. H. (2006a), *Phys. Rev. Lett.* 96, p. 027211.
- [19] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429.
- [20] Coey, J. M. D. and Venkatesan, M. (2002), *J. Appl. Phys.* 91, pp. 8345–8350.
- [21] Heusler, F. (1903), *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5, p. 219.
- [22] Webster, P. J. (1971), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32, pp. 1221–1231.

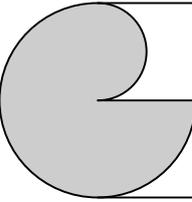
- [23] Hanssen, K., Mijnders, P., Rabou, L. and Buschow, K. (1990), *Phys. Rev. B* 42, p. 1533.
- [24] Hordequin, C., Pierre, J. and Currat, R. (1996), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 162, pp. 75–84.
- [25] Wurmehl, S., Fecher, G., Kandpal, H., Ksenofontov, V., Felser, C., Lin, H.-J. and Morais, J. (2005), *Phys. Rev. B* 72, p. 184434.
- [26] Galanakis, I. (2002a), *Phys. Rev. B* 66, p. 012406.
- [27] Mancoff, F., Boboo, J., Richter, O., Bessho, K., Johnson, P., Sinclair, R., Nix, W., White, R. and Clemens, B. (1999), *J. Materi. Res.* 14, p. 1560
- [28] Kübler, J. (1984), *Physica B+C* 127, pp. 257–263.
- [29] Kulatov, E. and Mazin, I. I. (1990), *J. Phys.: Condens. Mat.* 2, pp. 343–350.
- [30] Youn, S. and Min, B. (1995), *Phys. Rev. B* 51, p. 10436.
- [31] Halilov, S. V. and Kulatov, E. T. (1991), *J. Phys.: Condens. Mat.* 3, p. 6363.
- [32] Antonov, V., Oppeneer, P., Yaresko, A., Perlov, A. and Kraft, T. (1997), *Phys. Rev. B* 56, p. 13012.
- [33] Kandpal, H., Fecher, G., Felser, C. and Schönmühler, G. (2006), *Phys. Rev. B* 73, p. 094422.
- [34] Karthik, S., Rajanikanth, A., Nakatani, T., Gercsi, Z., Takahashi, Y., Furubayashi, T., Inomata, K. and Hono, K. (2007), *J. Appl. Phys.* 102, pp. 043903–6.
- [35] Fuji, S., Sugimura, S., Ishida, S. and Asano, S. (1990), *J. Phys.: Condens. Mat.* 2, p. 8583.
- [36] Von Barth, U. and Hedin, L. (1972).I, *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.* 5, p. 1629.
- [37] Janak, J., Moruzzi, V. and Williams, A. (1975), *Phys. Rev. B* 12, p. 1257.
- [38] Clowes, S., Miyoshi, Y., Bugoslavsky, Y., Branford, W., Grigorescu, C., Manea, S., Monnereau, O. and Cohen, L. (2004), *Phys. Rev. B* 69, p. 214425.
- [39] Ritchie, L., Xiao, G., Ji, Y., Chen, T., Chien, C., Zhang, M., Chen, J., Liu, Z., Wu, G. and Zhang, X. (2003), *Phys. Rev. B* 68, p.104430.
- [40] de Wijs, G. A. and de Groot, R. A. (2001), *Phys. Rev. B* 64, p. 020402.
- [41] Galanakis, I., Dederichs, P. and Papanikolaou, N. (2002b), *Phys. Rev. B* 66, p. 174429.
- [42] Tobola, J., Pierre, J., Kaprzyk, S., Skolozdra, R. V. and Kouacou, M. A. (1998), *J. Phys.: Condens. Mat.* 10, p. 1013.

- [43] P. Weiss, *J. Phys.Radium* 6 661 (1907).
- [44] W. Heisenberg, *Z. Phys.* 49 619 (1928)
- [45] I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76, 323. 2004
- [46] J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745.1983
- [47] T. Marukame, T. Ishikawa, S. Hakamata, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* 90, 012508 2007.
- [48] M. Oogane, Y. Sakuraba, J. Nakata, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki, *J. Phys. D* 39, 834 2006.
- [49] H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 43, L 984 2004.
- [50] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 44, L1100 2005.
- [51] K. Inomata, S. Okamura, and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* 282, 269 2004.



# CHAPITRE

## II



*Théorie de la fonctionnelle  
de la densité (DFT)  
Et  
la méthode des ondes  
planes augmentées linéarisées  
(FP-LAPW)*

## 1. Introduction

L'étude de la Physique de la Matière Condensée et de la Science des Matériaux est fondamentalement concernée par la compréhension et l'exploitation des propriétés du système des électrons en interaction et des noyaux atomiques. La mécanique quantique (MQ) est la description mathématique correcte du comportement des électrons. En théorie, la MQ peut prédire exactement toutes les propriétés d'un atome ou d'une molécule individuelle. Dans la pratique, les équations de la MQ ont seulement été résolues exactement pour quelques systèmes d'électrons. Malheureusement, un matériau réel consiste en un système à plusieurs corps interagissant fortement. Ceci rend la solution de l'équation de Schrödinger -qui est une équation fondamentale en mécanique quantique- complètement impossible.

Un certain nombre de méthodes allant de semi-empirique à l'approche ab-initio (MQ) ont été développées pour l'approximation de la solution des systèmes à plusieurs électrons. Les anciennes méthodes ont généralement besoin de certains paramètres qui sont prises à partir ou ajustées à des expériences. Bien que les calculs semi-empiriques sont beaucoup plus rapides que leurs homologues ab-initio, si certains paramètres pour les simulations semi-empiriques ne sont pas disponibles, ou des phénomènes d'un système ne sont pas encore connus, il ne faut compter que sur des calculs ab-initio.

Le terme ab-initio est latin et veut dire "depuis le début." Ce nom est donné à des calculs qui sont dérivés directement à partir de principes théoriques sans inclusion de données expérimentales. Le type le plus simple de calcul ab-initio de structure électronique est le schéma Hartree-Fock (HF). Il est basé sur une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater. Bien que les résultats de ces calculs à l'aide de système HF soient fiables, l'inconvénient majeur est qu'ils sont des calculs intensifs. Un autre schéma est la DFT, qui est basée sur la densité des électrons plutôt que sur les fonctions d'ondes. Elle est couramment utilisée pour le calcul de la structure électronique des systèmes complexes contenant plusieurs atomes tels que de grosses molécules ou des solides.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes mécaniques les plus populaires et les plus réussies pour l'étude de la matière. Elle offre un moyen puissant et élégant pour calculer les propriétés de l'état fondamental des électrons en interaction. De nos jours, elle est couramment appliquée pour calculer, par exemple, la

structure de bande de solides en physique et l'énergie de liaison de molécules en chimie. Les systèmes peuvent avoir une complexité allant d'un seul atome à un système complexe tel que des protéines et des nanotubes de carbone. La DFT a été largement appliquée à de nombreux domaines de la physique de la matière condensée. En particulier, elle a remarquablement réussi à expliquer les propriétés magnétiques des métaux de transition et de leurs alliages

L'idée principale de la DFT est de remplacer la fonction d'onde électronique à plusieurs corps par la densité électronique comme quantité de base. Alors que la fonction d'onde à plusieurs corps, dépend de  $3N$  variables (ou  $4N$  si le spin est inclus), la densité n'est qu'une fonction de trois variables et est une quantité plus simple à traiter conceptuellement et pratiquement. La DFT réduit les calculs des propriétés de l'état fondamental des systèmes de particules en interaction à la solution des équations de type Hartree pour une seule particule. C'est pourquoi elle a été l'approche la plus utile pour de nombreux systèmes électroniques.

Dans les sections qui suivent, on va principalement introduire la DFT, qui est basée sur la méthode ab-initio. La DFT a été développée plus récemment que d'autres méthodes ab-initio comme la théorie Hartree-Fock et de ses descendants dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger d'où commence tout. Ensuite on passera à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel complet (FP-LAPW) utilisé dans notre travail sous le code Wien2K [1].

## 2. Équation de Schrödinger

La théorie exacte pour un système d'ions et d'électrons qui interagissent est fondamentalement de la mécanique quantique, qui est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps et qui a la forme suivante

$$H \Psi (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) = E \Psi (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \quad (\text{II.1})$$

Où  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}$  représente le spin et les coordonnées cartésiennes des électrons  $N$  dans la molécule, et  $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_n}$  sont les coordonnées nucléaires des noyaux  $N_n$  dans la molécule. L'opérateur Hamiltonien est donné par,

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

Où les énergies cinétiques et potentielles de  $N_e$  électrons (e) et des  $N_n$  noyaux (n) sont donnés par,

$$\begin{aligned} T_e &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\mu=1}^{N_e} \nabla_{\mu}^2 \\ T_n &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{\nabla_k^2}{m_k} \\ V_{en} &= -\sum_{\mu=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{\mu} - \vec{R}_k|} \\ V_{ee} &= \sum_{\mu=1}^{N_e} \sum_{\nu>\mu}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|} \\ V_{nn} &= \sum_{j=1}^{N_n} \sum_{k>j}^{N_n} \frac{Z_k Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{R}_k|} \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

Dans les équations ci-dessus le  $\Psi$  représente la fonction d'onde à plusieurs corps qui décrit l'état du système;  $E$  est l'énergie du système;  $\hbar$  est la constante de Planck divisé par  $2\pi$ ;  $m_k$  est la masse de l'ion  $k$ ;  $m_e$  la masse de l'électron;  $Z_k$  est la charge de valence de l'ion  $k$ .

Les solutions de cette équation (II.2) doivent être obtenues avec plusieurs restrictions importantes. Tout d'abord, la fonction d'onde  $\Psi$  doit être normalisable. Deuxièmement, elle doit être antisymétrique par rapport à l'échange d'une paire d'électrons à spin-coordonnées  $x_i-x_j$  parce que les électrons sont des fermions. Cette exigence est le Principe d'Exclusion de Pauli qui dit que « deux électrons de même spin ne peuvent occuper le même point de l'espace en même temps ». De manière équivalente,  $\Psi(x_1, x_1, \dots) = 0$ . Cela implique que les deux électrons de même spin sont automatiquement maintenus à une distance les uns des autres par l'exigence d'antisymétrie, et ils ne se déplacent pas indépendamment les uns des autres. Leur mouvement est corrélé, indépendamment du fait qu'ils soient des objets chargés électriquement.

Le premier et le second terme de l'Hamiltonien sont les énergies cinétiques des électrons et des ions, respectivement. En règle générale, les ions peuvent être considérés en mouvement lent dans l'espace et les électrons répondent instantanément à tout mouvement ionique dû à l'immense différence de masse entre les ions et les électrons (trois à cinq ordres de grandeur), du fait que le terme de la mécanique quantique pour l'énergie cinétique des ions peut être négligé, et nous prenons leur énergie cinétique en compte comme une contribution classique. Cela correspond à l'approximation de Born-Oppenheimer.

### 3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer [2] est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux se déplacent plus rapidement que ces derniers. En d'autre terme, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux et leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme  $T_N$ , et nous considérons que  $V_{NN}$  est constante. Ce qui permet de mettre

$$H^e \cong T_e + V_e + V_e \tag{II.4}$$

Alors

$$H^e \cong -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq v}^N \frac{1}{r_{iv}} \quad (\text{II.5})$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la résolution de l'équation II.5 reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

## 4. L'approximation de Hartree-Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme d'Hamiltoniens ou chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.6})$$

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + u_i(\vec{r}_i) + \mu_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.7})$$

Tel que

$$u_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (\text{II.8})$$

L'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans les champs de tous les noyaux  $k$ .

$$\mu_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.9})$$

C'est le champ effectif de Hartree

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_e(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

$V_H$ : Le potentiel de Hartree.

$V_N$ : Le potentiel d'interaction électron-toutes autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_e(\vec{r}) \psi_i = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.12})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (\text{II.13})$$

L'équation (II-12) est bien une solution de l'équation (II-11) mais elle ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de «Hartree-Fock» [3,4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree est celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions manquantes dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II.14})$$

$\psi$  doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

## 5. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en effet une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [5] et de Fermi [6]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dits de Hohenberg et Kohn [7].

### 5.1. L'approche de Thomas-Fermi

Historiquement, la théorie de la fonctionnelle de densité date conceptuellement du modèle de Thomas-Fermi. L'énergie totale du système se constitue de:

1. l'énergie cinétique des électrons.
2. Leur interaction coulombienne.
3. Leur interaction avec les noyaux.
4. L'énergie d'échange et de corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. En 1927, Thomas et Fermi [5,6] ont montré que pour des électrons en interactions qui se déplacent dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ , la relation entre ce potentiel et la distribution de densité  $\rho(r)$  peut être écrite sous la forme

$$\rho(r) = \alpha [\mu - v_e(r)]^{3/2} \quad (\text{II.16})$$

Où  $\alpha = \left(\frac{1}{3\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$ ,  $\mu$  est le potentiel chimique indépendant de la position « r » et le

second terme dans l'équation (II.16) est le potentiel électrostatique classique généré par la densité électronique  $\rho(r)$ .

$$v_e(r) = v_e(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II.17})$$

L'équation (II.16) fonctionne bien pour les systèmes qui ont une densité variant lentement. Bien qu'elle fût une première étape importante, la précision de l'équation de Thomas-Fermi est limitée car elle néglige les effets d'échange et de corrélation.

Hohenberg et Kohn sont partis de la théorie de Thomas-Fermi et ont établi la relation entre la densité électronique  $\rho(r)$  et l'équation de Schrödinger à électrons multiples. Ainsi, le travail de Hohenberg et Kohn est considéré comme étant au cœur de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## 5.2. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [7]. Leurs deux théorèmes sont comme suit :

### Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $n(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $v_e(\vec{r})$  donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée par une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental,  $n_0$ , comme suit :

$$E = \langle H \rangle = F[n] + \int v_e(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.18})$$

$$F[n] = \langle U + T \rangle \quad (\text{II.19})$$

$T$  et  $U$  sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. On fera appel à l'approximation de Hartree et on trouvera :

$$F[\rho] = \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \quad (\text{II.20})$$

$G[\rho]$  représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

### **Théorème 02 :**

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \min_{\rho} E(\rho) \quad (\text{II.21})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie  $E(\rho)$ , et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

## **5.3. Les équations de Kohn-Sham**

Kohn-Sham (KS) ont simplement révisé la fonctionnelle de l'énergie cinétique qui a permis de faire de la DFT un outil pratique. Ils ont fourni une procédure pratique pour obtenir la densité de l'état fondamental. Ils ont introduit aussi un moyen de traiter exactement l'énergie cinétique des particules non-interactives qui est la partie dominante de l'énergie cinétique totale. Dans l'approche KS, la fonction d'onde électronique beaucoup plus compliquée est remplacée par une densité électronique plus simple. La mise en œuvre

de l'approche DFT par KS a réduit le problème intraitable à plusieurs corps des électrons en interaction dans un potentiel statique à un problème traitable d'électrons non-interactants se déplaçant dans un potentiel effectif.

En 1965, Kohn et Sham ont montré que le problème variationnelle de la minimisation de la fonction énergétique peut être résolu en appliquant la méthode lagrangienne des multiplicateurs indéterminés [8]. Ces équations ont pour but la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\psi_0$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ic}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 22})$$

$\psi_i(\vec{r})$ : la fonction d'onde de l'électron  $i$ .

$V_{ic}(\vec{r})$ : représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$ : représente le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II. 23})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation  $E_X$  par rapport à la densité :

$$V_X(\vec{r}) = \frac{\partial E_X[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 24})$$

Donc les équations de Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H \psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_e(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 25})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{e.}(\vec{r}) = V_{e.}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \rho(\vec{r}_j) d_j v_x(\vec{r}) \quad (\text{II.26})$$

Les orbitales K-S sont décrites par l'expression suivante

$$\psi_i(\vec{k}', \vec{r}') = \sum_i C_{i.} \psi_j(\vec{k}', \vec{r}') \quad (\text{II.27})$$

$\psi_j(\vec{k}', \vec{r}')$ : sont les fonctions de base.

$C_{i.}$ : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne  $H$  et le chevauchement  $S$  sont construits, L'équation séculaire sera définie comme suit :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.28})$$

L'équation de Kohn-Sham doit être résolue de manière cohérente. Habituellement, on commence par une estimation initiale de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , puis on calcule le potentiel effectif correspondant  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  et on résout les équations de Kohn-Sham pour le  $\Psi_i$ . De celle-ci on calcule une nouvelle densité et on recommence. Cette procédure est ensuite répétée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Une fois cela est fait, l'énergie de l'état fondamental peut être exprimée par la formule de Kohn-Sham.

$$E_0 = \sum_i \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int d r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + E_x[\rho(r)] - \int v_x(r)\rho(r) d \quad (\text{II.29})$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour  $E_x[\rho(\vec{r})]$  qui est la partie la plus importante et la plus compliquée. Pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

## 5.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Comme nous l'avons remarqué dans la section précédente, la solution d'un problème à plusieurs corps est possible si la fonction d'échange et de corrélation est connue dans l'équation de Kohn et Sham. Mais malheureusement, la forme exacte de ce fonctionnel n'est pas connue; alors de nombreuses approximations ont été faites et c'est ici que l'approximation entre dans la théorie.

Une de ces approximations est appelée l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation (LDA)), dans laquelle la fonctionnelle  $E_{XC}(\rho)$  est la même que pour le gaz d'électrons homogène. Nous savons que pour le gaz d'électrons homogène, la distribution de la densité de charge est uniforme. Ainsi,  $E_{XC}(\rho)$  pour LDA peut être donné par

$$E_X^L[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_X[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.30})$$

Où  $\varepsilon_x[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation (II.30) peut être interprétée par la division du système d'électrons inhomogène dans des volumes infiniment petits avec des densités constantes.

L'idée est très simple. A chaque point de l'espace, l'énergie d'échange et de corrélation ( $E_{XC}$ ) est approximée localement par l'énergie  $E_{XC}$  d'un gaz électronique homogène ayant la même densité électronique que celle présente à ce point. LDA est basé sur la nature locale de  $E_{XC}$  et son hypothèse est que la distribution de la densité ne varie pas trop rapidement. En dépit de sa simplicité, LDA fonctionne assez bien même pour des systèmes plus réalistes.

### 5.4.1. La méthode X

Cette approximation dite la méthode X a été formulé par Slater [9] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_x[\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{3}{4}}(r) d^3r \quad (\text{II.31})$$

L'énergie d'échange  $E_x[\rho]$  est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  et elle contient un paramètre ajustable. Ce paramètre  $\alpha$  a été optimisé empiriquement pour chaque atome [10] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement 3/2.

Avec la méthode  $X$ , Slater a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [11]), est donné par :

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{3}{2} - 6\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 32})$$

#### 5.4.2. L'approximation de Ceperley et Alder

Dans cette approximation l'énergie  $\varepsilon_X(\rho)$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -C_X \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{II. 33})$$

Avec :

$$C_X = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 34})$$

Ce qui donne [31] :

$$C_X = \frac{C_X}{3} \rho^{-2/3} \quad (\text{II. 35})$$

L'énergie de corrélation  $\varepsilon_X(\vec{r})$  est paramétrisée par Perdew et Zunger [12] par un calcul de Monté Carlo. Ainsi en posant :

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 36})$$

$r_s$  : est le paramètre de séparation interélectronique.

Pour  $r_s < 1$  :

$$V_c = (0.03)l(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s l(r_s) - 0.084 r_s \quad (\text{II. 37})$$

Et pour  $r_s \geq 1$  :

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445 r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (\text{II. 38})$$

### 5.4.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist

L'approximation de H-L [13] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_X = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi r_s} \quad (\text{II. 39})$$

Où  $r_s$  : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s \alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II. 40})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d \varepsilon_X(r_s)}{d r_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II. 41})$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suit :

$$\varepsilon_C(r_s) = -\frac{C}{2} \left[ (1 + X^3) \log(1 + 1/X) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II. 42})$$

$$A = 21, C = 0.045 \quad e \quad X = \frac{r_s}{A}$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d \varepsilon_C(r_s)}{d r_s} = \frac{C}{2} \log(1 + 1/X) \quad (\text{II.43})$$

## 5.5. L'approximation de la densité locale des spins (LSDA)

Une formulation de la fonction énergétique ne dépendant que de la densité électronique totale devrait permettre une description exacte des matériaux réels; cependant, le traitement des systèmes magnétiques est beaucoup plus simple si la fonction énergétique est explicitement considérée comme dépendante des deux spins, séparément.

Pour les systèmes magnétiques, cette densité totale peut être calculée et comme indiqué par le premier théorème de HK, il existe une fonction de  $\rho(\vec{r})$  qui donne les moments magnétiques du système. C'est ce qu'on appelle la théorie de la fonctionnelle de la densité de spin (SDFT) [14], la densité totale  $\rho(\vec{r})$  peut être écrite en fonction des deux densités des spins ( $U_{p\uparrow}$  et  $D_{n\downarrow}$ ):  $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ . En d'autres termes, chaque propriété observable est fonctionnelle des deux densités de spin.

L'équivalent de la LDA dans un système polarisé en spin est l'approximation de densité de spin locale (LSDA), consistant essentiellement à remplacer la densité d'énergie  $E_{XC}$  par une expression polarisée en spin:

$$E_{XC}^L[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = (\rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})) \varepsilon_X[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II.44})$$

Le grand problème avec la LDA ou la LSDA est qu'elles sous-estiment systématiquement les paramètres du réseau en conséquence d'une surestimation des énergies de liaison. La LSDA échoue également à expliquer les propriétés physiques du Fe et des oxydes de métaux de transition.

La LSDA échoue à décrire la structure électronique et les propriétés de conduction des matériaux fortement corrélés qui contiennent habituellement des oxydes de métaux de transition ou des composés de métaux des terres rares. De tels oxydes de métaux de transition et composés de métaux des terres rares ont normalement des électrons « f » bien

localisés et un gap d'énergie considérable entre les sous-bandes occupées et inoccupées.

Lorsqu'un tel système est traité avec la LSDA, qui a un potentiel indépendant de l'orbite, on trouve une bande "f" partiellement remplie avec une structure électronique de type métallique et des électrons f itinérants. Ce comportement est dû au fait que dans la LSDA, la polarisation de spin et la polarisation orbitale sont conduites par les interactions d'échange du gaz d'électrons homogène au lieu des interactions de Coulomb. En conséquence, la LSDA ne parvient pas à décrire correctement la polarisation orbitale. Plusieurs tentatives ont été faites pour améliorer la LSDA afin de prendre en compte les fortes corrélations et les localisations des électrons f.

## 5.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Le concept de base utilisé dans les deux précédentes approximations (LDA (+U) / LSDA (+U)), c'est-à-dire le gaz d'électrons homogène, est assez éloigné de la situation réaliste. En d'autres termes, nous pouvons dire que la densité dans le système réel varie rapidement. Cette lacune de LSDA [15] a été surmontée par la GGA parce que le gradient de densité jouera un rôle crucial. La GGA ne compte pas seulement sur les informations de la densité  $\rho(r)$  à un point particulier, mais aussi sur la non-homogénéité de la vraie densité électronique (avec gradient de densité). Tout d'abord, Herman et al [16] modifient la LDA en l'interprétant comme un premier terme d'une expansion de Taylor de la densité uniforme. En étendant la série avec le prochain terme le plus bas [17,18], la fonction d'énergie  $E_{XC}$  devient (et ceci est connu comme l'approximation d'expansion généralisée (GEA))

$$E_X^G[\rho, \rho] = \int \rho(r) \varepsilon_X(\rho, \rho) d^3r + \sum_{\sigma\sigma'} \int C_X^{\sigma,\sigma'}(\rho, \rho) \frac{\vec{\rho}_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\vec{\rho}_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d^3r \quad (II.45)$$

où  $\sigma$  et  $\sigma'$  indiquent, respectivement, les composantes hautes et basse du spin.

Malheureusement, cette approximation n'a pas pu servir son but et qu'elle s'avère plutôt être pire que la simple LDA. En GGA, le comportement du gradient est modifié de manière à préserver les propriétés souhaitées. Il est plus pratique [17] de définir la fonctionnelle

comme gradient d'équation (II.45).

$$\begin{aligned}
 E_X^G[\rho, \rho] &= \int \rho(r) \varepsilon_X(\rho, \rho, |\nabla \rho(r)|, |\nabla \rho(r)|, \dots) d^3r \\
 &= \int \rho(r) \varepsilon_X^{ho}(\rho(r) F_C(\rho, \rho, |\nabla \rho(r)|, |\nabla \rho(r)|, \dots)) d^3r \quad (II.46)
 \end{aligned}$$

Où  $F_{XC}$  est une quantité dimensionnelle et  $\varepsilon_X^{ho}(\rho)$  est l'énergie d'échange du gaz non polarisé. Pour la partie d'échange,

$$E_x[\rho, \rho] = \frac{1}{2} [E_x[2\rho] + E_x[2\rho]] \quad (II.47)$$

Où  $E_x[\rho]$  est l'énergie d'échange d'un système non polarisé avec une densité  $\rho(r)$ .

Contrairement à la LDA, GGA prend en charge la densité de charge non uniforme et cela peut s'exprimer en termes de gradient et de dérivée spatiale supérieure de la densité de la charge totale. Le GGA donne également de meilleurs résultats que LDA même pour les systèmes dans lesquels la densité varie lentement.

Les travaux de Perdew et ces collaborateurs [19] appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer la LDA a montré que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation de GGA. Ces travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes sur les résultats obtenus par rapport à ceux de la LDA.

## 5.7. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko)

La précision avec laquelle la GGA reproduit l'énergie d'échange n'est pas présente dans ses potentiels d'échange correspondants. En fait, le GGA n'améliore pas l'expansion du gradient de second ordre dans le régime des gradients de faible densité. La relation virale démontre que sa précision pour les énergies d'échange est principalement due à l'annulation d'erreurs locales. Dans un effort pour réduire ces erreurs locales, la relation virale a été

utilisée pour construire un GGA qui conduit à de meilleurs potentiels d'échange. Les énergies d'échange atomique correspondantes, cependant, ne sont pas aussi précises que celles de la GGA originale. Néanmoins, ils représentent une amélioration nette par rapport à l'approximation du gradient de second ordre. La précision des énergies atomiques de certains GGA pourrait conduire à des attentes trop optimistes pour les capacités générales des GGA. Le concept de la GGA en raison de sa très simple dépendance à la densité quasi-locale ne devrait pas être tellement supérieur à l'expansion de gradient dont il provient. À cet égard, l'EV-GGA proposé par Engel et Vosko [20] pourrait caractériser la véritable amélioration globale des GGA représentée de façon plus réaliste.

Pour les gros atomes, elle réduit les erreurs de l'énergie d'échange par un facteur de presque trois. Bien que l'amélioration correspondante de  $v_x(r)$  ne soit pas aussi facile à résumer, une réduction moyenne d'environ 50% pourrait indiquer sa qualité à cet égard. Et bien que, compte tenu des limitations des GGA, les fonctionnelles focalisées sur les énergies d'échange totales puissent être utiles dans certaines applications, il semble que la EV-GGA équilibrée devrait en général être préférable. Il est plus approprié d'examiner dans quelle mesure la qualité des quantités intégrales est également présente dans les quantités locales. Alors que dans ce travail la relation virale a été utilisée pour discuter des propriétés locales des GGA, elle peut être utilisée pour tout autre  $E [nT, nt]$  approximatif indépendamment du degré de non-localité.

## 5.8. Potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ)

Sur le plan théorique, on utilise généralement la méthode DFT avec GGA et LDA pour étudier les structures électroniques de la plupart des matériaux. Mais, ces deux approximations sous-estiment la bande interdite des semi-conducteurs ou des isolateurs. Il existe d'autres méthodes pour améliorer la bande interdite par rapport aux valeurs expérimentales. Les fonctionnels hybrides (par exemple, HSE) [21], dans lesquelles une fraction d'échange exacte remplace une fraction de l'échange LDA ou GGA, améliorent également la bande interdite. Cependant, les méthodes hybrides sont plus coûteuses et non satisfaisantes dans tous les cas. Une autre possibilité est la méthode DFT+U [15], mais elle ne peut être appliquée qu'à des électrons corrélés et localisés, par exemple 3d ou 4f en transition et aux oxydes de terres rares. Les méthodes les plus efficaces sont la combinaison

de LDA avec la théorie dynamique du champ moyen (LDA + DMFT) [22] et bien sûr GW [23], mais ces méthodes nécessitent un travail de calcul très coûteux.

Récemment, Tran et Blaha [24] ont proposé un potentiel de Becke et Johnson modifié semi-local (mBJ) pour l'amélioration des résultats des gaps de bande. Ce nouveau potentiel mBJ indépendant des orbitales dans lequel le terme d'échange mBJ est couplé avec la corrélation LDA pourrait capturer l'essentiel des potentiels dépendants d'orbitaux (fonctionnels hybrides) et prédit les bandes d'énergie plus précisément de sorte que les bandes interdites calculées des matériaux soient en bon accord avec les expériences. Le potentiel de Becke Johnson modifié (mBJ) tel que proposé par Tran et Blaha a la forme suivante,

$$v_{x,\sigma}^M(r) = cv_{x,\sigma}^B(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II. 48})$$

Où  $\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2$  est la densité électronique,  $t_\sigma = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^{N_\sigma} \epsilon_{i,\sigma}$  est la densité de l'énergie cinétique, et

$$v_{x,\sigma}^B(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}\right) \quad (\text{II. 49})$$

Est le potentiel de Becke Roussel (BR) [25] qui a été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par le trou d'échange.  $x_\sigma$  est déterminée à partir d'une équation qui contient la densité avec son premier et deuxième gradient et  $t_\sigma$ . Alors que  $b_\sigma$  est calculé par,

$$b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma} / (8\pi\rho_\sigma)]^{1/3}$$

Dans l'équation suivante,  $c$  est choisie pour dépendre linéairement sur la racine carrée de la moyenne de  $| \nabla \rho | / \rho$ ,

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_c} \int_c \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (\text{II. 50})$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres, dont les valeurs sont  $\alpha = -0,012$  (sans

dimension) et  $\beta = 1,023 \text{ bohr}^{1/2}$  et  $V_{\text{cell}}$  est le volume de la cellule unitaire.

Du fait du second terme de l'équation (II.48), le potentiel de Becke Johnson reproduit très bien l'étape de la structure et la discontinuité dérivée du potentiel d'échange exact, ce qui est un résultat important puisque seules les quantités semi-locales sont utilisées.

## 5.9. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, on traite les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure.II.1. On commence par une densité d'essai  $\rho_{i1}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn Sham, et on résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_o$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{i1}$  et  $\rho_o$  de la manière suivante :

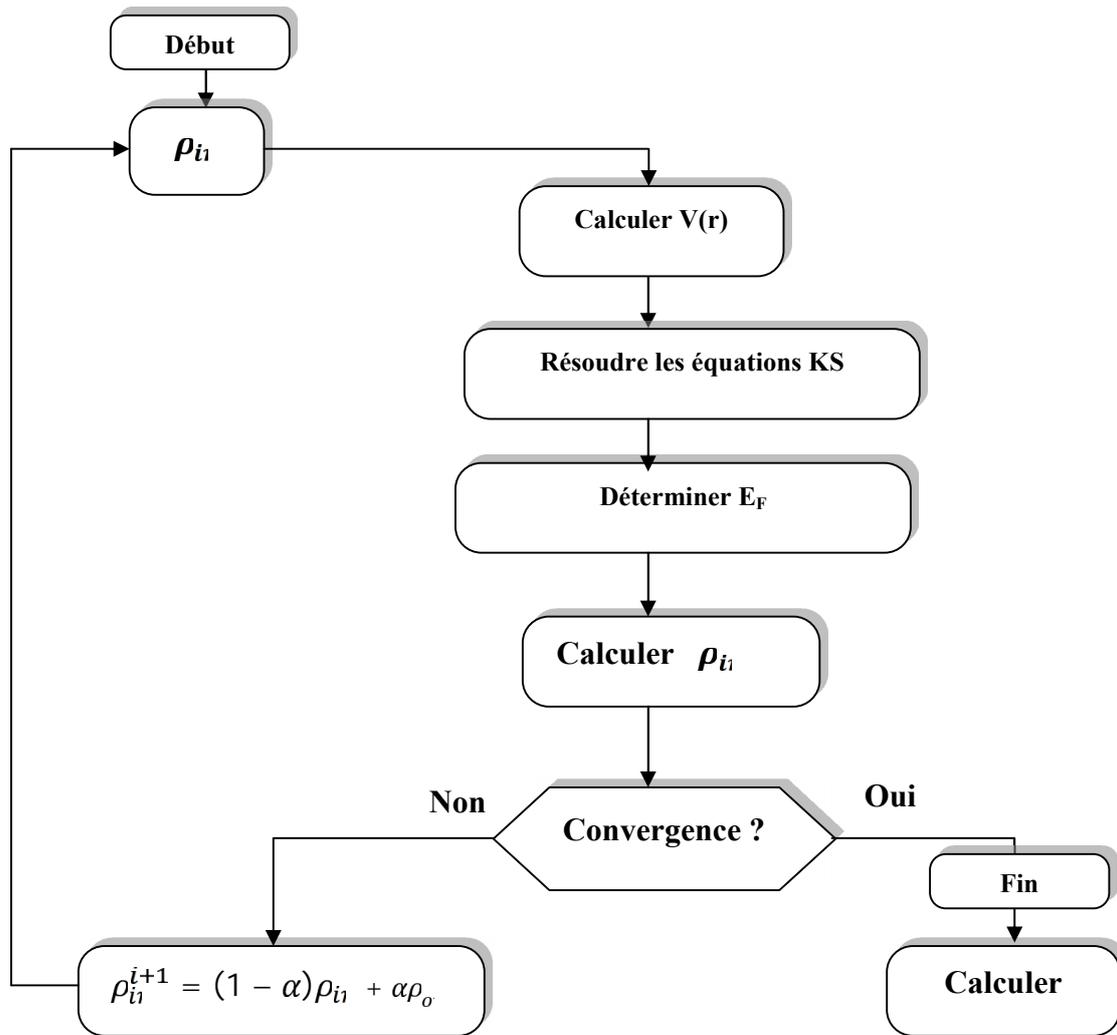
$$\rho_{i1}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{i1}^i + \alpha\rho_o^i \quad (\text{II.51})$$

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

$\alpha$  : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-dessous.



**Figure.II.1** : Diagramme d'itération dans la procédure « self-consistent » pour résoudre les équations de Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

## 6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

### 6.1. Généralité

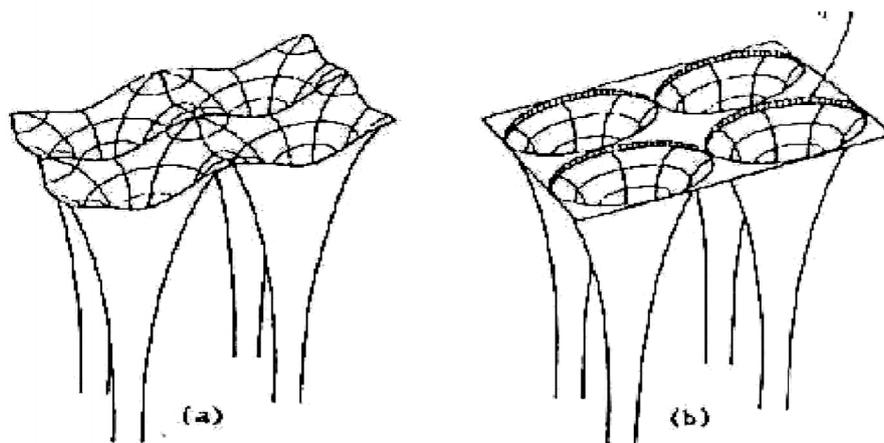
En 1937, Slater [26] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [27]. Cette méthode devient la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans la figure.II.2 et la figure.II.3. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon  $r_s$  [ $U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$ ], et assumé constant à l'extérieur [ $U(r) = U_0$ ]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que  $U_0$  soit nulle [ $U_0 = 0$ ]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & p \quad r \leq r_0 \\ 0 & p \quad r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.52})$$

Avec :  $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).



*Figure.II.2 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:*

*(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.*

## 6.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (**figure.II.3**): la région de cœur et la région interstitielle ; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (donc, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_l A_l U_l(r) Y_l(\theta, \phi) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.53})$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_l$  : Les harmoniques sphériques.

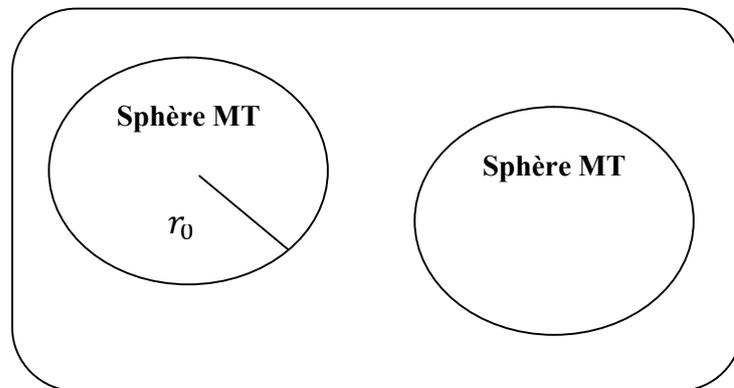
$C_G$  : Coefficients de développement.

$U_l(r)$  : La solution régulière de l'équation suivante,

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.54})$$

Où  $E_l$  : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.



**Figure.II.3** : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, et elles sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [26]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.55})$$

$U_1, U_2$  : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

*Slater* a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas où le potentiel est sphérique. Donc, il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation 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.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varnothing(r)$  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 trouverons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_0) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.56})$$

$j_l$  : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes. Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie  $E_l$ . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . ceci signifie que les bandes d'énergie ne

peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique alors de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction  $U_l(r)$  qui apparaît dans l'équation (II.53) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [27], ainsi que celui de Koelling et Abrman [28]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\emptyset(r)$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  de leurs dérivées  $U_l'(r)$  par rapport à l'énergie.

## 6.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

### 6.2.1. Les bases de (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{l_l}(r)$  et leurs dérivés  $U_l'(r)Y_{l_l}(r)$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction  $U_l(r)Y_{l_l}(r)$  doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = rU_l'(r) \quad (\text{II.57})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\emptyset(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{l_l} (A_{l_l} U_l(r) + B_{l_l} U_{l_l}'(r)) Y_{l_l}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.58})$$

Où

$A_{l_i}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_{l_i}$ .

$B_{l_i}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_{l_i}$ .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit :

Avec  $O((E - E_l)^2)$  dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O(E - E_l)^4$ . Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_l$ . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

### 6.3. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont d'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $O(E - E_l)^4$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du central de la bande si on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'entre eux.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_l(r)$  et  $U_{l+1}(r)Y_{l+1}(r)$  sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de  $E_l$ . Le cas le plus critique est là où il y a un

chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère, et elles ont un caractère  $l$  de l'état de cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égale à l'énergie de l'état du cœur.

#### 6.4. Constructions des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) Les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $U_l'(r)$  sont continues à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle ou elles sont des ondes planes.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1- les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $U_l'(r)$ .
- 2- les coefficients  $A_{l_i}$  et  $B_{l_i}$  qui satisfirent aux conditions et aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure  $l_m$  de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes,  $G_m$ .

Ceci peut être réalisé en notant que  $l_m$  permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de  $2l_m$  le long du grand cercle autour de la sphère, c'est à dire la distance de  $2\pi R_\alpha$  ou  $l_m / \pi R_\alpha \cdot n / a_0$  en unités atomique. D'un autre coté,  $G_m$  correspond à une onde plane avec  $(G_m / \pi \cdot n) a_0$ . En réalisant cela, on suggère un critère  $R_\alpha G_m = l_m$  qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergents pour  $R_\alpha G_m$  dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de  $l_m = 8$ .

### 6.4.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.59})$$

Où  $V(r)$  : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie  $U_l$  d'après est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.60})$$

L'orthogonalisation de  $U_l(r)$  et de  $U_l$  d'après est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II.61})$$

Avec le choix de la norme  $U_l$  permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$U_l \cdot |E_i - E| \leq 1 \quad (\text{II.62})$$

Où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et  $E$  l'énergie des bandes. Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans ce qui suit, on va exposer les deux premières méthodes mais la troisième option a été appliquée par Goedecker [29].

### 6.4.2. Les fonctions radiales relativistes

Dans le cas des éléments lourds ayant un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste. Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II.9) et (II.10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [30] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit [31-34]. Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\Psi_k = \begin{bmatrix} g_k \chi_k \\ -i i_k \sigma_r \chi_k \end{bmatrix} \quad (\text{II.63})$$

$k$  ; le nombre quantique relativiste.

$\chi_k$  : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé. Koelling et Harmon [27] utilisent une nouvelle fonction :

$$\emptyset_k = \frac{1}{2M} g_k \quad (\text{II.64})$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2C^2} (E - V) \quad (\text{II.65})$$

$g'_k$  : Est la dérivée radiale de  $g_k$ .

$m$  : est la masse.

$C$  : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituels  $l, m$  s'écrit comme suit :

$$\emptyset_k = \begin{bmatrix} g_l Y_l \chi_s \\ \frac{i}{2M} r (-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma) Y_l \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II.66})$$

Où  $\chi_s$  : est le spinor non relativiste.

Définissant  $P_l r g_l$  et  $Q_l = r \emptyset_l$ , l'équation séculaire relativiste devient

$$\dot{P}_l = 2M \dot{Q}_l + \frac{1}{2}P_l \quad (\text{II.67})$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{2}Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2M^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II.68})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q_l}{P_l} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left( [l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{1/2} - 1] \right) \quad (\text{II.69})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme  $[-\left(\frac{\hbar^2}{4M^2c^2}\right)(k+1)P]$ . La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

$$P_l = 2(MQ_l + MQ_l) + \frac{1}{2}P_l \quad (\text{II.70})$$

et

$$Q_l = -\frac{1}{r}Q_l \left[ \frac{l(l+1)}{2M^2} + (V - E_l) \right] P_l - \left[ \frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.71})$$

Les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$  et  $\emptyset_l$ .

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité  $U_l^2$  est remplacée dans l'équation (II.61) de normalisation par le terme  $g^2 + f^2$ .

## 6.5. Résolution de l'équation de Poisson

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson, On peut déterminer le potentiel coulombien. On a :

$${}^2V_c(\vec{r}) = 4\pi \rho(\vec{r}) \quad (\text{II. 72})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [35] et Weinert [36] ont proposé une méthode de résolution dite " pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- 1- la densité de charge est continue et varie lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varie rapidement dans la région du cœur.
- 2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région du cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II. 73})$$

Le développement de la fonction de Bessel permet de calculer les ondes planes

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{G} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 74})$$

Alors

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{l_1} i^{l_1} J_{l_1}(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{l_1}(\vec{G}) Y_{l_1}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (\text{II. 75})$$

Où  $r$  : est la coordonnée radiale.

$r_\alpha$  : est la position de la sphère  $\alpha$ .

Le potentiel coulombien devient :

$$(V)_c(\vec{G}) = \frac{4\pi (\vec{G})}{G^2} \quad (\text{II.76})$$

En intégrant l'équation (II.27), on trouve :

$$V_P = \sum_l V_l^P(r) Y_l(r) = \sum_V V_V^P(r) K_v(r) \quad (\text{II.77})$$

Où :  $V_P$  : Le potentiel interstitiel.

Soit

$$V_P(r) = \sum_m C_l Y_l(r) \quad (\text{II.78})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$\begin{aligned} V_V(r) = V_l^P(r) \left[ \frac{r}{R} \right] \\ + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right. \\ \left. + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.79}) \end{aligned}$$

Où,  $\rho_v(r)$ : sont les parties radiales de la densité de charge.

## 6.6. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation  $E_l$  est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de  $E_l$ , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable.

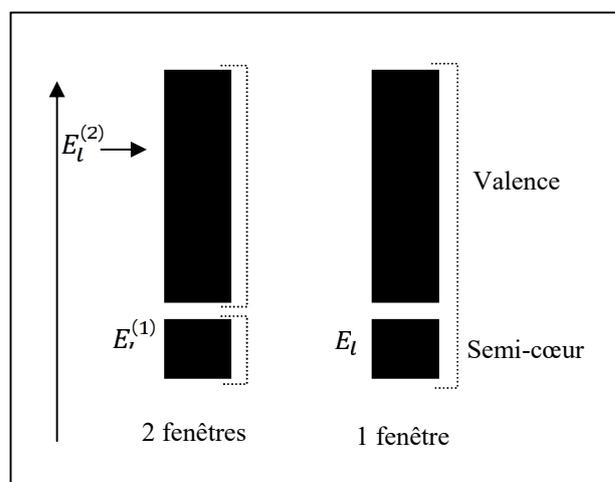
Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

### 6.6.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [27]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la [figure.II.4](#).

Dans ce traitement par moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l(\vec{r})$  et  $U_l(\vec{r})$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



**Figure.II.4 :** les fenêtres d'énergie multiple

### 6.6.2. Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Des travaux avec cette technique [37-41] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\varnothing_{l_l} = [A_{l_l} U_l(r, E_{1,l}) + B_{l_l} U_l(r, E_{1,l}) + C_{l_l} U_l(r, E_{2,l})] Y_{l_l}(r) \quad (\text{II. 80})$$

Où  $C_{l_l}$  : sont ces coefficients possédant la même nature de coefficients Alm et Blm.

### 6.7. Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste Le terme spin-orbit est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit :

$$\begin{aligned} \varphi_G^\sigma | H^S | \varphi_{G'}^{\sigma'} = & \sum_{l_l \quad l'_m'} \left[ A_{l_l}(G) A_{l'_m'}(G') U_{l_l}^\sigma | H^S | U_{l'_m'}^{\sigma'} \right] + \\ & B_{l_l}(G) A_{l'_m'}(G') U_{l_l}^\sigma | H^S | U_{l'_m'}^{\sigma'} + \\ & A_{l_l}(G) B_{l'_m'}(G') U_{l_l}^\sigma | H^S | U_{l'_m'}^{\sigma'} + \\ & B_{l_l}(G) B_{l'_m'}(G') U_{l_l}^\sigma | H^S | U_{l'_m'}^{\sigma'} \end{aligned}$$

Avec

$$U_{l_l}^\sigma | H^S | U_{l'_m'}^{\sigma'} = 4\pi\sigma_{ll'} \left( \chi_\sigma^+ Y_m \sigma \cdot L \quad l'_m' \chi_{\sigma'} \int d P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2M} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{d}{d} \right)$$

Où  $P_l$  est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$  et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

## 7. Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [1].

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et qui détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : génère une maille  $k$  dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.

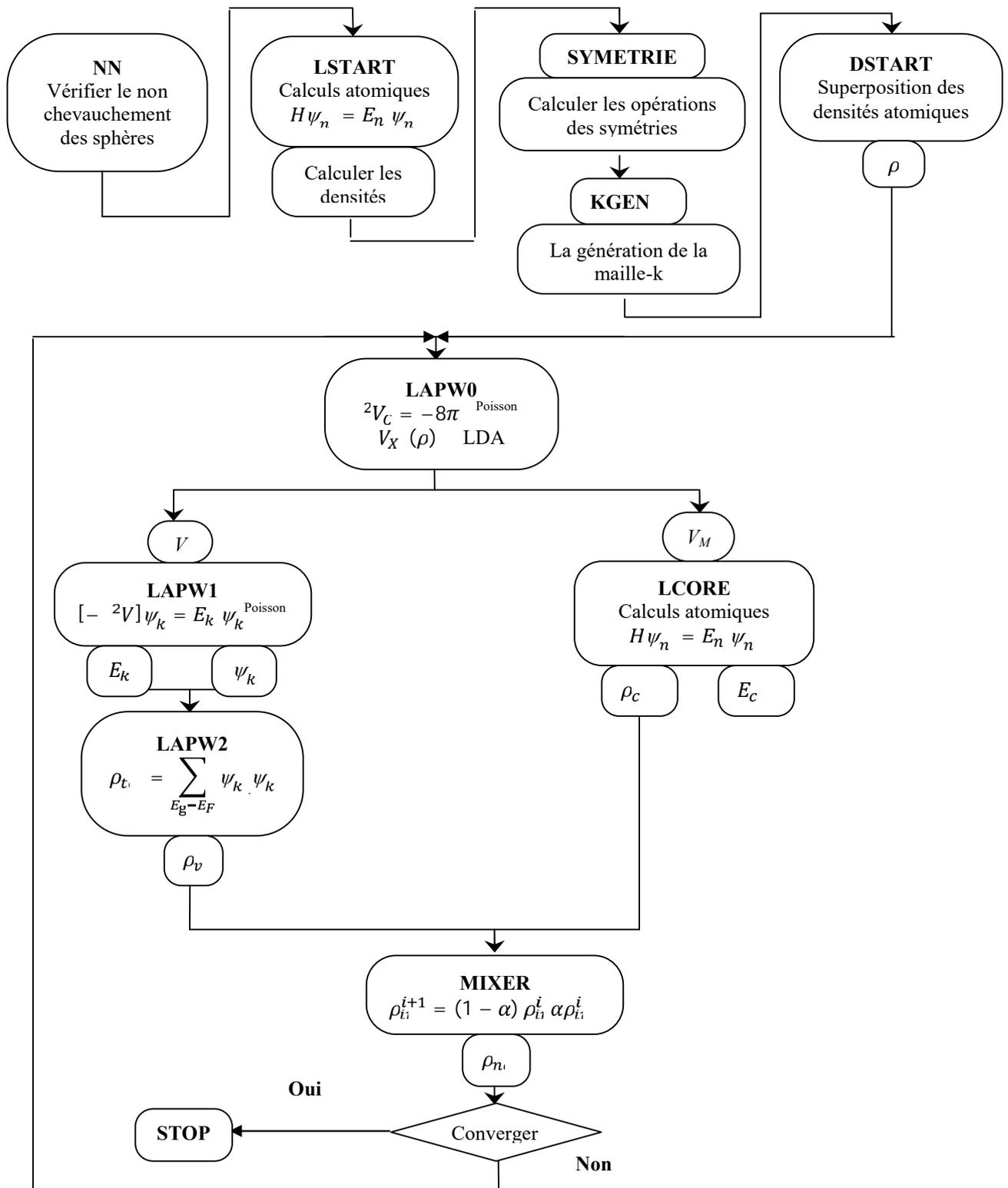
**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la [figure.II.5](#).



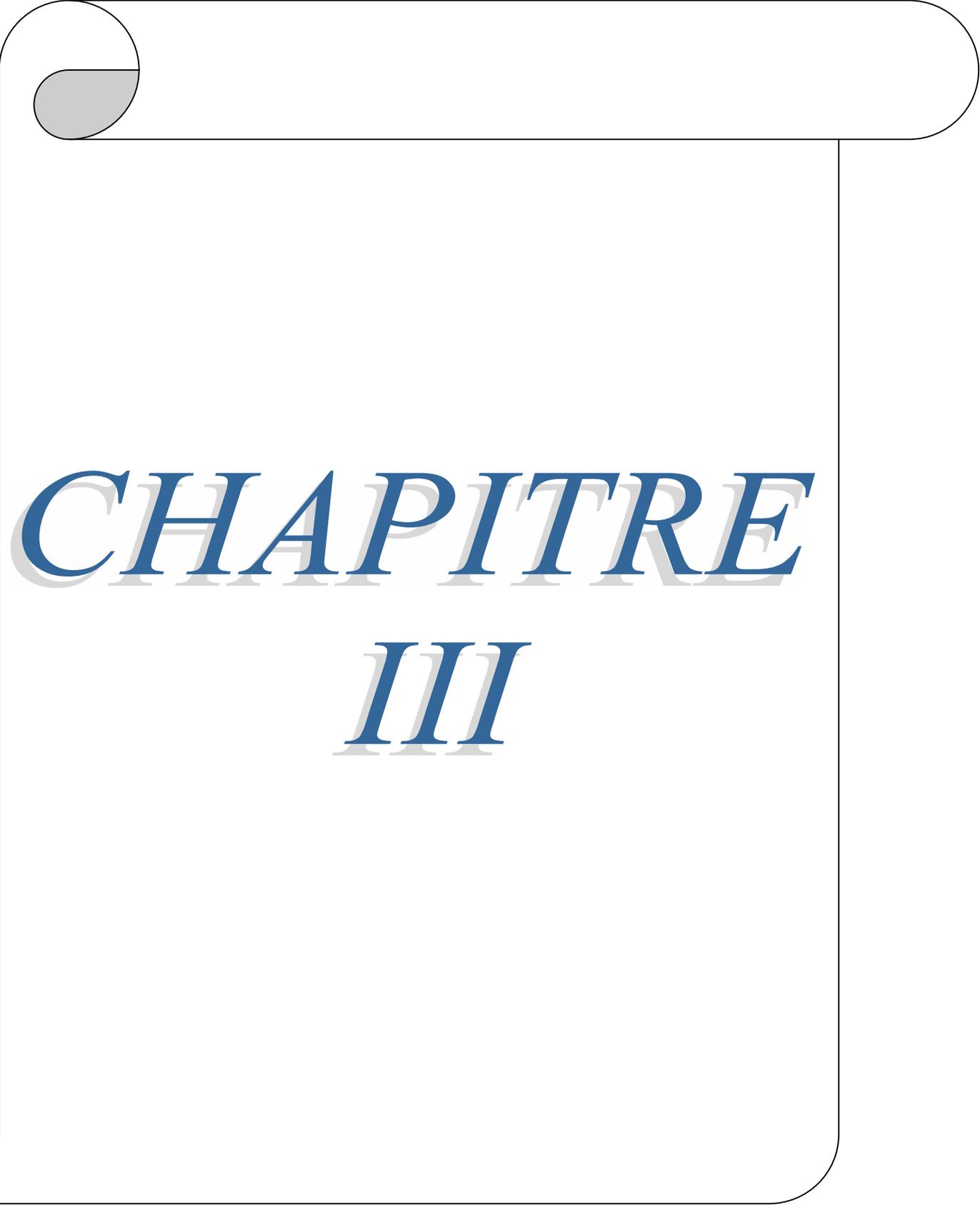
**Figure.II.5:** la structure du programme *Wien2k*

# *Bibliographie*

**Bibliographie :**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [5] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [6] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev.,81,385(1951).
- [10] K. Schwartz. Phys. Rev. B 5,2466 (1972).
- [11] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).
- [12] J. P. Perdew, A. Zunge. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [13] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [14] Dreizler R. M. and Gross E. K. U.(Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg), 1990.
- [15] Mokrousov Y., Bihlmayer G., Blügel S. and Heinze S.,Phys. Rev.B 75, 104413 (2007).
- [16] Tung J. C. and Guo G. Y., Phys. Rev. B 76, 094413 (2007).
- [17] Hafner R., Spišák D., Lorentz R. and Hafner J., Phys. Rev. B 65, 184432 (2002).
- [18] Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J. and Fiolhais C.,Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [19] J.P. perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [20] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [21] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005).

- [22] Georges A., Kotliar G., Krauth W. and Rozenberg M. J., *Rev. Mod. Phys.* 68, 13 (1996).
- [23] Bechstedt F., Fuchs F. and Kresse G., *Phys. Status Solidi (b)* 246, 1877 (2009).
- [24] Tran F. and Blaha P., *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [25] Becke A. D. and Roussel M. R., *Phys. Rev. A* 39, 376 (1989).
- [26] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [27] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [28] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [29] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881 (1993).
- [30] D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* 10, 3107 (1977).
- [31] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* 9, 2971 (1976).
- [32] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B* 18, 2701 (1978).
- [33] T. Takeda 1979 *J. Phys. F: Met. Phys.* 9 815.
- [34] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, *J. Phys. C* 13, 2675, (1980).
- [35] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662 (1979).
- [36] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 2433 (1981).
- [37] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [38] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35, 62 (1985).
- [39] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34, 694 (1984).
- [40] Shaughnessy, D.J.G.R. Evans, M.I. Drby, *J. Phys. F* 14, 1671(1987).
- [41] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).

A decorative frame resembling a scroll, with a grey shadowed area at the top-left and bottom-left corners, and rounded ends on the right side.

*CHAPITRE*

*III*

# Résultats et Discussion

## 1. Introduction

Depuis que De Groot et al. [1] ont découvert le ferromagnétisme demi-métallique dans le composé demi-Heusler NiMnSb en utilisant d'abord les calculs « *ab initio* » basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, de nombreuses autres études expérimentales et théoriques étaient concentrées sur les alliages d'Heusler en raison de la nécessité d'avoir des composés ferromagnétiques hautement polarisés en spin avec une température de Curie élevée.

Ces études ont le but de contribuer au développement rapide des applications de la spintronique. Comme déjà vue dans les chapitres précédents, les alliages demi-Heusler « Half-Heusler alloys » HH ont la formule XYZ et sont ordonnés dans la structure du type  $C1_b$  alors que les alliages Heusler complets « Full-Heusler alloys » FH sont des composés ternaires intermétalliques ferromagnétiques avec une formule  $X_2YZ$  et sont classés dans l'ordre de type  $L2_1$  dans une structure cubique centrée.

Généralement fabriqués à partir des constituants non-ferromagnétiques, deux métaux de transition (X, Y) et un élément (Z) du groupe III, IV ou V du tableau périodique. Les composés demi-métalliques d'Heusler sont caractérisés le plus souvent par la conductivité dans les états majoritaires, et la semi-conductivité dans les états minoritaires (on peut trouver l'inverse si le total du moment magnétique est négatif).

Les composés à base de cobalt sont très prometteurs pour les applications spintronique en raison de leurs trois propriétés particulières : leur température de Curie, leur spin-polarisation et leur moment magnétique. La grande variété de compositions possibles des composés d'Heusler permet de produire facilement des matériaux ayant des propriétés magnétiques prévisibles. La prédiction de nouveaux matériaux pourrait être réalisée par l'échange des éléments X, Y et Z [2,3]. Parmi ces composés d'Heusler, les  $Co_2YZ$  sont des matériaux particulièrement prometteurs pour les applications de la spintronique en raison de leur large bande interdite « le gap » dans les états minoritaires de spin et sont faciles à synthétiser [4,5]. Les alliages d'Heusler à base de Co ont été étudiés théoriquement en utilisant des calculs *ab-initio* et la plupart d'entre eux sont prévus pour être demi-métalliques (HM) [6,7] à l'image de la série des composés  $Co_2YSi$  qui a été également étudiée par de nombreux théoriciens [8,9], au but de trouver de nouveaux promettant demi-métaux.

Parmi les groupes qui ont étudiés les composés  $\text{Co}_2\text{YZ}$  ( $Y = \text{Cr}, \text{Fe}$  ;  $Z = \text{Si}, \text{Al}$ ) on cite Aly et Shabara [10] qui ont montré que le composé  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  présente une demi-métallicité avec une faible dépendance de la pression dans l'intervalle 0-150 GPa. Wurmehl et al. [11] ont étudié le composé  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  montrant qu'il est un composé demi-métallique ferromagnétique ayant une température de Curie et un moment magnétique élevés.

La substitution d'un atome Fe à la place d'un atome Cr dans les alliages  $\text{Co}_2\text{CrZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Al}$ ) a été étudiée aussi par de nombreux chercheurs [12-13]. Malgré les nombreuses recherches sur ce type d'alliage dopé, par différentes méthodes, il reste encore de nombreuses propriétés qui doivent être explorées afin de mieux les comprendre.

Ce chapitre des résultats est consacré a la présentation des résultats obtenu [14] pour les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et thermiques des alliages et composés  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}$ ) Full-Heusler en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) avec le potentiel complet et les approximations suivante,

- I. le gradient généralisé (GGA)
- II. l'approximation de la densité locale (LDA)
- III. le gradient généralisé d'Engel Vosko (EV-GGA)
- IV. l'approximation modifié Becke Johnson (mBJ)

Afin d'avoir une comparaison entres les résultats des différentes approximations. Ainsi qu'une présentation d'une proposition d'illustration schématique des niveaux d'énergie pour le composé  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  comparés avec d'autres schémas.

## 2. Détail du calcul

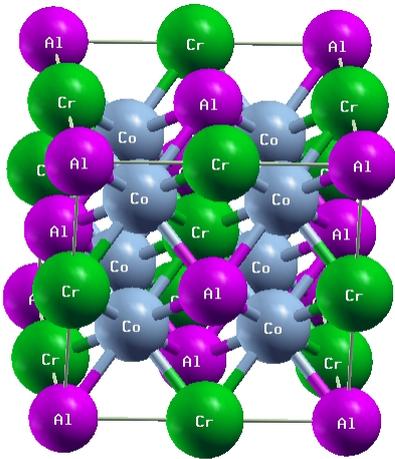
Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [15-17] dans le cadre de la DFT [18,19] inclus dans le code wien2k [20]. Les propriétés structurales ont été calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) [21]. En outre, pour les propriétés électroniques, nous avons également appliqué les approximations d'Engel-Vosko (EVGGA) [22] et la Becke-Johnson modifié (mBJ) [23], où ce dernier est un nouveau potentiel semi-locales.

Dans la méthode FP-LAPW, la densité de charge, la fonction d'onde et le potentiel ont été élargies par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchés et par des ondes planes dans la région interstitielle. La coupure d'onde plane choisie pour l'expansion des fonctions d'onde est  $K_{\max} = 9 / R_{\text{MT}}$ , où le  $R_{\text{MT}}$  est le rayon du Muffin-tin dans la cellule unitaire choisie de telle sorte que les sphères atomiques ne se chevauchent pas. Les  $R_{\text{MT}}$  utilisés dans nos calculs sont les suivants,  $R_{\text{MT}}(\text{Al}) = R_{\text{MT}}(\text{Si}) = 1,9$  u.a,  $R_{\text{MT}}(\text{Co}) = 2.2$  u.a,  $R_{\text{MT}}(\text{Fe}) = 2,15$  u.a et  $R_{\text{MT}}(\text{Cr}) = 2.1$  u.a. Le nombre des points  $k$  et les valeurs  $R_{\text{MT}}.K_{\max}$  ont été testées pour assurer la convergence de l'énergie totale. Les états électroniques sont séparés dans des états de corps et de valence. Les états de cœur ont été traités totalement relativiste, tandis que pour les états de valence, nous avons utilisé l'approche relativiste scalaire.

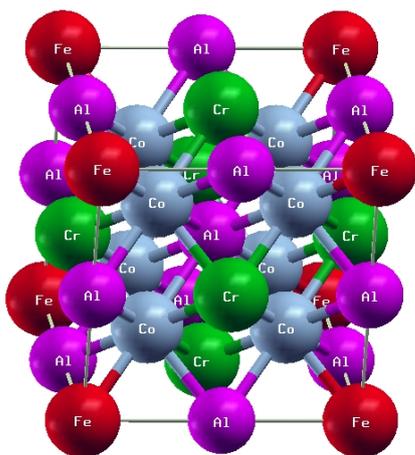
Afin d'étudier les propriétés thermodynamiques des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}$ ) sous température élevée et haute pression, nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique de Debye qui a été appliquée avec succès à des composés similaire [24]. Dans ces derniers calculs, nous utilisons le code Gibbs2 [25]. À travers le modèle quasi-harmonique de Debye, on peut calculer toutes les grandeurs thermodynamiques de toutes les températures et pressions du composés à partir des données E-V calculées à  $t = 0$  K et  $P = 0$  GPa.

### 3. Les propriétés structurales

Les composés parents (les composés de la limite  $x = 1, 0$ ) de notre alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}$ ) se cristallisent dans la structure  $L2_1$  et ils ont la composition stœchiométrique  $\text{X}_2\text{YZ}$  ( $\text{X} = \text{Co}, \text{Y} = \text{Fe}$  ou  $\text{Cr}$  et  $\text{Z} = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ).  $\text{X}$  et  $\text{Y}$  sont des éléments de métaux de transition et  $\text{Z}$  est un élément du groupe III et IV. Les propriétés des composés parents ont été calculés sous la structure du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . La Structure du Full-Heusler se compose de quatre sous-réseaux dans lequel les atomes  $\text{X}$  occupent les positions  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , l'atome  $\text{Y}$  dans les sites  $(1/2, 0, 0)$  et  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et l'atome  $\text{Z}$  dans les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(1/2, 1/2, 0)$  comme le montre la [figure.III.1](#).



**Figure.III.1:** La structure du composé  $\text{Co}_2\text{CrAl}$



**Figure.III.2:**  
La structure du composé  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Al}$

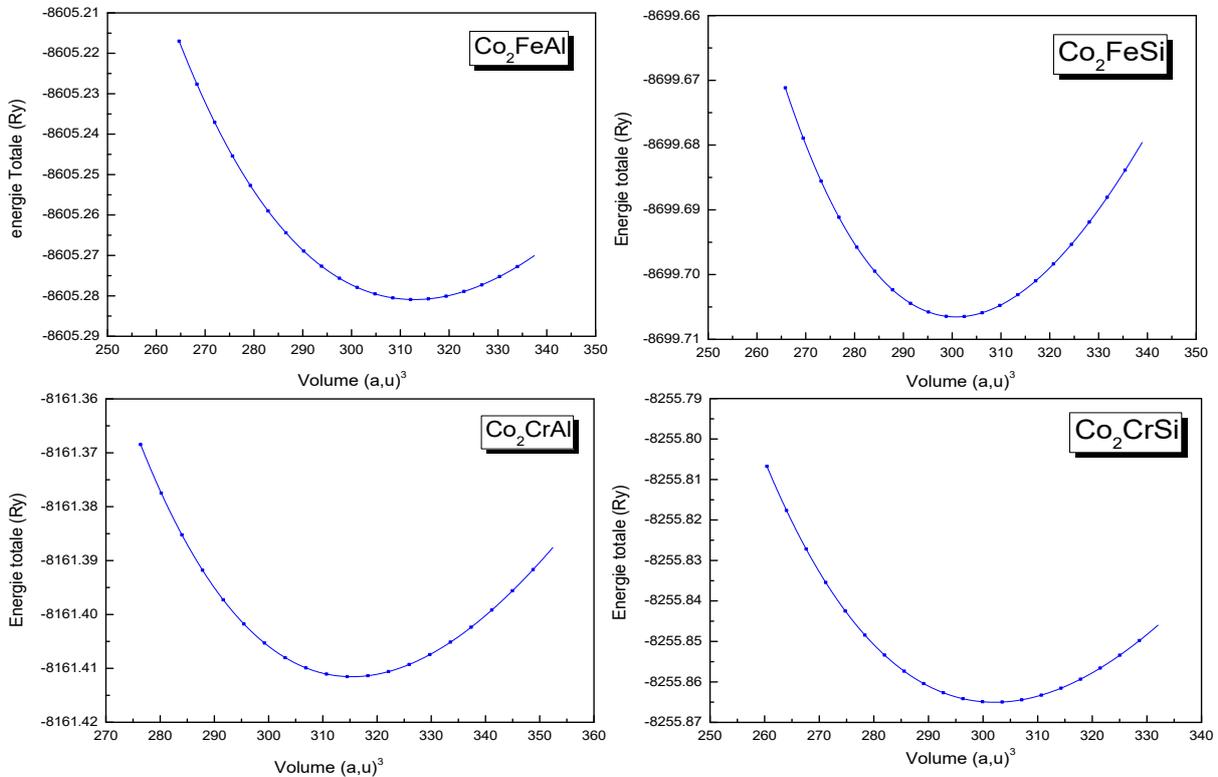
Nous modélisons les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}$ ) pour certaines compositions sélectionnées ( $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ ) avec des structures ordonnées comme le montre la [figure.2](#).

Pour déterminer la constante d'équilibre du réseau « a », nous avons effectué des optimisations structurales sur ces composés d'Heusler, et étudié la façon dont l'énergie totale varie par rapport au volume de la cellule par les deux approximations la GGA et la LDA. La dépendance totale d'énergie sur le volume cellulaire est tracée selon l'équation d'état (EOS) de [Murnaghan \[26\]](#), donnée par

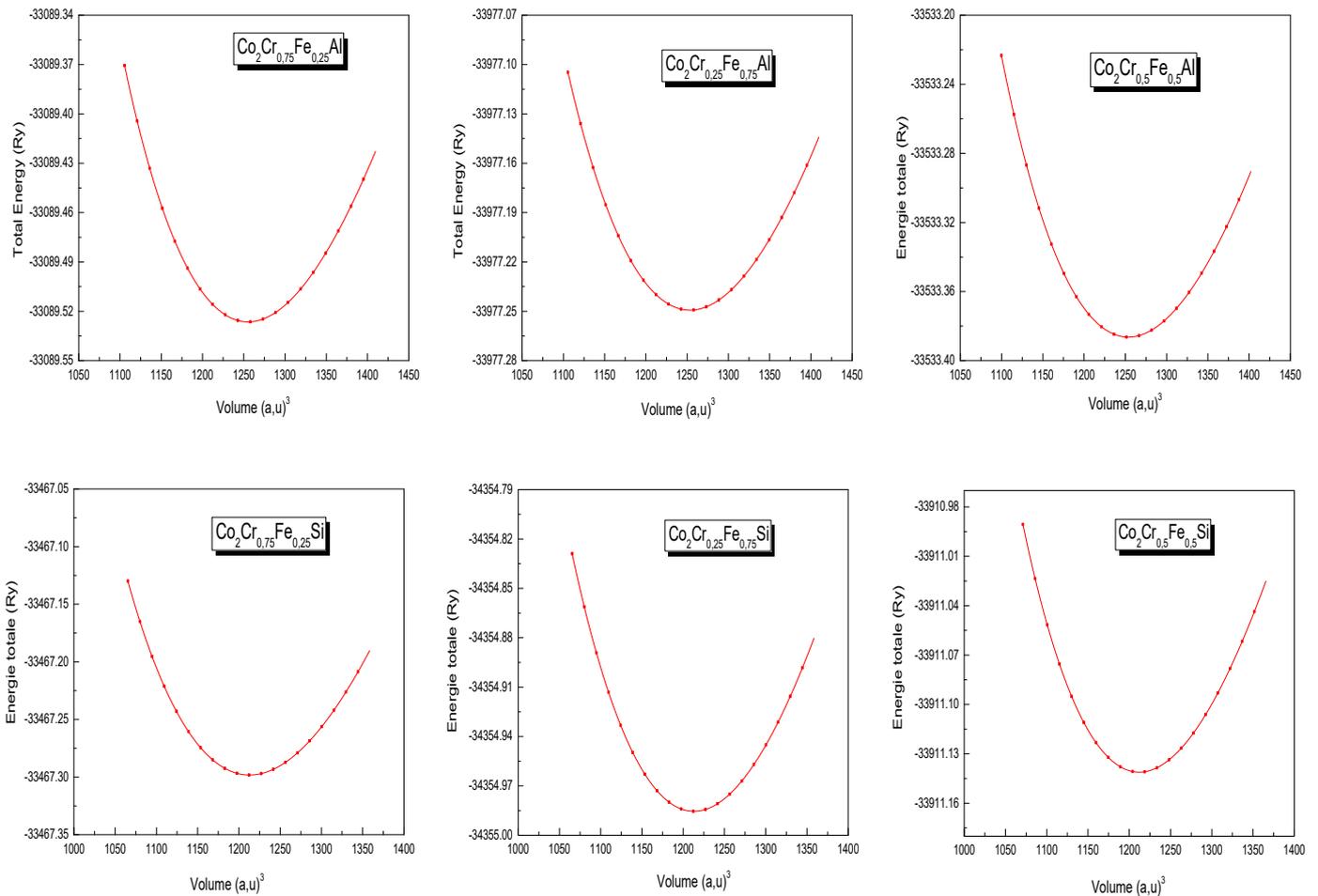
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 \cdot V_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$

Où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Les courbes obtenues par la GGA pour la configuration polarisée en spin sont représentées dans les [figures III.3 et III.4](#).



**Figure.III.3:** Les énergies totales calculées pour les composés  $\text{Co}_2\text{CrZ}$  et  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}$ ) en fonction de volume avec l'approximation GGA.



**Figure.III.4:** Les Energies totales calculées pour les alliages  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Z$  ( $Z = Al, Si$ ) en fonction de volume pour les concentrations  $x = (0.25, 0.5, 0.75)$  avec l'approximation GGA.

Les valeurs optimisées ou théoriques des paramètres des réseaux cristallins obtenues depuis le  $V_0$  donné par le minimum de la courbe  $E(V)$  ont été vérifiées par deux configurations, la première non polarisée en spin et la deuxième ferromagnétique. On a trouvé que la configuration ferromagnétique est plus faible en énergie que la première. Nous avons résumé nos résultats (ferromagnétiques) avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans le [Tableau.III.1](#).

Les valeurs du paramètre de réseau obtenues par la GGA sont supérieures à ceux de la LDA et l'inverse pour le module de compressibilité  $B$ . Une petite différence peut être observée aussi entre notre constante d'équilibre du réseau «  $a$  » calculée et celle obtenue expérimentalement. Les paramètres de réseau calculés sont sous-estimés par rapport aux

valeurs expérimentales pour les deux séries d'alliages (Al et Si) par 0,5% et 2.2% pour la GGA et la LDA respectivement.

Nous avons utilisé le paramètre de réseau optimisé par la GGA dans nos calculs pour les autres propriétés électroniques, magnétiques, thermiques et thermodynamiques étudiées.

**Tableau.III.1** Le paramètre de réseau (a) calculé ainsi que le module d'élasticités isostatiques (B) des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  et  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  pour les différentes valeurs de x.

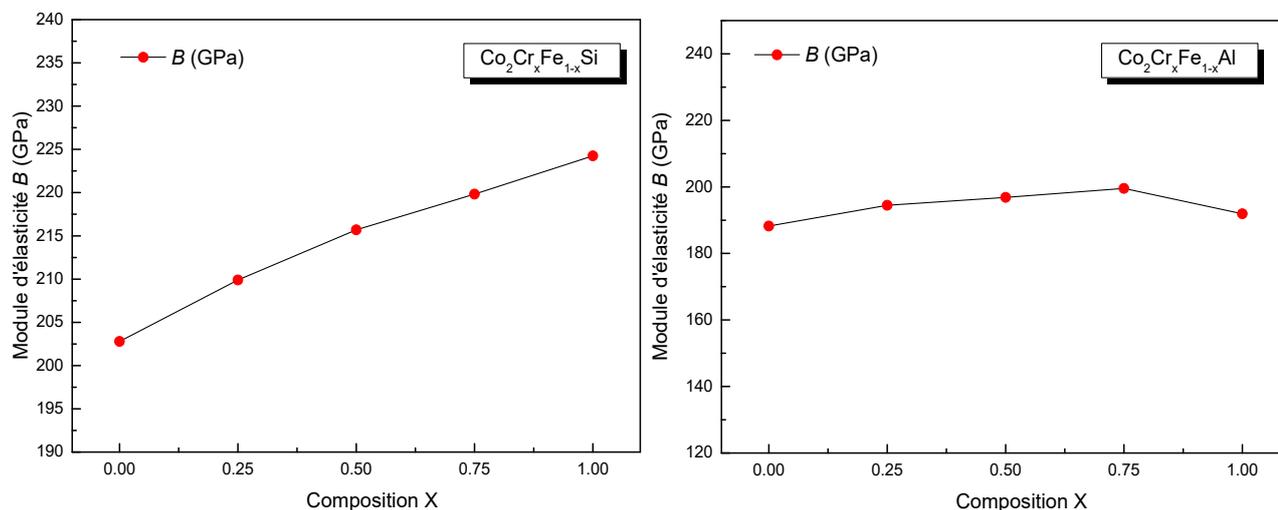
Alliages	x	a (Å)				B (GPa)			
		Notre travail [14]		Experim-ental	D'autres travaux	Notre travail		Experim-ental	D'autres travaux
		GGA	LDA			GGA	LDA		
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$	0	5.706	5.563	5.73 <sup>a</sup> ,	5.692 <sup>b</sup> , 5.69 <sup>c</sup>	188	226	210 <sup>a</sup> , 207.23 <sup>c</sup>	
	0.25	5.706	5.571			194	230		
	0.5	5.706	5.575			197	233		
	0.75	5.708	5.582			199	238		
	1	5.711	5.581	5.73 <sup>a</sup>	5.708 <sup>b</sup> , 5.70 <sup>c</sup>	192	242	217 <sup>a</sup> , 215.87 <sup>c</sup>	
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$	0	5.634	5.489	5.64 <sup>f</sup> ; 5.636 <sup>j</sup>	5.618 <sup>g</sup> ; 5.63 <sup>i</sup>	203	247	240 <sup>k</sup> , 207.1 <sup>g</sup> , 204 <sup>m</sup>	
	0.25	5.643	5.509		5.64 <sup>h</sup>	210	244		
	0.5	5.644	5.514		5.64 <sup>h</sup>	216	252		
	0.75	5.645	5.519		5.64 <sup>h</sup>	220	259		
	1	5.645	5.518	5.65 <sup>d</sup>	5.634 <sup>e</sup> ; 5.6 <sup>l</sup>	224	269	239 <sup>e</sup> ; 227 <sup>d</sup>	

<sup>a</sup> Ref. [12] ; <sup>b</sup> Ref. [6] <sup>c</sup> Ref. [27] <sup>d</sup>Ref. [5] <sup>e</sup> Ref. [28] <sup>f</sup>Ref. [11] <sup>g</sup> Ref. [29] <sup>h</sup> Ref.[13] <sup>i</sup> Ref. [30] <sup>j</sup> Ref. [31] <sup>k</sup> Ref. [32] <sup>l</sup> Ref. [10] <sup>m</sup> Ref. [8]

Les valeurs du module d'élasticité isostatiques « B » (Bulk modulus) calculées par la GGA sont de 192 à 188 GPa pour la série du Al et de 203 à 224 GPa pour la série du Si, avec une petite augmentation de ces valeurs calculées en utilisant la LDA. Par conséquent, On peut dire que le changement du Al par Si augmente un peu la résistivité des composés par rapport à la pression. Nos résultats obtenus du « B » sont globalement du même ordre que les autres résultats de la littérature.

Les constantes de réseau calculées pour les différentes compositions  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  (Z = Al, Si) varient de façon presque linéaire. L'incurvation des paramètres calculés égale à -0,167 et -0,245 Å, respectivement. La violation de la loi de Vegard [33] a été citée dans les alliages expérimentalement [34,35] et théoriquement [36]. D'après la **figure.III.5**

L'inclinaison vers le bas du module d'élasticité isostatique est égale à **12,5 et 19,9 GPa** pour le  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  et  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  respectivement. On note que cette valeur pour le premier alliage est plus petite que celle du second et c'est principalement dû à la différence entre les valeurs de ce module des composés ternaire parents.



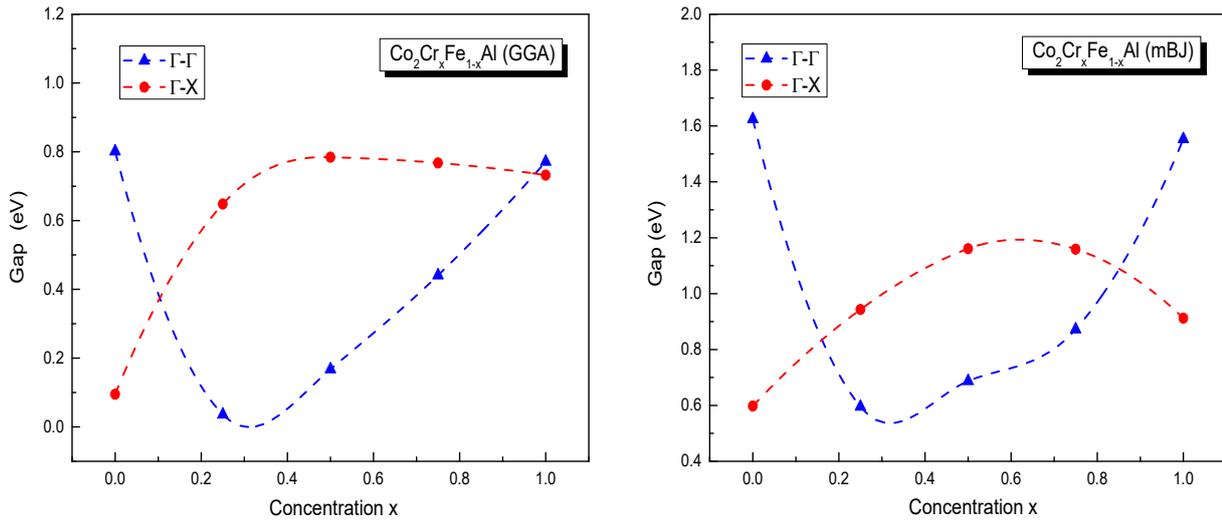
**Figure.III.5:** Le Module d'élasticité isostatique (Bulk-Modulus) des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Al}$ ) pour les concentrations  $x = (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$  avec l'approximation GGA

## 4. Propriétés électroniques :

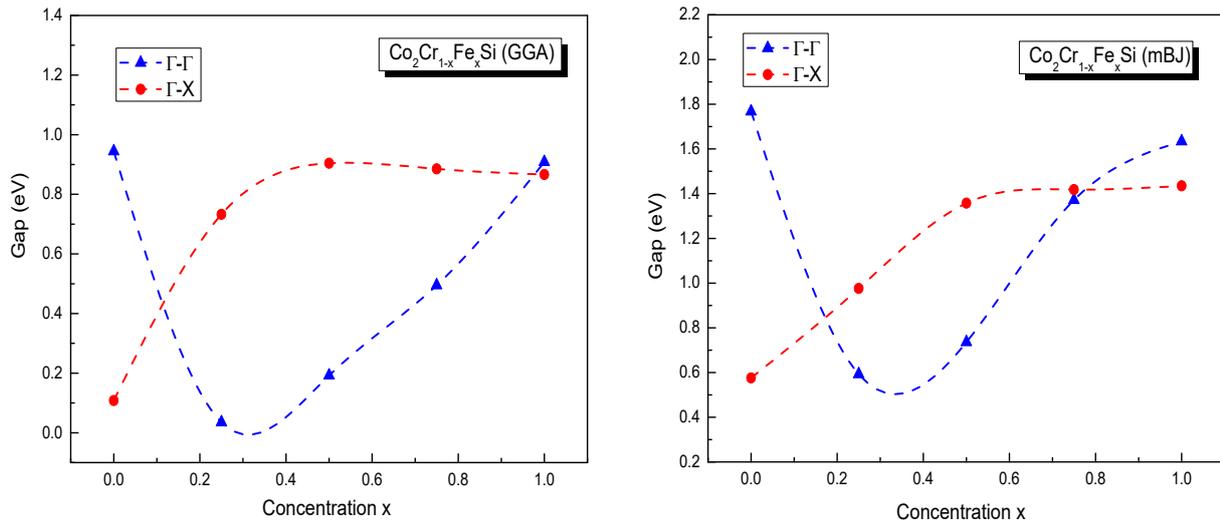
### 4.1. Structure de Bande :

L'étude des structures de bandes suivant les directions de hautes symétries du réseau cristallin est très importante afin de mieux comprendre le phénomène de la demi-métallité de nos alliages. Pour cela, nous avons utilisé les trois approximations GGA, EV-GGA et mBJ. Comme une caractéristique intrinsèque de la DFT, l'approximation GGA sous-estime le gap expérimental. En prenant cette lacune en compte Engel et Vosko ont construit une nouvelle fonction du même type qui est l'EV-GGA [22] et récemment, une autre solution appropriée à ce problème a été proposé par Becke et Johnson et sa version modifiée qui est la mBJ [23], cette dernière peut mieux traiter les orbitales « d » et « f » ainsi que la possibilité de son application à de très grands systèmes.

Les courbes de la largeur du gap en fonction de la concentration  $x$  du Cr dans les bandes minoritaires sont tracées dans les figures III.6 et III.7 pour les deux approximations GGA et mBJ. Vu le grand nombre des structures de bandes étudiées par les trois approximations, seules ceux calculées à l'aide de l'approximation mBJ et la partie des spins minoritaires par la GGA sont représentées dans les figures de 8 à 11. L'échelle de l'énergie est référenciée à l'énergie de Fermi  $E_f$ .



**Figure.III.6:** Les gaps des bandes d'énergie minoritaires calculés pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) avec l'approximation GGA et mBJ



**Figure.III.7:** Les gaps des bandes d'énergie minoritaires calculés pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) avec l'approximation GGA et mBJ

Nos résultats améliorés par la mBJ indiquent clairement la nature semi-conductrice au niveau de Fermi dans la direction des spins minoritaires ( $Dn\downarrow$ ) présenté par un gap de bande (la bande de valence maximale ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction) indirect  $\Gamma$ -X pour les composés stœchiométrique d'Heusler  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  et  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ , et un gap de bande directe  $\Gamma$ - $\Gamma$  pour les alliages non-stœchiométriques  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ), tandis que pour la partie des spins majoritaires ( $Up\uparrow$ ) de la structure de bande électronique est le gap nul et la nature métallique qui domine avec un chevauchement complet des bandes au niveau de Fermi. Cette différence de nature entre les deux directions des spins nous donne la demi-métallicité de ces composés.

Les énergies des bandes interdites (gap) directes et indirectes calculées des alliages d'Heusler  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}$ ) étudiés sont résumées et comparées avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux dans le [tableau.III.2](#).

**Tableau.III.2** : Le gap des bandes d'énergie calculé par les trois approximations

alliages	x	$E_g$ (ev) $\Gamma$ - $\Gamma$			$E_g$ (ev) $\Gamma$ - X				
		Notre travail [14]			Autre travaux	Notre travail [14]			Autres travaux
		GGA	EV-GGA	mBJ		GGA	EV-GGA	mBJ	
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$	0	0.80	1.01	1.62	0.820 <sup>a</sup>	0.09	0.24	0.60	0.110 <sup>a</sup> , 0.111 <sup>b</sup>
	0.25	0.04	0.24	0.59	0.199 <sup>a</sup>	0.65	0.72	0.94	0.585 <sup>a</sup>
	0.5	0.17	0.37	0.69	0.338 <sup>a</sup>	0.78	0.96	1.16	0.786 <sup>a</sup>
	0.75	0.44	0.62	0.87	0.427 <sup>a</sup>	0.77	0.93	1.16	0.769 <sup>a</sup>
	1	0.77	0.92	1.55	0.810 <sup>a</sup>	0.73	0.88	0.91	0.750 <sup>a</sup> , 0.748 <sup>b</sup>
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$	0	0.94	1.13	1.77		0.11	0.25	0.58	0.78 <sup>c</sup> , 0.10 <sup>d</sup>
	0.25	0.03	0.22	0.59		0.73	0.77	0.98	
	0.5	0.19	0.38	0.74		0.90	1.14	1.36	
	0.75	0.49	0.68	1.37		0.88	1.06	1.42	
	1	0.91	1.04	1.63		0.87	0.99	1.43	0.72 <sup>d</sup> , 0.88 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Ref. [12]; <sup>b</sup> Ref. [6]; <sup>c</sup> Ref. [27]; <sup>d</sup> Ref. [8]

Notons ici que les paramètres de réseau jouent un rôle important dans la détermination des gaps (directs ou indirects et sa largeur) à cause de la pression que vont subir les atomes du cristal en cas de diminution du volume. Cette pression abouti a un décalage vers le bas des bandes de conduction au point «X» près du niveau de Fermi pour les spins minoritaires, ce qui

conduit à la nature métallique, comme déjà montré par Swetarekha Ram et al [37] pour le composé  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  avec une pression requise pour atteindre cette métallicité d'environ 75 GPa.

On note ici que la courbe du gap d'un alliage  $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}$  est décrite avec les gaps des composés parents ou purs avec la formule suivante :

$$E_g = xE_{AB} + (1-x)E_{AC} - x(1-x)b, \quad (2)$$

Où  $b$  est le paramètre d'inclinaison du gap. La valeur du  $b$  obtenu par l'interpolation quadratique est égale à 4.0 eV et 3.8 eV pour le  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  et le  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  respectivement avec la mBJ. Les deux valeurs sont presque identiques pour les deux séries d'alliages.

Le gap de bande des composés de la série Al à la concentration  $x=0$  égale à 1.62 et 0.6 eV, et à la concentration  $x=1$  égale à 1.55 et 0.91 eV pour le direct  $\Gamma$ - $\Gamma$  et l'indirecte  $\Gamma$ -X respectivement calculé par la mBJ. Le gap direct est toujours plus large que l'indirect et c'est la même chose observée pour les composés à base Si, c'est pour cela que nos composés  $\text{Co}_2\text{YZ}$  sont caractérisés seulement par le gap indirect. Pour les alliages c'est juste l'inverse avec un caractère direct du gap.

Le [tableau.III.3](#) résume nos résultats obtenus pour les spins gap, qui est la différence entre le niveau de Fermi et la bande de valence la plus proche, dans les deux directions  $\Gamma$  et X à l'aide des trois approximations GGA, EV-GGA et mBJ.

En comparant les structures de bandes tracées, calculées avec l'approximation mBJ des composés purs ( $x= 0, 1$ ), le niveau d'énergie de Fermi dans la direction des spins majoritaires est plus élevé dans les composés qui contiennent le Fe à ceux du Cr, et c'est dû à la supériorité du nombre d'électrons « d ».

Dans la partie des spins minoritaires et toujours en comparant les composés purs à base Fe et Cr on peut remarquer que l'énergie de la bande interdite dans la direction  $\Gamma$  est presque la même au niveau de Fermi, avec un gap  $\Gamma$ - $\Gamma$  de 1.62 eV et 1.55 eV pour le  $\text{Co}_2\text{YAl}$  et 1.77eV, 1.63eV pour le  $\text{Co}_2\text{YSi}$  (Y=Fe et Cr respectivement). La différence est observée dans la direction X, où les états d'énergies inoccupés des composés à base Fe sont tirés vers le bas au niveau  $E_f$  résultant une diminution remarquable du gap indirect  $\Gamma$ -X, de 0.91 à 0.60 eV pour le  $\text{Co}_2\text{YAl}$  et de 1.43 à 0.58 eV pour le  $\text{Co}_2\text{YSi}$ .

**Tableau.III.3** : Les Spins gap dans les deux directions  $\Gamma$  et X calculés par les trois approximations

Alliages	x	GGA		EVGGA		mBJ	
		X	$\Gamma$	X	$\Gamma$	X	$\Gamma$
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$	<b>0</b>	0.35584	0.20219	0.34413	0.19324	0.46267	0.27954
	<b>0.25</b>	0.44275	0.14251	0.42334	0.13236	0.43934	0.15487
	<b>0.5</b>	0.4279	0.09903	0.41865	0.09233	0.4608	0.1447
	<b>0.75</b>	0.45839	0.1017	0.42764	0.07319	0.48866	0.14837
	<b>1</b>	0.41664	0.12699	0.40669	0.08686	0.51444	0.18614
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$	<b>0</b>	0.86095	0.74963	0.92917	0.79761	1.12241	0.97832
	<b>0.25</b>	0.89794	0.63079	0.93541	0.6755	0.984	0.71555
	<b>0.5</b>	0.86793	0.56186	0.78476	0.52093	0.97841	0.65746
	<b>0.75</b>	0.83538	0.51092	0.80185	0.46628	0.76739	0.69287
	<b>1</b>	0.68096	0.4272	0.62613	0.35351	0.79416	0.45521

Les états d'énergies minoritaires dans la bande de conduction du  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  traversent le niveau de Fermi dans cette direction X ce qui nous laisse à dire que peut être il n'est pas un bon candidat pour les dispositifs d'injection de spin, mais ce composé a déjà été étudié avec l'approximation LDA+U [38] en utilisant le paramètre de maille expérimentale ( $5.64 \text{ \AA}$ ) et leurs résultats montrent une nature demi-métallique avec une polarisation de 100%. Cela signifie que l'utilisation de la LDA+U est des fois nécessaire pour l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des composés qui ont une forte corrélation électron-électron sans oublier l'effet du paramètre de maille.

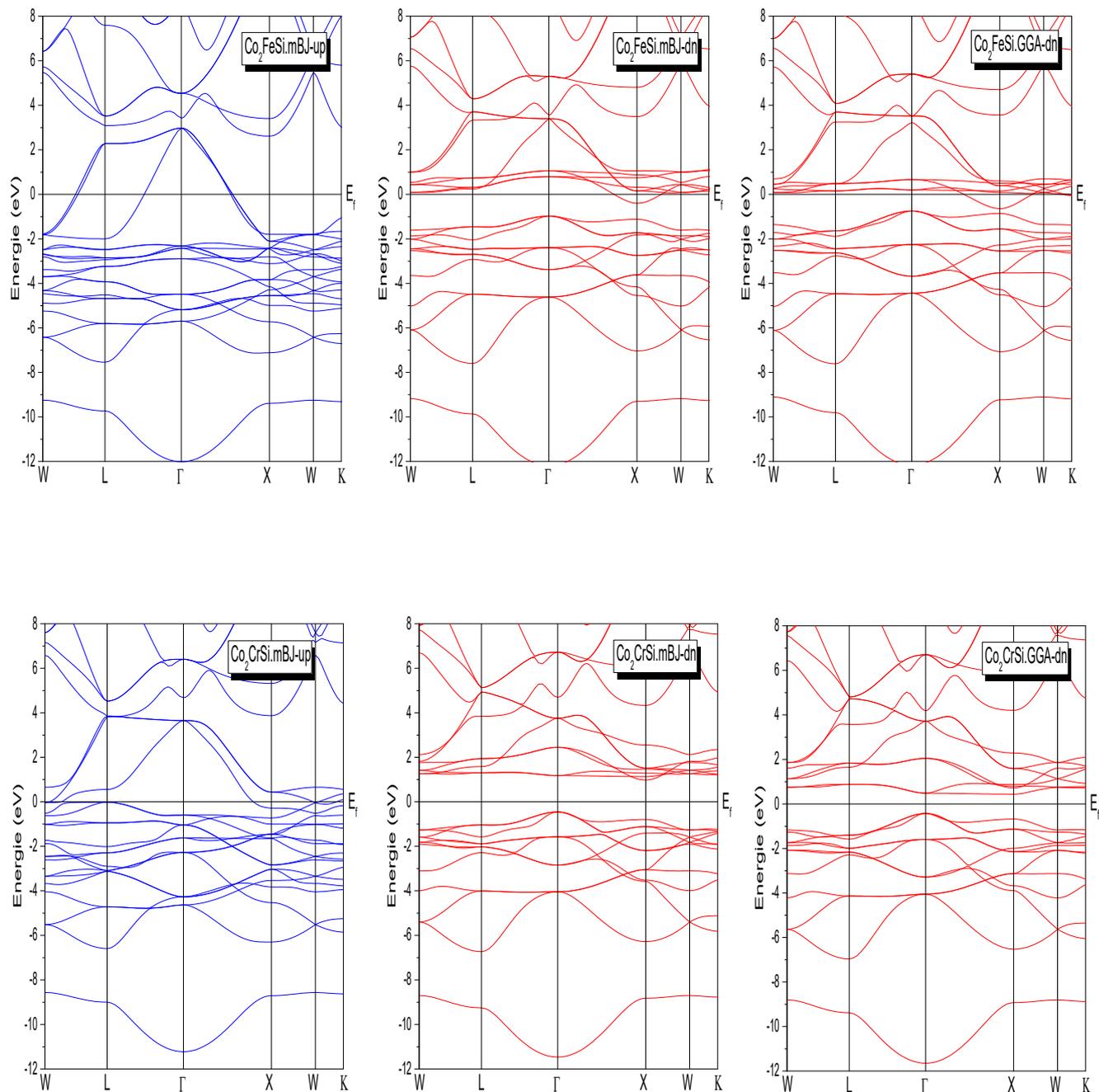
Pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ), la structure des bandes est très variée et ce n'est pas facile de les comparer, c'est pour cela qu'on va juste se concentrer sur les changements observés sur la largeur des gaps. Le gap dans ces alliages est complètement direct  $\Gamma$ - $\Gamma$ . Il augmente successivement avec la croissance du pourcentage x de l'élément Cr, d'une largeur de 0.59 à 0.87 eV pour l'alliage de l'aluminium, et de 0.59 à 1.37 eV pour celui du silicium.

L'injection de l'atome Cr dans le composé  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  en substitution force le niveau de Fermi petit à petit à se placer dans le gap entre les bandes de valence et les bandes de conduction, et ce se réalise complètement dès la valeur  $x=0.5$ . La largeur du gap augmente aussi si on remplace l'atome Al par l'atome Si dans la plupart des composés.

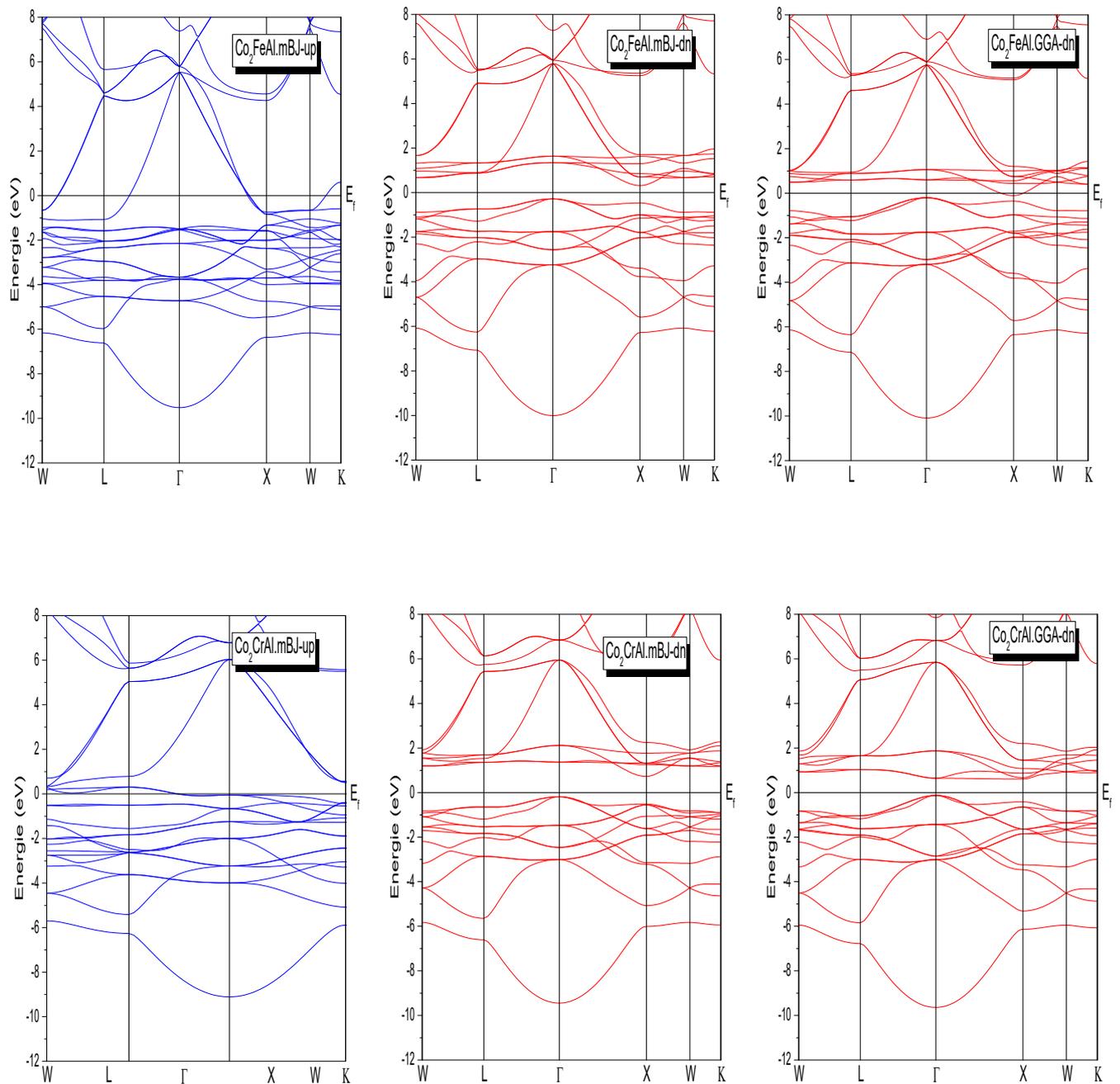
Il y a une petite différence entre les résultats calculés par la GGA et la EV-GGA, cette dernière donne une légère amélioration au gap des spins minoritaires au niveau de Fermi  $E_F$ , mais cette amélioration est beaucoup plus claire et avec un gap plus large à l'utilisation de l'approximation mBJ.

Si on prend le composé  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  par exemple avec son gap indirect  $\Gamma$ -X, on remarque que les états de valence minoritaires (états occupés) ont été déplacés de -0.2 eV au-dessous du  $E_F$  par la GGA à -0.28 eV avec la mBJ dans l'axe  $\Gamma$ - $\Gamma$ , et ses états inoccupés (bande de conduction) ont été déplacés de -0.11 eV au-dessus du  $E_F$  à 0.32 eV avec la GGA et mBJ respectivement dans l'axe X-X, ce qui donne une amélioration du gap de 0.51 eV. Un autre exemple pour les alliages avec le gap direct  $\Gamma$ - $\Gamma$ , on prend le  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}$ . Les bandes de valence ont été déplacées de -0.10 eV par la GGA à -0.15 eV par la mBJ, et ses bandes de conduction de 0.07 eV (GGA) à 0.54 eV (mBJ) résultant une amélioration du gap de 0.52 eV. Cette amélioration n'est pas toujours de l'ordre de 0.5 eV mais elle varie de 0.18 eV pour le composé  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  jusqu'à atteindre une différence de 0.88 eV pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Si}$ .

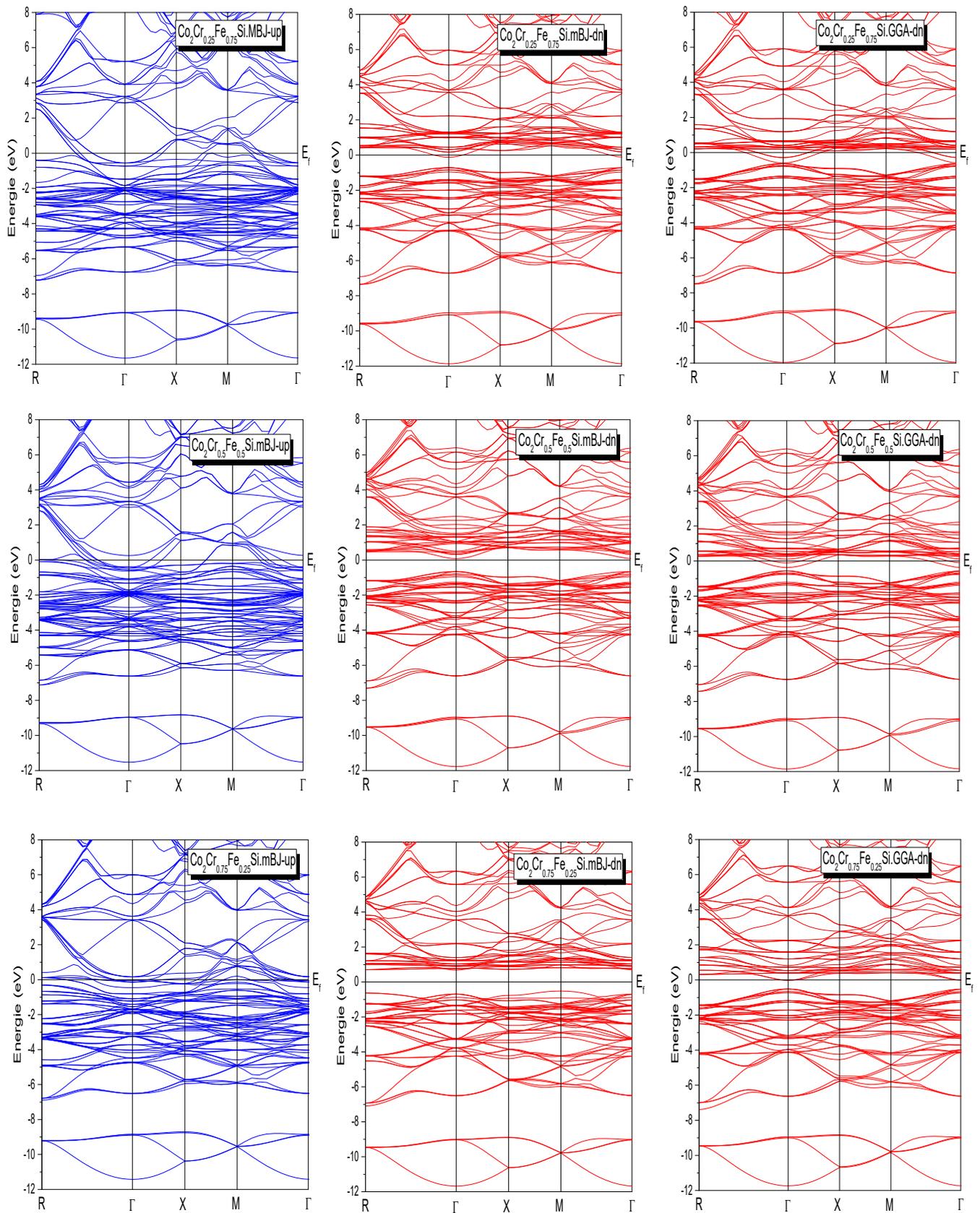
Une discussion plus détaillée pour mieux comprendre ces résultats nécessite une détermination de la source de chaque bande dans les deux directions ( $U_{p\uparrow}$  et  $D_{n\downarrow}$ ) et ce viendra dans la discussion des résultats obtenus pour les densités des états totales et partielles.



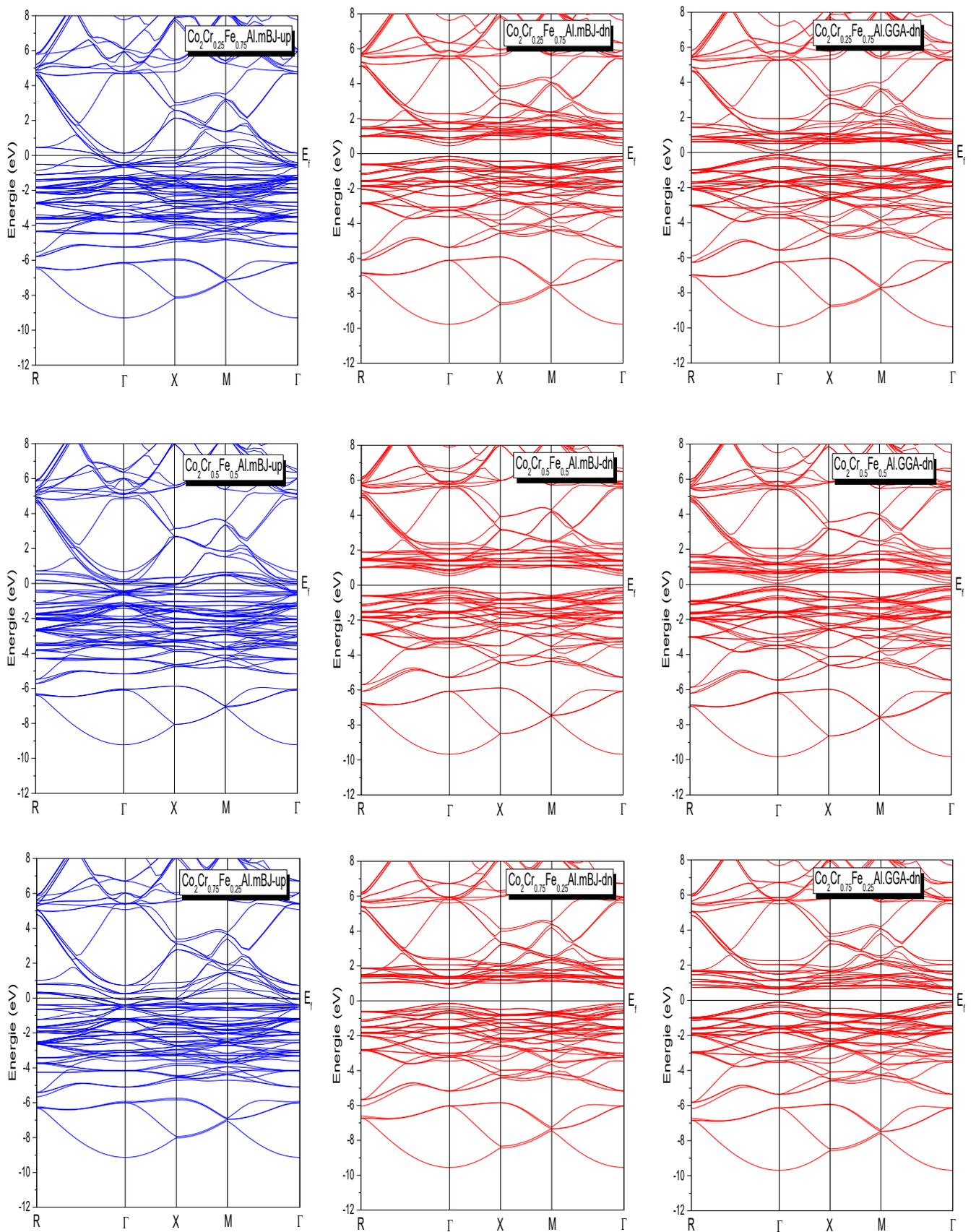
**Figure.III.8:** Les structures des bandes d'énergie (Up et Dn) calculées pour les composés  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  et  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  avec les approximations GGA et mBJ.



**Figure.III.9:** Les structures des bandes d'énergie (Up et Dn) calculées pour les composés  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  et  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  avec les approximations GGA et mBJ.



**Figure.III.10:** Les structures des bandes d'énergie (Up et Dn) calculées pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) avec les approximations GGA et mBJ.



**Figure.III.11:** Les structures des bandes d'énergie (Up et Dn) calculées pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) avec les approximations GGA et mBJ.

## 4.2. Densité d'état électronique et origine du gap:

### 4.2.1. Densité d'état électronique

Les DOS totaux et partiels (les états « d » des métaux de transition et le total du Al et Si) calculés [14] avec les deux approximations GGA et mBJ des deux directions (spins Up et Dn) sont représentés sur les figures III.12 et III.13 pour les composés  $\text{Co}_2\text{YZ}$  et les figures III.14 et III.15 pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ). La partie supérieure de chaque graphe représente le DOS du spin majoritaire ( $\text{Up}\uparrow$ ) et celle inférieure pour le DOS du spin minoritaire ( $\text{Dn}\downarrow$ ).

D'après ces résultats tracés des DOS, on peut clairement voir l'amélioration du gap par l'approximation mBJ par rapport à la GGA pour tous les composés comme prévu et c'est le but de cette nouvelle approximation modifiée.

Le gap dans la partie inférieure (les spins  $\text{Dn}\downarrow$ ) est nettement obtenu pour tous les composés calculés avec l'approximation mBJ sauf pour le  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  et le  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Si}$  (comme déjà vu dans les structures des bandes) qui ont une valeur de DOS dans la bande des spins minoritaires au niveau de Fermi ce qui conduit à une polarisation de spin non parfaite pour ces deux composés contrairement aux autres composés et c'est principalement dû aux états « d » de l'atome Fe.

On note ici que notre étude est basée sur la structure  $L2_1$  des alliages d'Heusler et que cette polarisation recherchée peut être perdue avec la diminution du paramètre de réseau « a » ce qui influe sur le gap sensible à la pression et à l'effet de la préférence des sites des atomes de transition sur la structure électronique et la demi-métallicité de ces alliages.

De manière générale, pour les composés ternaire  $\text{Co}_2\text{YZ}$  comme pour leurs alliages, la bande de valence (BV) est divisée en deux régions distinctes. La première région est située en bas entre -12 eV et -8.5 eV pour la série du Si et entre -10 eV et -5.7 eV pour la série du Al. Les états qui dominent dans cette région dans les deux parties d'états de spin majoritaire et minoritaire sont principalement dûs aux états d'électron "s" de l'atome Al et Si, alors que la contribution de l'état s des atomes de transition est très faible. Ils sont bien séparés des autres états par un gap caractéristique des alliages d'Heusler, un écart qui augmente différemment pour les différentes valeurs x du  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  par le changement de l'atome Al par l'atome

Si, de quelque meV ou les états "s" se situent au-dessous de -5.7 eV pour la série du Al, à un gap de presque 2eV pour les trouver au-dessous de -8.5 eV dans la série du Si. Cette différence de gap peut être expliquée par la différence d'énergie entre les états liantes  $a_1$  et  $t_2$  dans la série du Si par rapport à la série du Al, et c'est proportionnel à la force du champ électrostatique créée par l'environnement des deux séries influées par la différence du nombre d'électrons de valence et la charge nucléaire effective du Al et Si, tandis qu'il reste inchangé par l'interaction d'échange entre les métaux de transition Co, Cr et Fe à différente valeur de  $x$  dans les alliages. Sachant que cette partie liante des bandes orbitales moléculaires a une énergie plus basse à celle des bandes orbitales atomiques ce qui favorise la stabilité de la molécule.

Dans la deuxième région de la BV, la partie basse du DOS est fournie par les états Si-p et Al-p alors que le DOS total et partiel des composés et des alliages aux alentours du niveau de Fermi est l'issue de la levée de dégénérescence des orbitales "d" des atomes Co, Cr et Fe avec une très faible ou presque négligeable contribution des états "p" des atomes Al et Si.

Après le gap, les premiers niveaux de la bande de conduction sont constitués principalement des orbitales d des atomes de transition Co, Cr et Fe et la contribution des états s et p des atomes Al et Si est très faible.

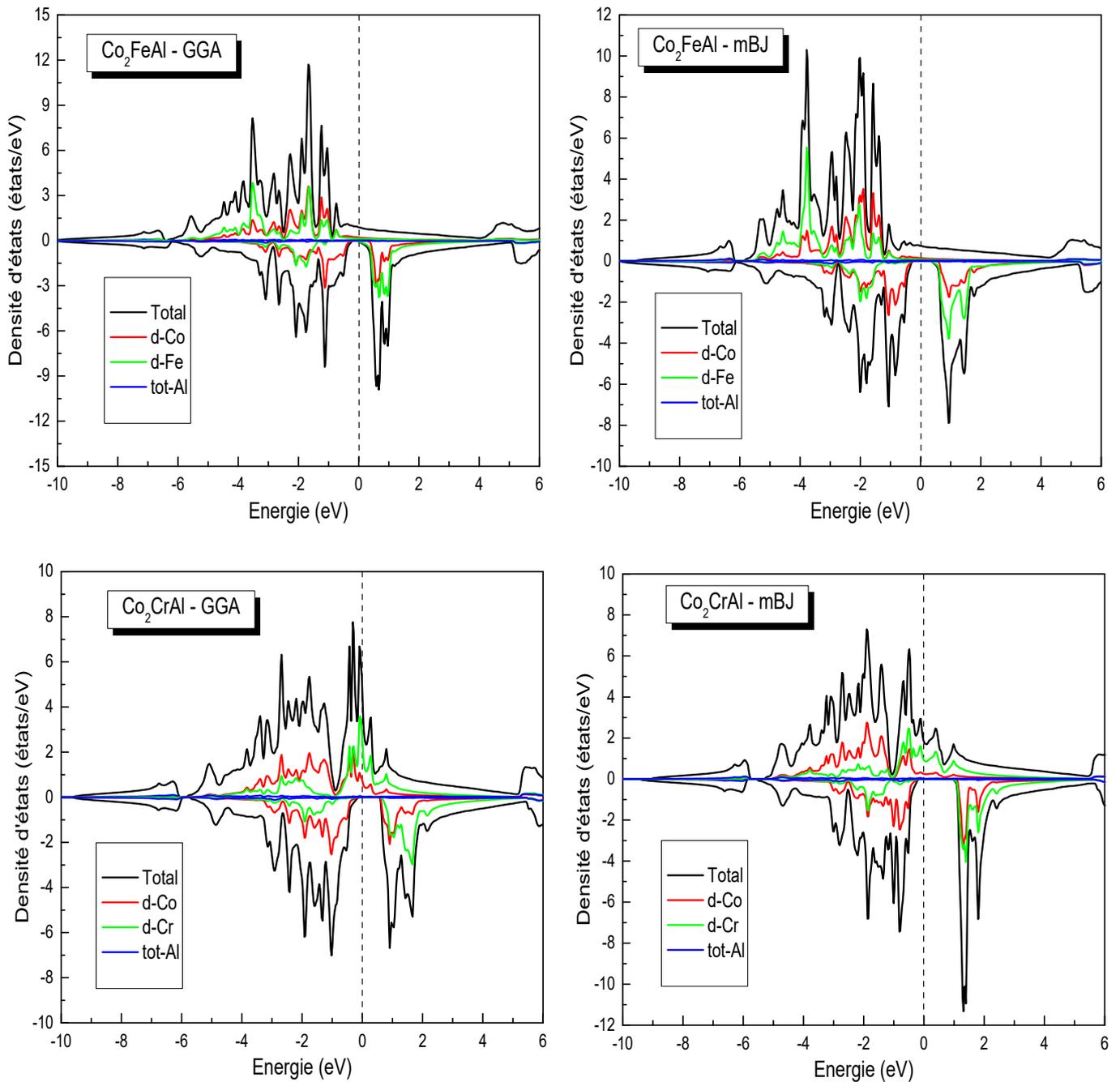
Le changement des atomes en substitution de l'élément Fe par l'élément Cr nous donne un décroissement du nombre d'électrons de valences et une croissance de la valeur DOS dans les spins  $U_p$  au niveau de Fermi dans le DOS total et partiel (PDOS) et qui vient principalement de l'atome Cr. La densité des états majoritaires est un point crucial pour les méthodes spectroscopiques qui étudient la polarisation de spin, comme la photoémission résolue en spin. Une polarisation de spin complète peut être seulement détectable s'il existe une grande densité dans la direction majoritaire. On constate également que le DOS minoritaire pour les composés qui contiennent l'aluminium semble être beaucoup moins affecté par le dopage du Fe. Principalement, la partie inoccupée du DOS ci-dessus d' $E_f$  (la bande de conduction BC) qui change sa forme, mais pas la partie occupée (bande de valence BV).

Autres détails pouvant être ajoutés en analysant les PDOS (DOS partiels), Le minimum dans la partie des DOS minoritaire autour du  $E_f$  est principalement défini par la

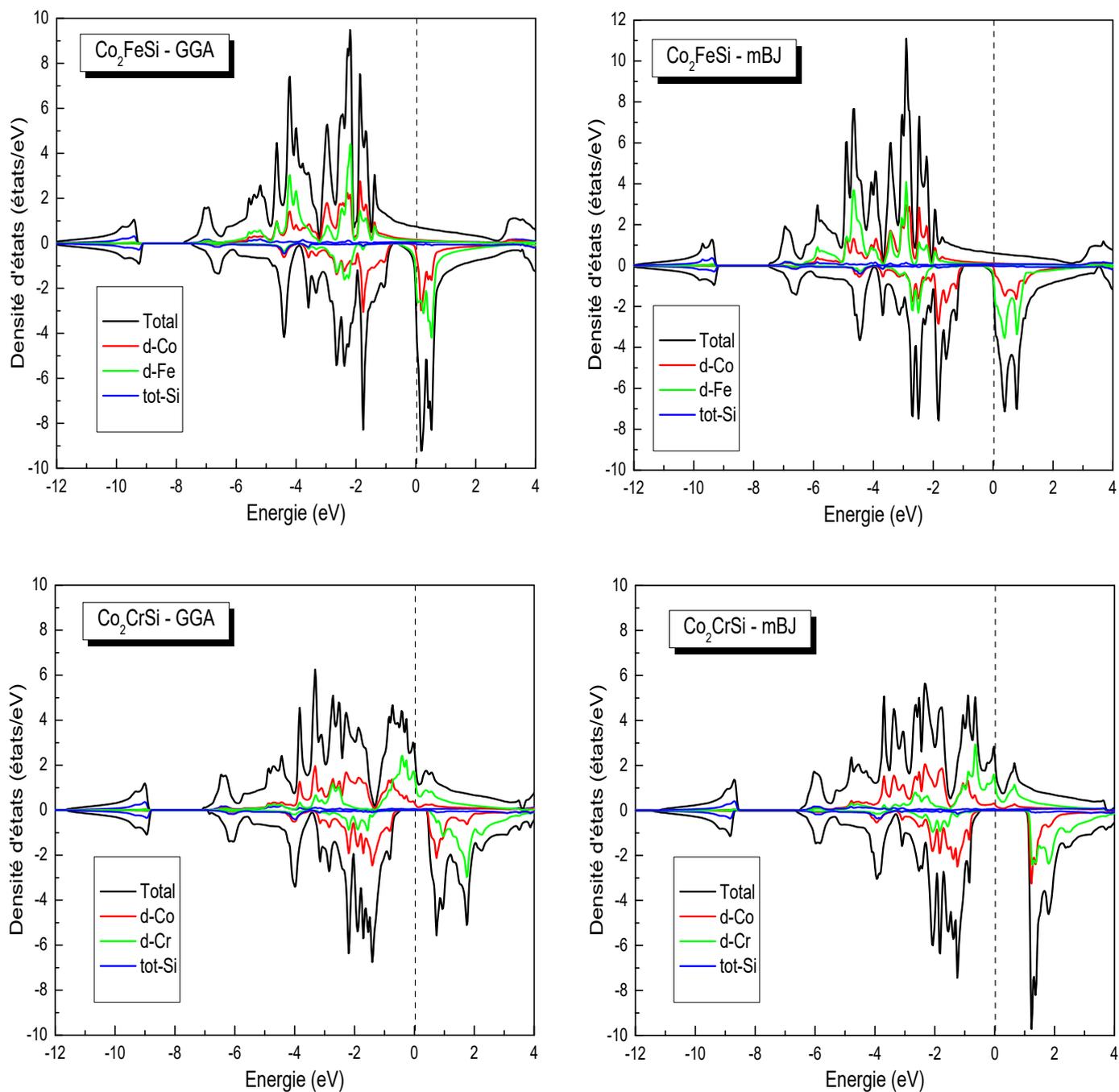
forme des états partiel "d" de l'atome du cobalt, cela indique que le comportement de type demi-métal se caractérise principalement par cet atome.

L'effet des densités d'états partiels "d" du Cr et Fe est principalement situé dans la partie inoccupée ci-dessus du  $E_f$  pour les spins minoritaires, alors que dans la partie des spins majoritaires les états Cr-d se trouvent avec une grande densité par rapport au états Fe-d au niveau de Fermi.

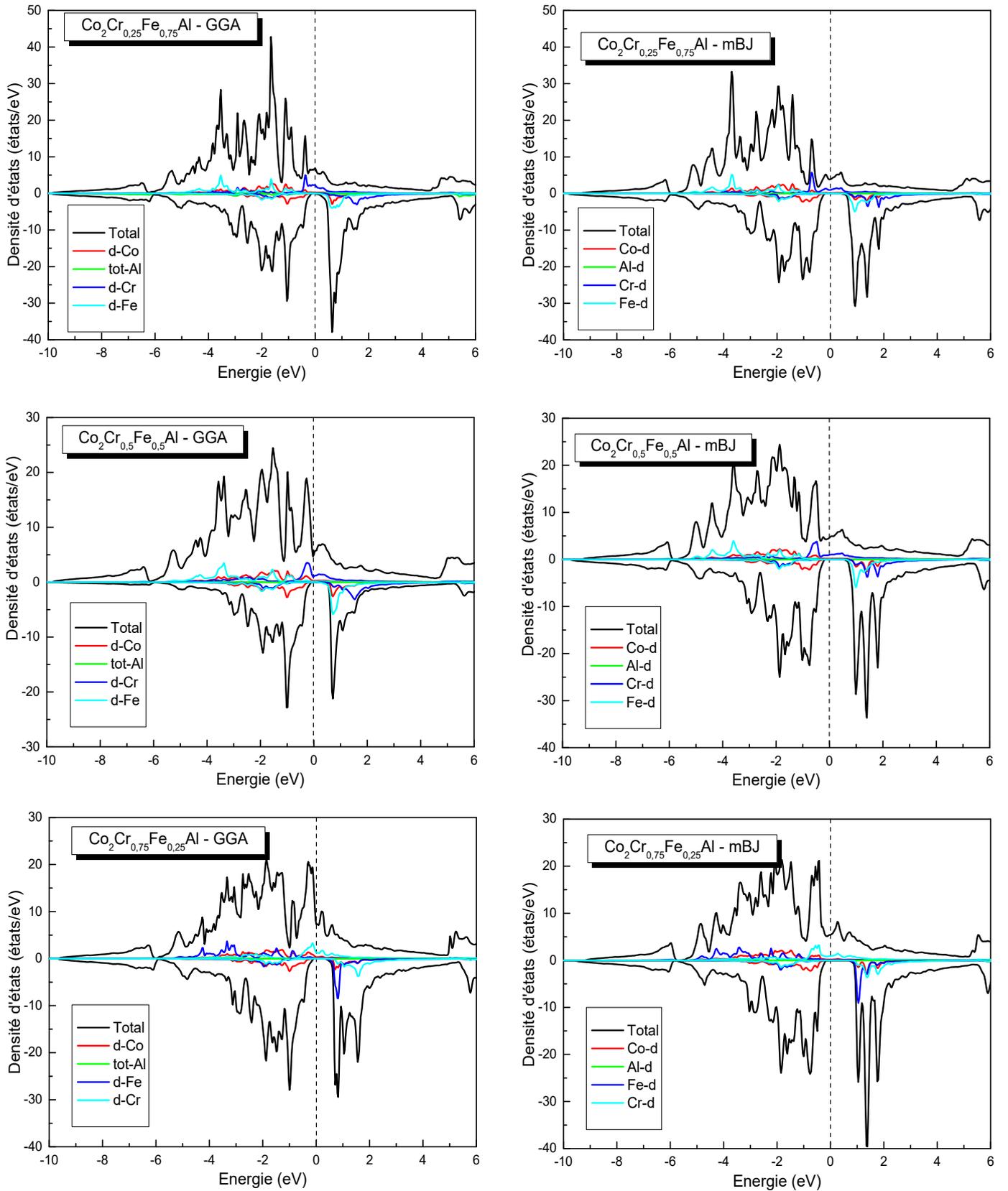
Dans le cas du dopage Fe dans le composé  $\text{Co}_2\text{CrZ}$ , l'électron de valence en plus doit occuper un état anti-liant à haute énergie dans la partie majoritaire pour conserver la demi-métallicité, ce qui est énergétiquement pas très favorable et pousse à créer des états dans la partie inoccupée tirée vers le bas ce qui diminuera le gap. Le dopage avec Fe ne modifie pas seulement le DOS total, mais aussi le PDOS du Co et Cr. En particulier, le léger décalage du PDOS Cr vers des énergies plus basses provoque une diminution supplémentaire des états majoritaires au niveau de Fermi  $E_f$ . Ce décalage augmente avec l'augmentation de la concentration du Fe. La valeur de la densité totale (calculée par la GGA) au niveau de Fermi dans la partie majoritaire augmente avec l'augmentation du dopage Cr ou la diminution du dopage Fe de  $2.70 \text{ eV}^{-1}$  à  $6.85 \text{ eV}^{-1}$  pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ), et de  $6.7 \text{ eV}^{-1}$  à  $7.35 \text{ eV}^{-1}$  pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ). Ce changement d'énergie de la densité des états entraînera un changement des moments magnétiques locaux sur les sites du Co et Cr, et cela sera détaillé dans les moments magnétiques.



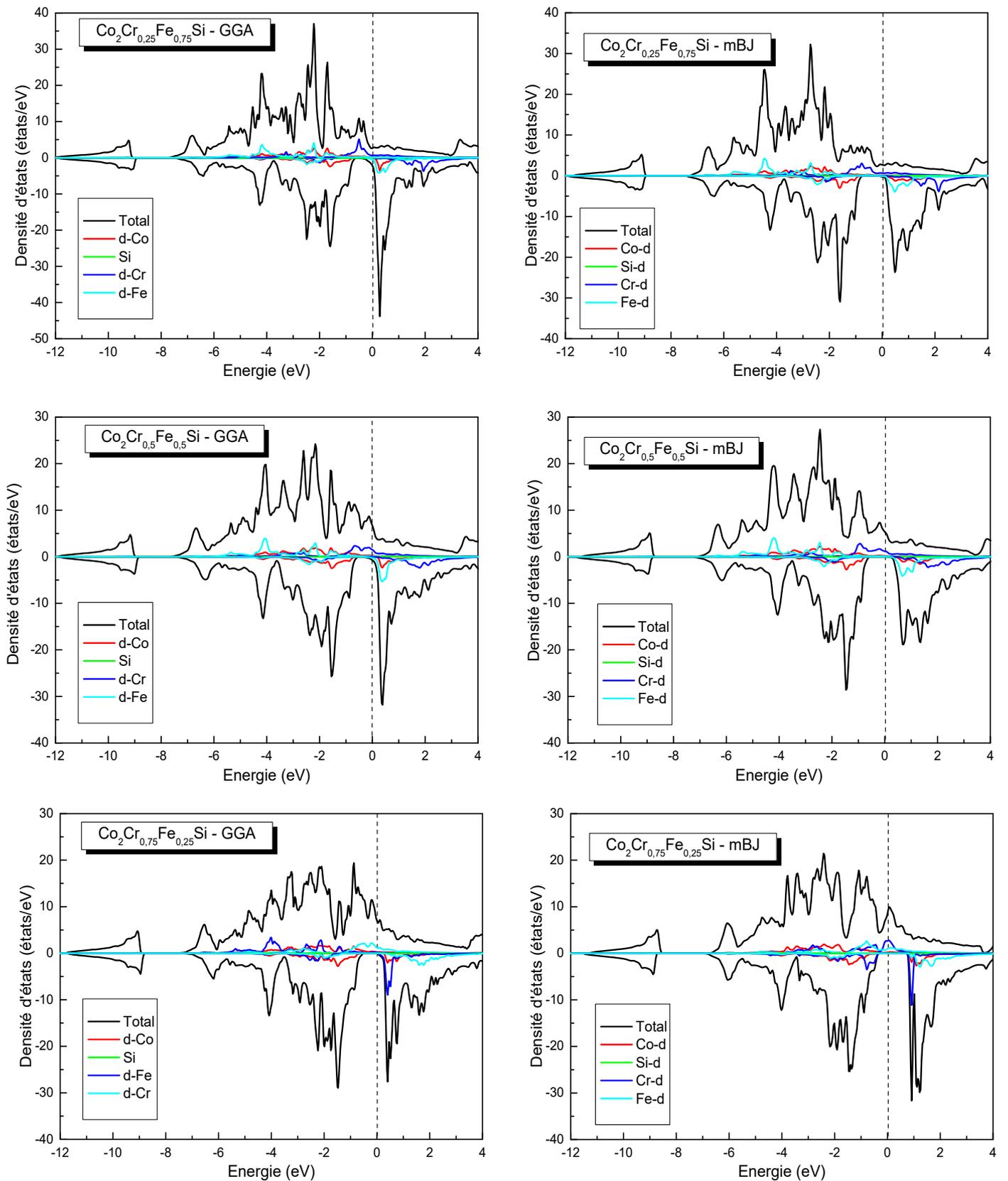
**Figure.III.12:** Les densités d'états ( $U_p$  et  $D_n$ ) calculées pour les composés  $\text{Co}_2\text{YAl}$  ( $Y = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) avec les deux approximations GGA et mBJ.



**Figure.III.13:** Les densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) avec les deux approximations GGA et mBJ.



**Figure.III.14:** Les densités d'états (*Up* et *Dn*) calculées pour les alliages  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Al$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) avec les deux approximations GGA et mBJ.



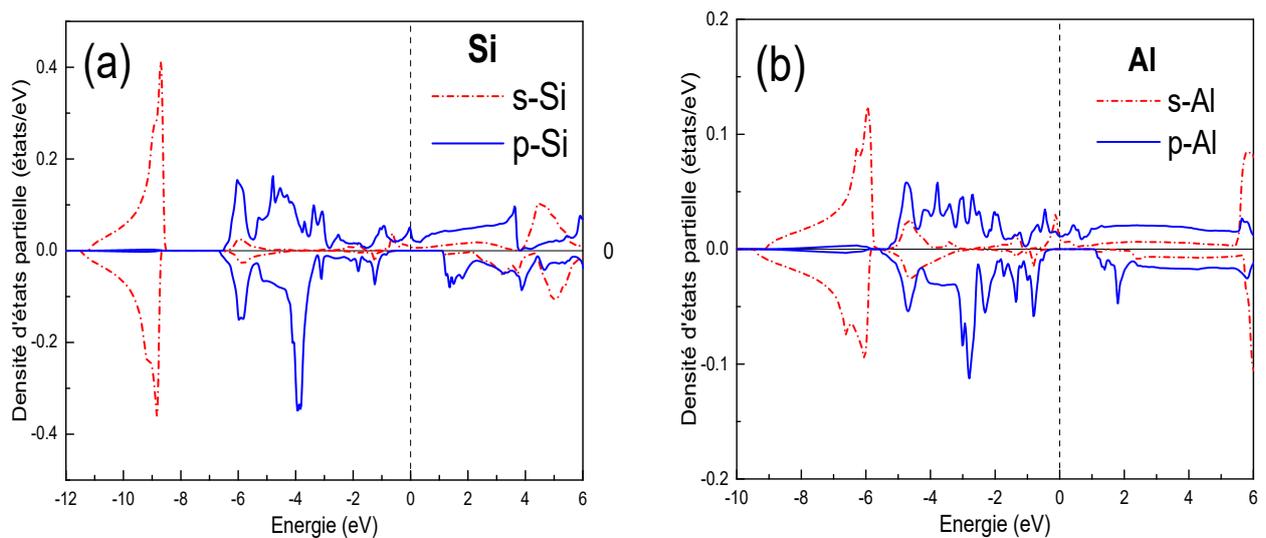
**Figure.III.15:** Les densités d'états (Up et Dn) calculées pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) avec les deux approximations GGA et mBJ.

### 4.2.2. L'origine du gap :

Comme déjà vu dans la partie théorique dans le chapitre-II des demi-métaux, l'origine du gap dans les alliages Heusler est principalement dûe aux états « d » des métaux de transitions, dans notre cas c'est les éléments Co, Cr, et Fe. Dans ce titre nous allons présenter une discussion un peu plus détaillée de nos résultats obtenus pour les structures des bandes et les densités des états en projetant ces résultats sur la théorie "simple" du champ cristallin (simple démonstration avec une théorie dédiée à l'origine pour les structures des complexes) pour donner une image simple et utile de la configuration des orbitales atomiques et moléculaires de la bande de valence et de conduction avec un peu plus d'intérêt à celles au niveau de Fermi, pour bien comprendre l'origine de ce gap, ainsi que l'effet des trois approximations GGA, EVGGA et mBJ sur ces orbitales .

Avant de parler des orbitales « d » au niveau de Fermi on doit passer ici par les états s et p des éléments Al et Si qui sont eux aussi très importants pour la stabilité des alliages Heusler, même s'ils ne sont pas responsables de la formation des bandes au niveau de Fermi mais ils influent au remplissage de ces états. Comme déjà vu dans la discussion des densités d'états, ils sont situés dans la partie profonde des bandes de valence surtout pour les états "s". En prenant par exemple le Si qui a quatre électrons de valence avec sa configuration  $3s^2 3p^2$ , son DOS partiel dans le composé  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  présenté dans la [figure.III.16.\(a\)](#) calculé par l'approximation mBJ, montre un pique des états "s" à  $\approx -9$  eV et les états "p" à  $\approx -4$  eV. Ces états hébergent 8 électrons au total ce qui nous donne en cas de remplissage de ces états un ion  $\text{Si}^{4-}$  et de même façon pour l'ion  $\text{Al}^{5-}$  dans le  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ . Selon le model simple de la théorie du champ cristallin appliquée par quelque travaux sur les composé Heusler (malgré que cette théorie à l'origine décrit la structure électronique des « complexes » de métaux de transition) ils ne gagnent pas vraiment des électrons comme dans une liaison ionique entre seulement deux atomes mais c'est le résultat de la formation des orbitales moléculaires sous une forme tétraédrique ([figure.III.17](#)) entre les états s et p du Si et Al ou en général l'atome Z avec les mêmes états de l'élément de transition X ou Y (Co ou Cr et Fe dans notre cas) formant ainsi un sous réseau (XZ) ou (YZ) covalent pure si leurs électronégativité est la même pour les deux atomes, covalente polaire si la différence est petite et ionique s'il y'aura une grande différence (en général plus de 1.7 de différence entre leurs électronégativité).

D'après le modèle proposé par **T. Graf et al [39]**, Les orbitales moléculaires pour ces sous réseaux (XZ) ou (YZ) formés à partir des orbitales atomiques s et p ont des états liantes " $a_1$ " et " $t_2$ " avec des énergies basses et d'autres états antiliants " $a_1^*$ " et " $t_2^*$ " avec des énergies élevées placées en haut dans la bande de conduction, ces deux parties sont formées dans notre cas à partir des états s et p du Si et Al avec un autre atome de transition. Leurs états dans la partie supérieure peuvent être observés dans notre cas par le pique des états "p" de la bande de conduction à +1.81 eV pour le  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  et à +1.36eV pour le  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ .

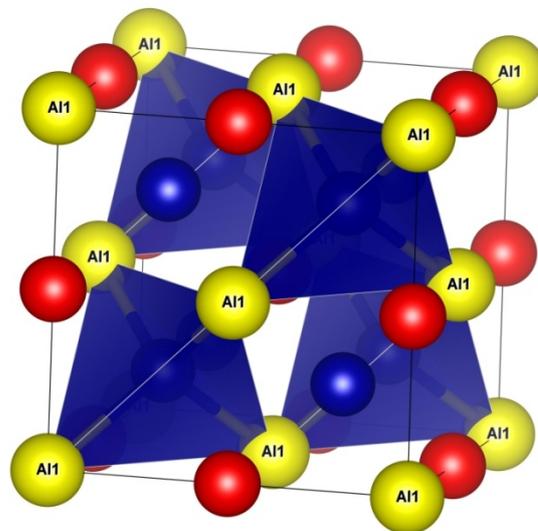


**Figure.III.16:** Les densités d'états ( $U_p$  et  $D_n$ ) partielles s et p du silicium et l'aluminium dans les composés (a)  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  et (b)  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  calculées par l'approximation mBJ.

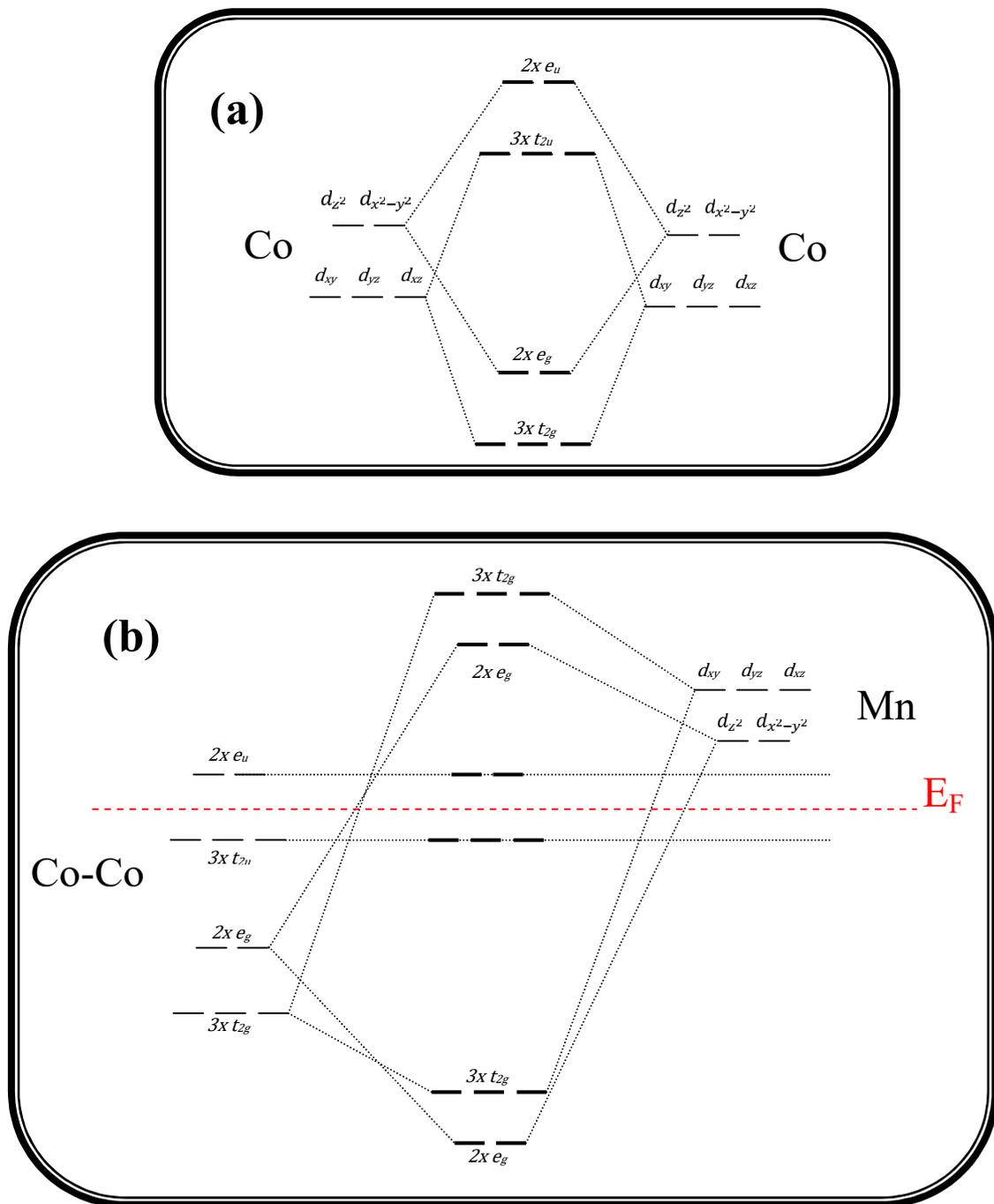
En 2005, **Galanakis et al [16]** ont proposé un modèle d'hybridation des atomes de ces composés Heusler ternaires  $X_2YZ$  demi-métallique sous structure  $L2_1$  qui peut être appliqué par le même principe sur les alliages  $X_2Y_xY'_{1-x}Z$  d'après I.Galanakis. Ce modèle est représenté sous forme d'illustration schématique pour l'origine du gap dans la bande minoritaire dans les alliages Heusler complets. Il est présenté dans la **figure.III.18**, basé sur l'hybridation octaédrique X-X qui se lie ensuite avec l'atome Y en forme tétraédrique et le gap se retrouve entre les états antiliants  $e_u$  et  $t_{1u}$  de la première liaison.

**T. Graf et al [39]** ont présenté un autre modèle d'hybridation en 2011 pour la même structure  $L2_1$  présentée dans la **figure.III.19** basé sur deux hybridations différentes, la première en forme tétraédrique entre le premier atome X avec ses états s, p et d et l'atome Z

avec ses états de valence s et p. Le couplage des orbitales s et p des deux atomes sert à la création d'une paire d'ensemble d'orbitales dégénérées liantes et antiliantes, la première partie se situe en bas des bandes de valence avec des états liantes " $a_1$ " et " $t_2$ " et la deuxième partie se situe en haut dans la bande de conduction avec des états antiliants " $a_1^*$ " et " $t_2^*$ ". Les états d de l'atome X reste sans hybridation mais avec un levé de dégénérescence généré par le même champ tétraédrique formant ainsi des bandes non liantes "e" et " $t_2$ ". La deuxième hybridation est entre les états "e" et " $t_2$ " de ces deux atomes formés (XZ) et le deuxième atome X aussi en structure tétraédrique en laissant le quatrième atome qui est le Y formé de deux niveaux d'état " $t_{2g}$ " et "e" en levé de dégénérescence octaédrique sans se coupler avec d'autres orbitales (des bandes non liantes). La différence entre ce model et celui de Galanakis est la position du niveau de Fermi qui se loge entre les deux états e et  $t_{2g}$  séparés de l'atome Y pour T.Graf et al. au lieu d'entre les états formé par les deux atomes X pour I. Galanakis et al. Ce qui d'après nos résultat ne peu pas expliquer le changement du gap quand on change l'atome Y dans le model de I. Galanakis et quand on change l'atome X dans celui de T. Graf.



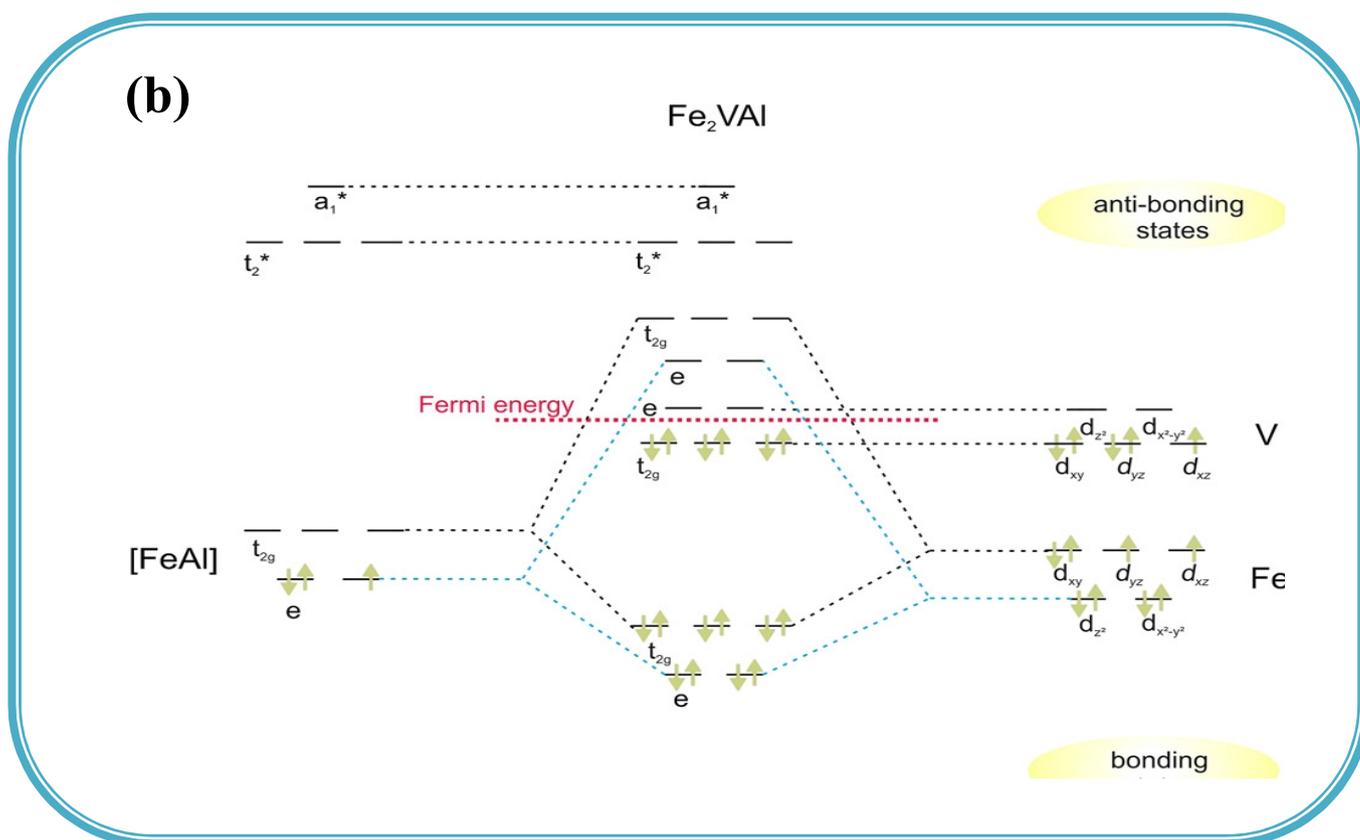
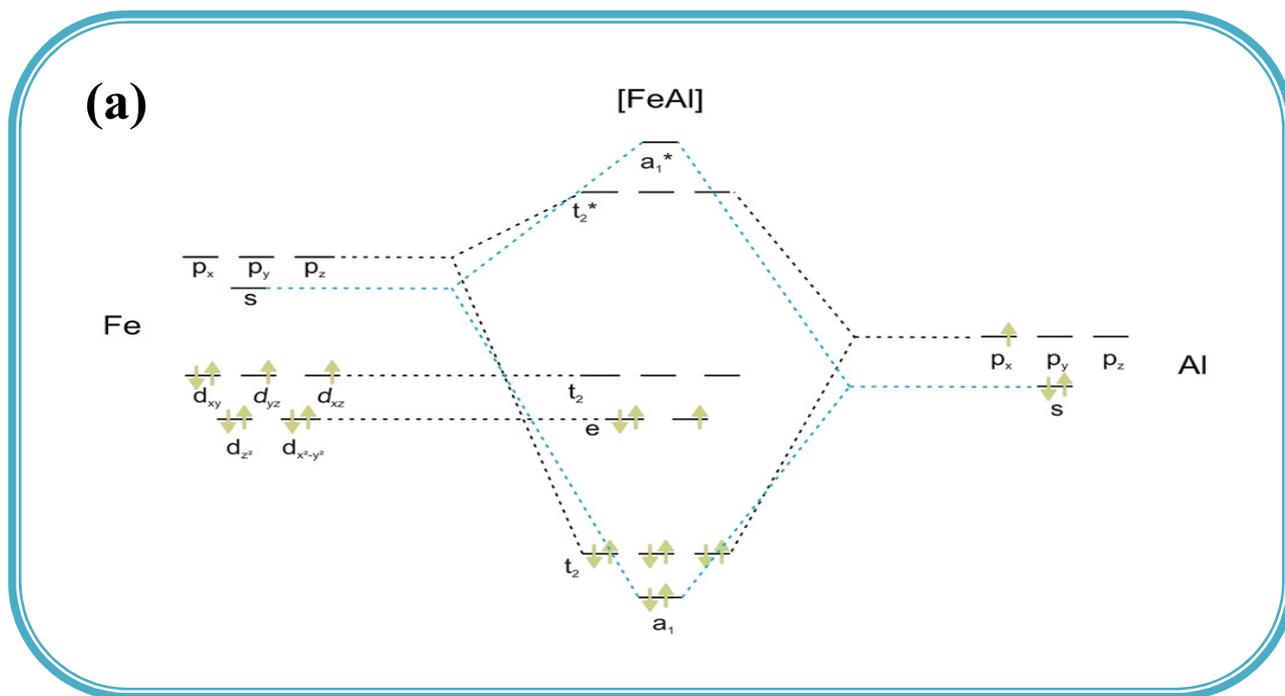
**Figure.III.17 :** La configuration tétraédrique des atomes Al (Si) avec les atomes X (en bleu).



**Figure.III.18** : Illustration schématique des niveaux d'énergie de *I.Galanakis et al [16]* pour le composé  $Co_2MnGe$

(a) L'hybridation des atomes Co-Co

(b) L'hybridation (Co-Co)-Mn



**Figure.III.19:** Illustration schématique des niveaux d'énergie de *T. Graf* [39] pour le composé  $Fe_2VAL$

(a) L'hybridation des atomes Fe-Al

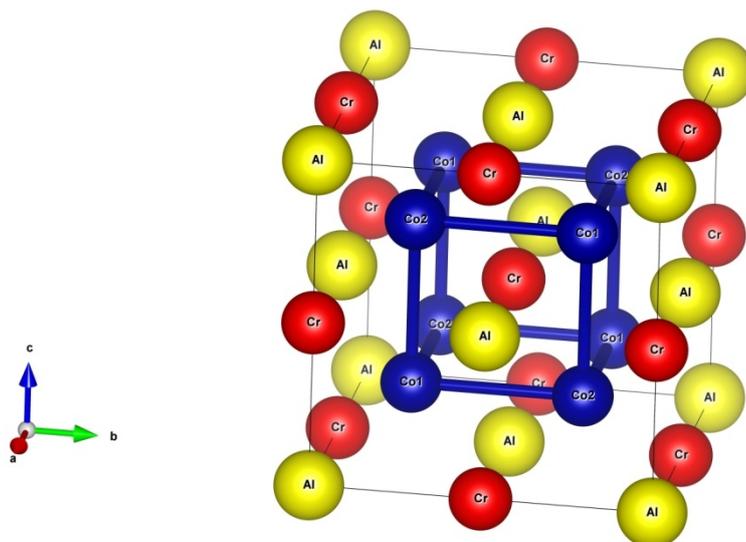
(b) L'hybridation [Fe-Al]-Fe-Mn

Notre model d'hybridation entre les orbitales dont nous allons expliquer un peu plus sa partie au niveau de Fermi dans ce qui suit, est un peu différent et il est le plus probable pour notre étude par rapport aux deux autres modèles proposés par [I.Galanakis \[16\]](#) et [T. Graf \[39\]](#) illustré dans les deux figures précédentes. Notre illustration schématique de l'hybridation entre les divers états est dûe essentiellement à nos résultats obtenus dans la structure des bandes et le DOS partiel des ternaires et leurs gap indirecte qu'on va voir ci-dessous. L'hybridation que nous proposons pour l'atome Z et avec le premier atome Co, comme déjà vue avec le model de T. Graf. Le remplissage des états liantes résultantes de cette première hybridation en bas de la partie de valence réduit la charge des états-d au niveau de Fermi ce qui nous donne dans d'autres cas ou le nombre d'électrons de valence est égale à 24 la semi-conductivité complète comme pour le  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  (structure  $L2_1$ ), mais dans nos composés étudiés (nombre d'électrons de valence  $> 24$  et la structure Heusler directe) il sert à déterminer le dernier état remplis des spin- $Dn\downarrow$  pour avoir le niveau de Fermi dans la partis minoritaire.

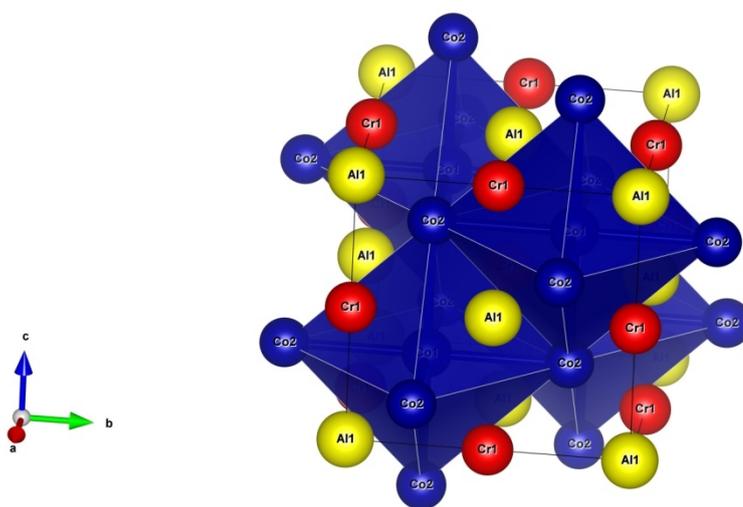
Le remplissage des états s et p en bas des bandes peut aussi nous donner une petite idée sur les propriétés magnétiques que nous allons étudier juste après pour ces composés. Par exemple, dans notre composé le  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ , l'hybridation Co-Al forme quatre orbitales moléculaires ( $a_1+t_2$ ) plus cinq autres orbitales moléculaires ( $t_{2g}+e_g$ ) issue de l'hybridation (Co-Cr)-(Co-Al), et trois autres orbitales hybridess  $t_{2u}$  (Co-Cr) au dessous du niveau de Fermi, ce qui nous donne un total de 24 orbitales au-dessous du  $E_F$ . A un nombre d'électron plus de 24, c'est les états au dessus du niveau de Fermi qui vont être remplis les premiers par des spin- $Up\uparrow$  et ça nous donnera une magnétisation non nulle résultante de cette différence de remplissage dans plusieurs cas pour les composés ferromagnétique, ferrimagnétique ou paramagnétique.

Pour la formation du gap au niveau de Fermi on va prendre le simple cas du composé ternaire  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ . Notre modèle comme déjà vu pour les orbitales s et p, est basé sur une approche orbitale moléculaire classique fondée sur la projection des résultats de la densité d'états et les structures des bandes, et formulée pour avoir une idée de la structure électronique du point de vue d'un physico-chimiste un peu plus clair. Les atomes du Cobalt au centre de la structure forment une maille cubique simple ([figure.III.20](#)), ce qui nous donne que chaque atome Co sera entouré par six autres atomes Co en deuxième proche voisin en forme octaédrique ([figure.III.21](#)), et une forme tétraédrique avec ses premiers proches voisins Cr et Al ([figure.III.22](#)). Ainsi l'environnement tétraédrique entre le premier atome Co et l'atome Cr

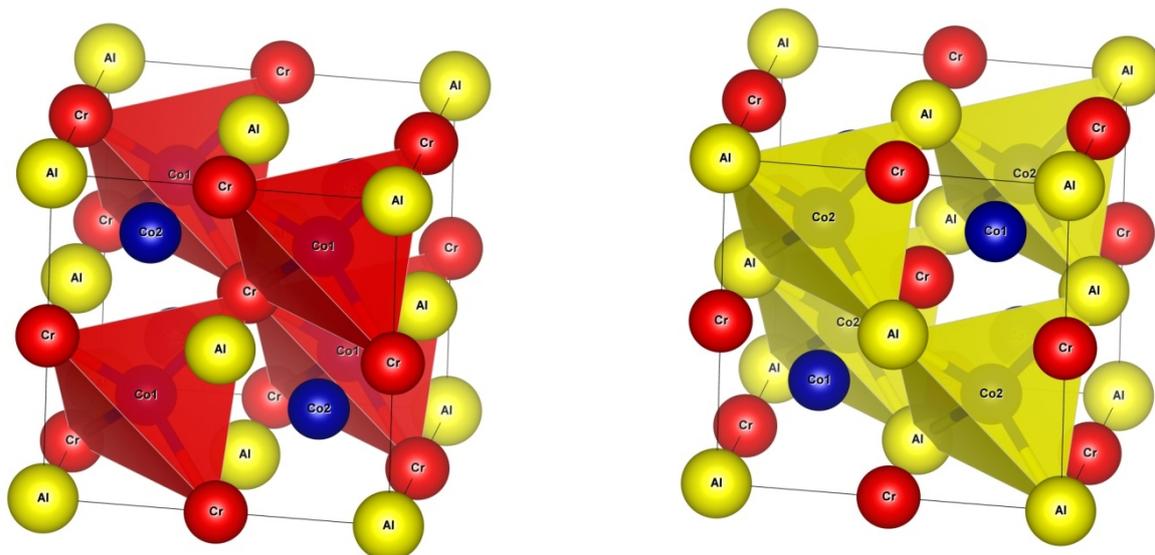
divisera leurs cinq orbitales "d" en deux nouveaux états dégénérés, les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  dans l'état «  $e_g$  » dite doublement dégénérée et les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  dans l'état «  $t_{2g}$  » dite triplement dégénérée. Ces nouveaux états du Co s'hybrident avec les autres nouveaux états du Cr pour former les états hybrides liantes marqués par l'indice « g » et antiliantes par l'indice « u » (ça vient de l'allemand "gerade" et "ungerade" qui veut dire pair et impair), en respectant bien sûr que les états  $e_g$  ( $e_u$ ) ou  $t_{2g}$  ( $t_{2u}$ ) ne se couplent qu'avec les états de la même forme suivant la [figure.III.23.\(a\)](#).



**Figure.III.20** : La maille cubique simple des atomes  $Co_1-Co_2$



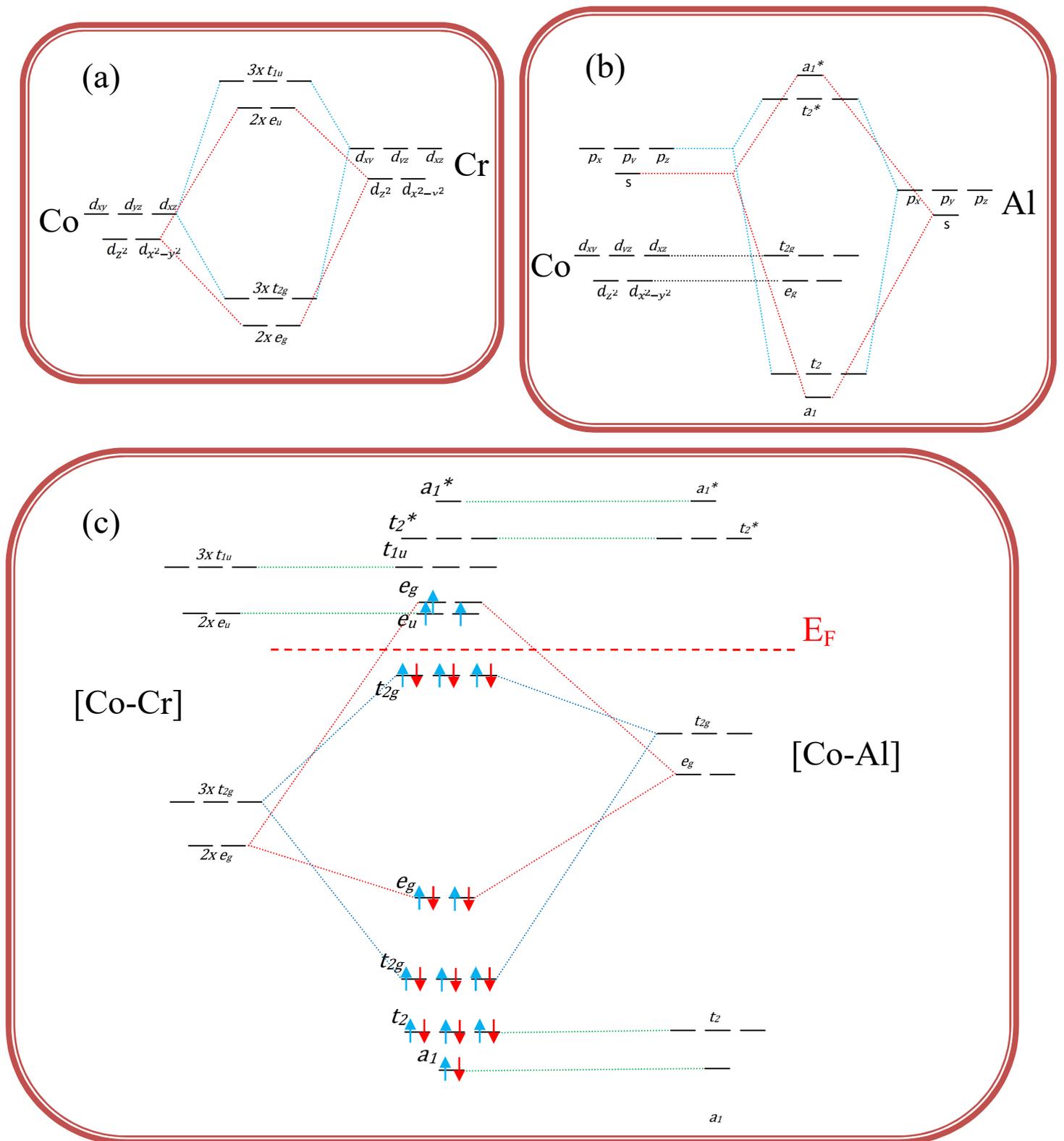
**Figure.III.21** : La configuration octaédrique entre les atomes du Cobalt.



**Figure.III.22 :** La configuration tétraédrique dans le composé  $Co_2CrAl$ ,

(1) à gauche  $Co^{(1)}-Cr$  (2) à droite  $Co^{(2)}-Al$ .

Les états  $e_g$  selon la théorie du champ cristallin dans un arrangement tétraédrique, doivent avoir l'énergie la plus basse et les états  $t_{2g}$  l'énergie la plus haute en sachant qu'aucune orbitale ne pointe directement vers les autres orbitales qui l'entourent, cette différence vient essentiellement du rapprochement un peu plus des états  $t_{2g}$  par rapport aux états  $e_g$  des deux atomes ou molécules en liaison selon les axes x, y et z dans cette forme tétraédrique. Ensuite, c'est l'hybridation de ces deux atomes Co-Cr avec l'autre hybridation Co-Al (figure.III.23(b)) déjà présentée dans le modèle de T. Graf et al. La forme établie dans la maille par les molécules Co-Cr autour du Co-Al est octaédrique. L'hybridation se forme à l'inverse du tétraédrique, les états triplement dégénérés en bas et les états doublement dégénérés en haut parce que leurs orbitales pointent directement les uns vers les autres ce qui donne des états plus excités que dans la symétrie tétraédrique et le remplissage des états se fera sous champ fort, c'est-à-dire que l'énergie nécessaire pour former une paire d'électrons sera inférieure à l'énergie nécessaire pour le saut du gap. Ainsi et selon le remplissage des niveaux avec les électrons de valence dans la figure.III.23(c) on aura le niveau de Fermi entre les états hybrides  $[(Co-Cr)-(Co-Al)]-t_{2g}$  et  $(Co-Cr)-e_u$ . Les atomes Co ont l'énergie la plus basse puisqu'ils ont une charge nucléaire plus grande ce qui leur donne plus de stabilité que l'atome Cr et ainsi la même chose pour l'atome Fe et Al dans l'illustration.



**Figure.III.23 :** Notre illustration schématique des niveaux d'énergie de la partie minoritaire du composé  $Co_2CrAl$

(a) L'hybridation entre les atomes des atomes Co et Cr

(b) L'hybridation entre les atomes des atomes Co et Al

(c) L'hybridation [Co-Cr]-[Co-Al]

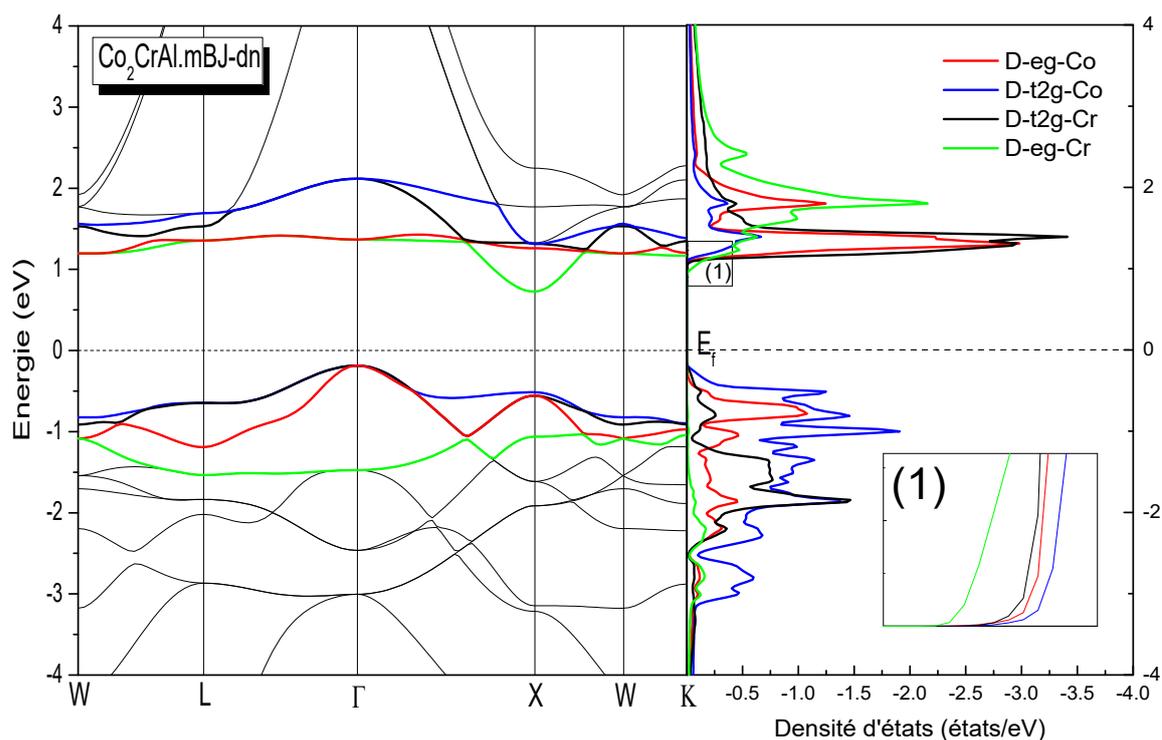
En réalité l'ordre d'arrangement des états en chimie théorique (ou numérique) est beaucoup plus compliqué surtout pour des molécules ayant un grand nombre d'atomes, en utilisant la théorie du champ cristallin ou des théories un peu plus développées comme la théorie des orbitales moléculaires cette classification des états est calculée pour chaque hybridation en calculant l'énergie du gap entre les états résultant du levé de la dégénérescence ainsi que la différence entre les ensembles des bandes liantes, antiliantes et les non liantes, mais dans notre model et pour ne pas se convertir en chimiste on va se contenter de la projection de nos résultats obtenus pour la densité des états et les structures de bandes sur un diagramme d'orbitale.

Pour bien clarifier ça, on prend l'exemple du ternaire  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ , la [figure.III.24](#) présente sa structure des bandes au niveau de Fermi ainsi que sont DOS partiel dans le même intervalle et les deux pour la partie minoritaire. D'après la densité des états partiels obtenus pour ce composé, la bande Cr- $e_u$  est la première densité d'état qui débute au dessus du niveau de Fermi ce qui nous donne que son gap indirect est limité par cette bande en haut. C'est le même résultat proposé par [T. Graf et al](#) mais ce n'es pas le cas pour le model de I.Galanakis et al. En revanche et pour la partie inférieure, il est limité par la bande Co- $t_{2g}$  dans nos résultats du PDOS et c'est le cas dans le travail de I. Galanakis et al. mais pas pour [T. Graf et al.](#) qui proposent le niveau Cr- $t_{2g}$ .

Par conséquent, dans notre model, l'hybridation Co-Cr et d'après la théorie des champs cristallin ou celle des orbitales moléculaires, nous obtiendrons des orbitales moléculaires dominés par le caractère Cr en haut et celui du Co en bas à cause de la différence entre les charges nucléaires effectifs des deux atomes (Co un peu plus stable que le Cr ([figure.23](#))). Cette domination en haut du Cr pour les états moléculaires  $e_u$  et  $t_{1u}$  de cette première hybridation nous donnera une idée plus claire sur la différence entre les densités des états du Co et Cr au niveau de Fermi en haut et en bas ainsi que les états qui forment le gap.

Dans la [figure.III.24](#) la bande verte qui limite le gap en haut n'est pas totalement celle du Cr mais c'est un orbital moléculaire hybride dominé par le caractère Cr, alors que la bande en bleu dans la limite inférieure du gap est caractérisée par le Co étant donné qu'elle est le résultat du couplage entre deux états fortement caractérisé par le Co. Les états en haut du niveau de Fermi sont respectivement, l'état  $e_u$  caractérisés par le Cr,  $e_g$  caractérisé par le Co, et  $t_{1u}$  caractérisé par le Cr, ce qui explique la petite valeur de la densité des états triplements dégénérés du Co qui n'existe que faiblement dans la  $t_{1u}$ . La même chose peut être dite pour l'état Cr- $e_g$  en bas que nous ne pouvons trouvé que faiblement dans l'état  $e_g$  caractérisé très

fortement par le Co. Ce model comme pour les autres modèles de la littérature reste comme une illustration schématique très simple qui n'explique pas trop ni la structure des bandes dans toutes les directions de haute symétrie ni toutes les liaisons chimiques qui forment ces bandes comme déjà pour la théorie des champs cristallins qui a des failles dans ce domaine et les orbitales eux-mêmes ne sont pas aussi réels que la matière, mais ça reste comme un outil heuristique.



**Figure.III.24 :** Structure de bande et DOS partielle de la partie minoritaire du composé  $Co_2CrAl$

Le principe de l'origine du gap par l'hybridation des orbitales d des métaux de transition est le même dans les alliages que celui dans les composés ternaires, la règle de Slater-Pauli le confirmera avec les moments magnétiques de la structure  $L2_1$  (le moment magnétique total égal au nombre d'électrons de valences moins deux fois le nombre d'électrons dans les orbitales  $D_{n\downarrow}$ ) avec toujours le même nombre d'orbitales 12 remplis pour les Spin- $D_{n\downarrow}$  par molécule de quatre atomes  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Z$ . La différence qui provoque cette complexité se réside dans plusieurs points, dont l'abaissement de la symétrie dans l'unité de cellule avec l'injection de l'atome Fe à la place du Cr ce qui nous donne une levée de dégénérescence de plus par rapport au composés ternaires dans quelques bandes, le

changement de la nature des atomes qui forment l'arrangement tétraédrique autour du Co, ainsi que le changement de la molécule unitaire du  $\text{Co}_2\text{YZ}$  dans les limites avec une molécule quatre fois plus grande de forme  $\text{Co}_8\text{Y}_1\text{Y}'_3\text{Z}_4$  pour les composés à  $x=0.25$  et  $\text{Co}_8\text{Y}_2\text{Y}'_2\text{Z}_4$  pour ceux du  $x=0.5$ , et tout ça explique la densité d'état maximale qui est supérieure à celle des composés ternaires, et qui passe d'environ 10 état/eV à plus de 30 état/eV dans les alliages.

L'illustration schématique de l'hybridation des états formés par les alliages est très compliqués à cause du grand nombre d'atomes multipliés par leurs orbitales, et ça se manifeste dans la grande densité des bandes aux alentours du niveau de Fermi issu du grand nombre de couplages ou tout simplement du multiple fractionnement des différentes orbitales. Mais étant donné que notre interprétation est la projection de nos résultats des structures des bandes et les PDOS, on peut se concentrer sur le fait que l'hybridation des orbitales d des atomes de transition a changé dans ces alliages. Le levé de dégénérescence des états obtenu dans le Dos partiel du composé  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Z}$  est le suivant :

Co : s, P<sub>z</sub>, P<sub>x</sub>+P<sub>y</sub>, d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>+d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>+d<sub>yz</sub>

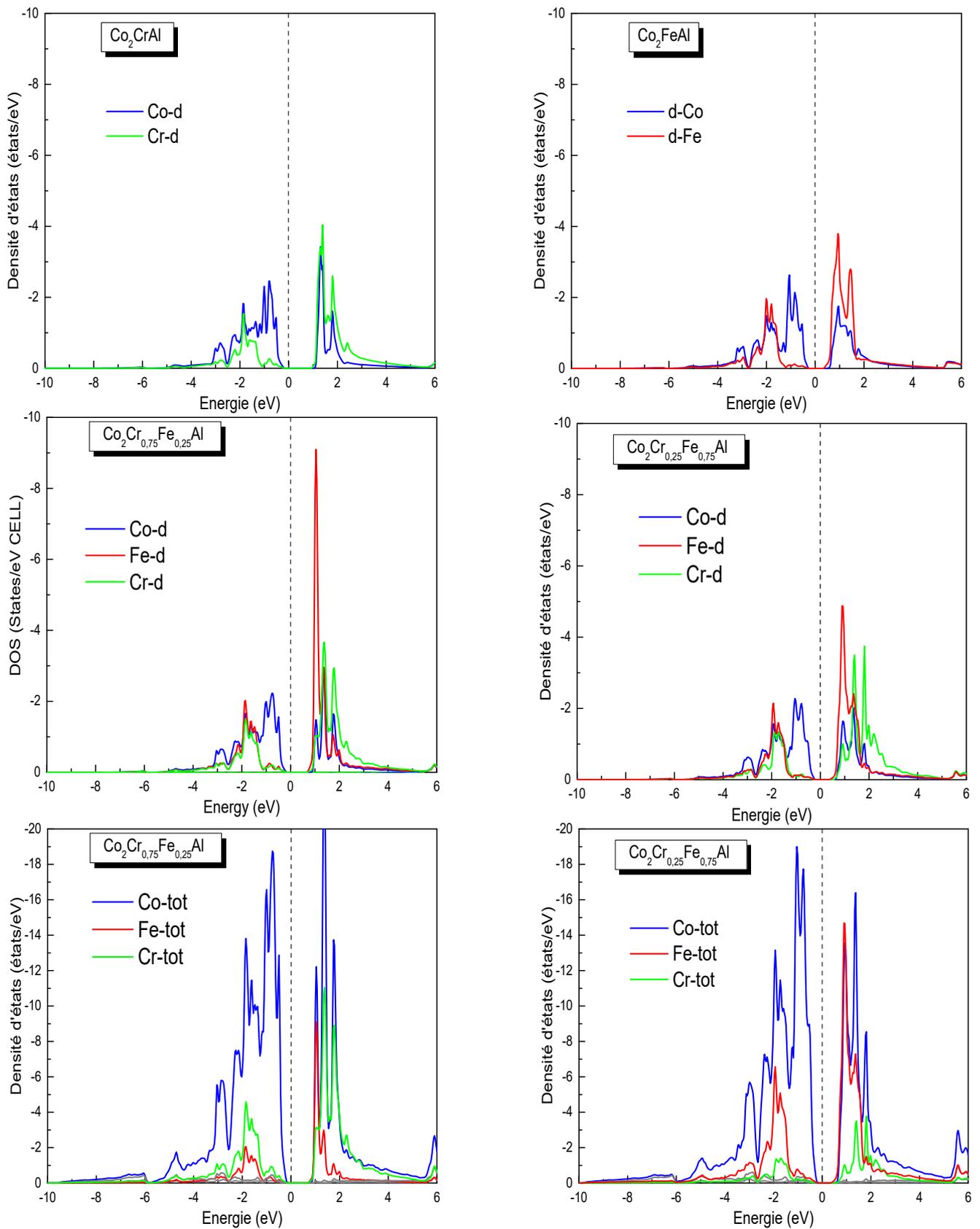
Fe : s, p, d-e<sub>g</sub>, d-t<sub>2g</sub>

Z<sub>1</sub> : s, p, d-e<sub>g</sub>, d-t<sub>2g</sub>

Cr : s, P<sub>z</sub>, P<sub>x</sub>+P<sub>y</sub>, d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>xy</sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, d<sub>xz</sub>+d<sub>yz</sub>

Z<sub>2</sub> : s, P<sub>z</sub>, P<sub>x</sub>+P<sub>y</sub>, d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>xy</sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, d<sub>xz</sub>+d<sub>yz</sub>

La [figure.III.25](#) représente le Dos partiel "d" et totales des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Al}$  (remplacement d'un seul atome Cr par Fe dans le  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ ) et  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}$  (remplacement d'un seul atome Fe par Cr dans le  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ).



**Figure.III.25 :** Densité d'états totale et partielle de la partie minoritaire des alliages

$\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$  ( $x = 0, 0.25, 0.75, 1$ ) calculée par l'approximation mBJ.

D'après les résultats détaillés des orbitales moléculaires pour chaque atome et la [figure.III.25](#), on peut déduire (par projection sans calculs chimiques) de différentes hybridations entre les quatre atomes de l'alliage qui peuvent nous donner une telle combinaison surtout pour les orbitales fractionnées du Co. L'une d'elle est que les atomes de l'aluminium ont deux symétries différentes, les états de l'atome Fe s'hybride avec les états du premier atome Al pour former les orbitales moléculaires s, p, d- $e_g$ , d- $t_{2g}$  et les états de l'atome Cr s'hybrident avec les états du deuxième atome Al pour former les orbitales moléculaires s,  $P_z$ ,  $P_x+P_y$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}+d_{yz}$ , alors que les états du Co peuvent être partiellement formés en hybridation avec le Cr-Al pour former les orbitales  $P_x+P_y$  et  $d_{xz}+d_{yz}$ . A part cette complexité de couplage d'orbitales on peut se concentrer sur l'absence des orbitales moléculaires de forme  $e_g$  et  $t_{2g}$  dans les PDOS des deux atomes Cr et Co ce qui laisse croire à la disparition de la première hybridation simple de forme tétraédrique Co-Cr ou en général X-Y qui était dans notre model des composés ternaires avec son état  $e_g$  responsable du gap indirecte  $\Gamma$ -X, et c'est essentiellement dû aux différents environnements obtenus par l'injection de l'atome Fe a la place de l'atome Cr dans ce tétraèdre, ce qui a provoqué une plus forte dispersion en énergie des niveaux associés aux interactions entre un grand nombres d'atomes de transition dans un composé  $Co_8Cr_3FeZ_4$  en comparaison avec le cas d'un simple tétraèdre formé par trois atomes (deux Co et un Cr) isolés pour un ternaire  $Co_2CrZ$ .

L'injection de l'atome Fe dans le  $Co_2CrZ$  en substitution ([figure.III.25](#) pour le Z=Al) crée des états moléculaires Fe-Z dégénérés en double état «  $e_g$  » et triple état «  $t_{2g}$  » concentré dans un intervalle étroit dans la BC ce qui leurs permet d'avoir une grande densité surtout pour les  $t_{2g}$  dans la bande de conduction situés dans la limite supérieure du gap (de 0.7 à 2.3 eV dans le  $Co_2Cr_{0.75}Fe_{0.25}Al$ ) avec un grand pic de densité qui dépasse 11 eV dans le  $Co_2Cr_{0.75}Fe_{0.25}Si$ , et un peu large pour les états  $e_g$  qui se situe généralement dans la bande de valence derrière les états du Cobalt et leur pic de densité ne dépassant pas les 4 eV. Ainsi on aura des gaps limités en bas par les états formés par l'atome du cobalt et en haut par les états formés par l'atome du fer.

A l'inverse de cette procédure, on injectant l'atome Cr dans le composé  $Co_2FeZ$ , le PDOS du Chrome dans la BC est un peu plus large (de 0.6 à 3.5 eV) avec deux pics distincts de 3.5 eV et 3.7 eV. Les états  $t_{2g}$  créés par le chrome se placent un peu en haut par rapport aux états du Fe qui sont déjà trop bas a la limite du gap ce qui n'affect pas trop les états du Fe qui fixe le gap malgré leur fractionnement, et ce n'es qu'à  $x=0.5$  ou cet effet commence à se ressentir dans le gap qui commence a augmenter avec l'augmentation du Cr devenu l'atome

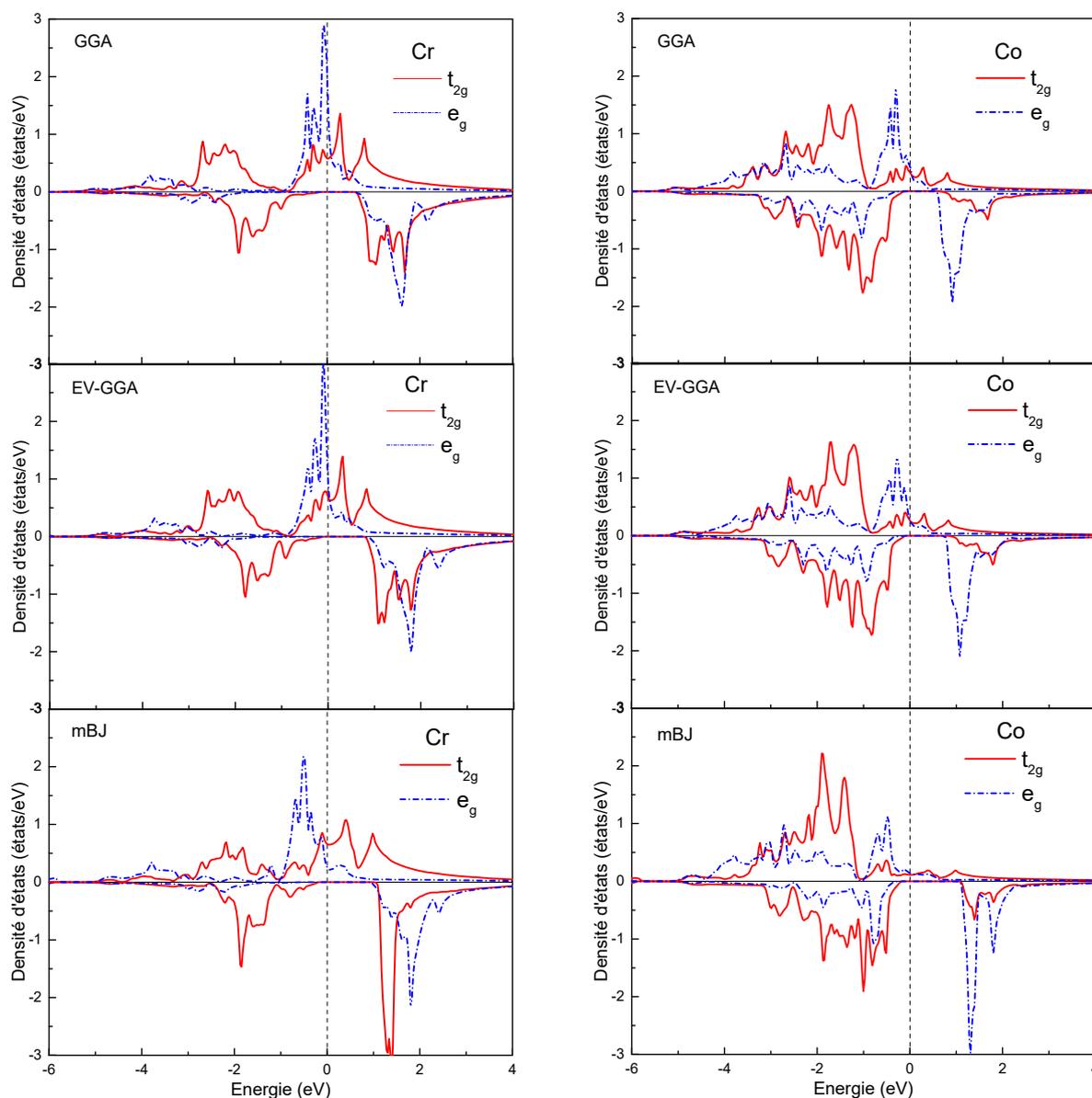
majoritaire. Ca se voit en clair avec la valeur du gap entre 0.69 eV et 0.74 eV calculé pour le  $x=0.5$  qui est beaucoup plus proche au gap du composé dominé par le Fe (0.6 eV) que celui dominé par le Cr (0.91 (Al) et 1.43 (Si)). En supposant par projection de ces résultats que le gap reste comme dans les composés ternaire entre les état doublement dégénérés et triplement dégénéré ou même entre les états liantes et les états antiliantes, et en se basant sur la théorie du champ cristallin qui ne permet pas vraiment de calculer la différence d'énergie «  $\Delta$  » entre les orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  (une des faiblesses du model) mais à l'aide de certains arguments chimiques qui permettent de rationaliser les tendances observées, la théorie prédit la diminution de «  $\Delta$  » sur le long de la ligne du tableau périodique (de gauche a droite) pour les atomes de transition, ca nous donne le synonyme de la diminution du gap à l'injection de l'atome Fe à la place de l'atome Cr dans les deux cas par la diminution du «  $\Delta$  » et à cause de leur différence d'électronégativité dans l'hybridation avec le Co (électronégativité plus proche entre le Fe et le Co ce qui donne une différence d'énergie inférieure entre les états liantes et antiliantes).

En générale l'application de la théorie du champ cristallin dédié en principe pour décrire le levé de la dégénérescence des états orbitales des électrons d'un atome de transition entouré par des complexes, donne de bons résultats pour un schéma illustratif ou même pour interpréter les résultats des PDOS obtenus d'un demi-métal malgré que l'état hybride est un concept purement théorique et ne peut être détecté même spectroscopiquement.

La [figure.III.26](#) représente l'effet des trois approximations GGA, EVGGA et mBJ sur les densités des états hybrides partiels des éléments Co et Cr. En prenant les PDOS obtenus par la GGA comme référence, l'approximation EV-GGA influe légèrement sur les bandes autour du  $E_F$  et cette influence est presque égale sur tous les états, ce qui réserve leur classement au-dessous et au dessus du gap.

Par contre l'approximation mBJ influé différemment sur chaque état hybride, et son influence est surtout dans la partie supérieure dans la bande de conduction. Pour l'atome Co, les états  $e_g$  sont les plus touchés par la mBJ par rapport au état  $t_{2g}$  dans la partie inoccupé des spin-Dn $\downarrow$ . le niveau inférieur des états  $e_g$  dans la partie inoccupée a monté de 0.5 eV (GGA) à 1 eV (mBJ) et leur pique de densité a augmenté de 1.9 eV(GGA) à 3 eV (mBJ) a cause de cette compression des niveaux. Alors que les états  $e_g$  ont subi un changement moins fort, et ils sont montés seulement par une différence de 0.36 eV pour les retrouver au même niveau des états  $t_{2g}$ . Ce changement acquis par la mBJ peut être observé en plus clair sur les états du Cr.

Mais à l'inverse du Cobalt, les états  $t_{2g}$  sont les plus touchés par l'élargissement du gap car ce sont les états les plus bas dans la partie inoccupée des spin- $Dn\downarrow$ . Les états  $e_g$  regagnent même la place des niveaux les plus bas des états vides après la montée des états  $t_{2g}$  par 0.45 eV par rapport à 0.35 eV pour les  $e_g$ . Cette compression vers le haut des états hybrides  $t_{2g}$  se manifeste sur le pique de sa densité qui a augmenté de 1.26 eV jusqu'à 3.4 eV, alors que celui de la densité des états  $e_g$  n'a changé que par 0.15 eV exprimant ainsi la non compression de ces états.



**Figure.III.26 :** Les densités d'états ( $Up$  et  $Dn$ ) partielles hybride  $t_{2g}$  et  $e_g$  du Cobalt et du Chrome dans le composé  $Co_2CrAl$  calculé par les approximations GGA, EV-GGA et mBJ.

## 5. Propriétés magnétiques :

### 5.1. Moment magnétique :

Dans cette partie on va discuter en détail les propriétés magnétiques des éléments étudiés [14]. Tous les résultats des composés et alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $\text{Z} = \text{Al}, \text{Si}$ ) calculés par les deux approximations GGA et mBJ du moment magnétique total et partiel, le nombre d'électrons de valence ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour comparer, sont résumés dans le **Tableau.III.4**. A préciser ici que le moment magnétique total n'es pas seulement la combinaison des moments magnétiques partiels mais aussi l'effet du moment magnétique des espaces interstitiels entre les sites d'atomes ou les fonctions d'ondes sont développées sous forme d'ondes planes. Le paramètre de réseau « a » utilisé pour ces calculs est celui obtenu dans la première partie par l'approximation GGA avec polarisation de spin.

**Tableau.III.4 :** Les moments magnétiques total et partiels  $m_s$  ( $\mu_B$ ) calculés pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  et le  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  pour les différentes valeurs  $x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ )

		$m_s$ ( $\mu_B$ )											
		Notre Travail [14]										Autres travaux	
$x$	$N_v$	TOT		Co		Al		Cr		Fe		TOT	
		GGA	mBJ	GGA	mBJ	GGA	mBJ	GGA	mBJ	GGA	mBJ		
<b><math>\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}</math></b>	0	29	4.89	5.00	1.22	1.37	-0.01	-0.05			2.62	2.84	4.96 [6], 5 [40]
	0.25	28.5	4.50	4.50	1.12	1.24	-0.05	-0.10	1.61	1.52	2.77	2.84	
	0.5	28	4.01	4.00	1.03	1.17	-0.05	-0.10	1.53	1.42	2.78	2.83	
	0.75	27.5	3.50	3.50	0.92	1.01	-0.05	-0.09	1.49	1.36	2.79	2.85	
	1	27	2.99	3.00	0.82	1.03	-0.03	-0.04	1.39	1.27			2.98 [12] 1.3 [41] 2.96 [3]
<b><math>\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}</math></b>	0	30	5.47	5.84	1.37	1.54	-0.003	-0.002			2.75	2.96	5.97 [35] 5.48 [8.] 5.53 [40]
	0.25	29.5	5.33	5.49	1.33	1.44	-0.03	-0.02	2.25	2.35	2.90	3.00	
	0.5	29	4.95	5.00	1.22	1.33	-0.001	-0.022	2.18	2.21	2.92	2.98	
	0.75	28.5	4.50	4.50	1.12	1.22	-0.05	-0.05	2.10	2.06	2.90	2.94	
	1	28	4.00	4.00	1.02	1.13	-0.03	-0.04	1.85	1.85			4.00 [10] 4.00 [8]

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes dues à leurs métaux de transition. Leurs moments magnétiques proviennent de la différence d'occupation des bandes de spin-Up $\uparrow$  et spin-Dn $\downarrow$ . On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli [42,43]. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange responsable de l'orientation globale des moments magnétiques (l'alignement des spins parallèlement (solide ferromagnétique) ou antiparallèlement (antiferromagnétique)) dans ces systèmes, sans oublier l'effet de l'agitation thermique sur l'aimantation spontanée, qui provoque l'état désordonné paramagnétique au-dessus de la température de curie  $T_c$ .

Pour notre travail, les alliages Heusler à base de cobalt sont des composés intermétalliques à base de métaux de transitions 3d et ils présentent comme la plus part des alliages Heusler [30,11] un magnétisme localisé plutôt qu'un caractère itinérant et un ordre ferromagnétique, qui provient essentiellement des moments magnétiques des spins des électrons de la bande "d" dominante au niveau de Fermi et une contribution très faible et négligeable des moments magnétiques orbitales [44,2]. L'explication détaillée de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient de façon régulière en fonction de leur nombre d'électrons de valence et de leur structure cristalline ( $L2_1$  dans notre cas) suivant la règle de Slater-Pauling généralisée (en magnéton de Bohr  $\mu_B$ ) équivalente au comportement Slater-Pauling pour les alliages binaires des métaux de transition [45], par l'équation suivante,

$$M_{\text{tot}} = N_v - 24 \quad (3)$$

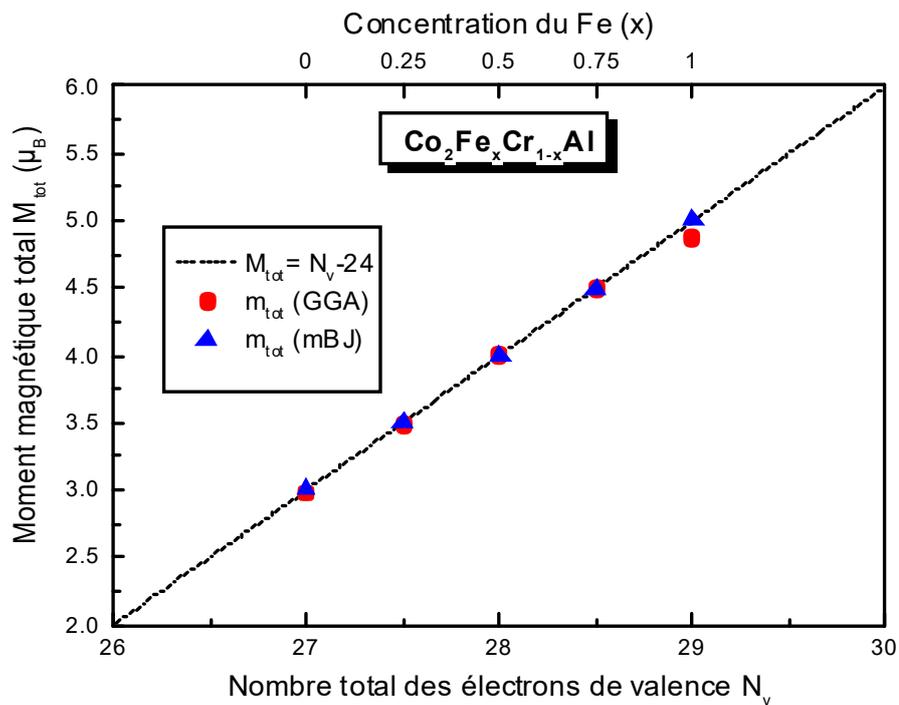
Ou  $N_v$  est le nombre cumulé des électrons de valence, pour les métaux de transition utilisés dans notre étude, le Cobalt Co contribua dans cette formule avec 9 électrons de valence des orbitales  $3d^7$  et  $4s^2$ . L'atome Fe avec 8 électrons de valence des orbitales  $3d^6$  et  $4s^2$ . L'atome Cr avec 6 électrons de valence des orbitales  $3d^5$  et  $4s^1$  (cas spéciale du Cr, la couche s n'est pas saturée pour permettre une meilleure stabilité de la couche 3d). Enfin, l'atome Si et Al avec 4 et 3 électrons de valence des orbitales  $3s^2$ ,  $3p^2$  et  $3s^2$ ,  $3p^1$  respectivement. Le chiffre 24 provient du total de 6 fois le nombre d'atomes de l'alliage (quatre atomes) et c'est le total des orbitales remplies au dessous du niveau de Fermi comme déjà discuté dans la densité des états.

A partir de cette règle on peut prédire la valeur du moment magnétique et savoir même si la demi-conductivité dans les demi-métaux est dans la partie des spins minoritaires ( $D_n$ ) ou l'inverse (si le  $M_{\text{tot}}$  est négatif). Reste à noter que cette règle est surtout pour les composés ternaire ou moins et qu'elle peut être pas très exacte pour les dérivés d'alliages quaternaires [46,40], un peu plus de détail sur l'application de cette règle peut être trouvé dans le travail de H.C.Kandpal et al [38].

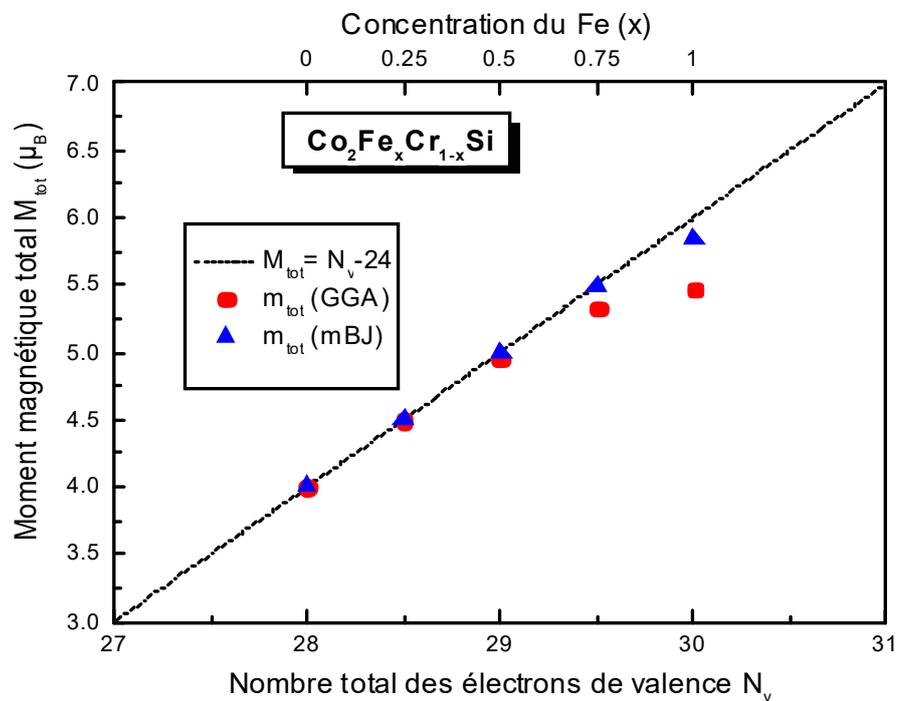
Dans les deux figures III.27 et III.28 on représente la courbe de Slater-Pauling en ligne pointillée ainsi que nos résultats des moments magnétiques totaux en fonction du nombre d'électrons de valence obtenus par les deux approximations GGA et mBJ pour les alliages à base d'aluminium et silicium respectivement.

Nos résultats obtenus sont en bon accord avec cette règle de Slater surtout ceux calculés par la mBJ, sauf le petit écart observé pour les composés de forte concentration en fer dans la série du Si, étant donné que d'autres résultats expérimentaux corrigent cette petite déviation de la règle linéaire pour le  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  avec  $6\mu_B$  [30] on peut dire que l'approximation mBJ comme déjà vue dans les résultats du gap de bande, ne donne pas toujours de bon résultats surtout pour les composés avec une forte corrélation électron-électron, et même l'effet du paramètre de maille « a » qui peut d'après H.C.Kandpal et al. [30] corriger cette différence par une augmentation de 10% sur la valeur expérimentale ( $a=5.64\text{\AA}$ ) ce qui résulte à une diminution de l'hybridation entre les orbitales d des différentes atomes de transition et par conséquent à l'augmentation du moment magnétique mais ce pourcentage reste un peu élevé.

Le changement de l'atome Cr par l'atome Fe nous donne un accroissement progressive de la valeur du moment magnétique total mais toujours en respectant la règle Slater-Pauling. Cette augmentation est accompagnée par celle de la concentration des électrons due à la différence entre la contribution dans le nombre d'électrons de valence total par l'atome Fe (8 électrons de valence) par rapport au Cr (6 électrons de valence). Ceci est le résultat de la valeur du moment magnétique partiel sur les sites Cr qui est inférieure à celle du Fe. La même interprétation peut être dite sur l'effet du changement de l'atome Al par l'atome Si sans que les deux atomes contribuent réellement au moment magnétique total.



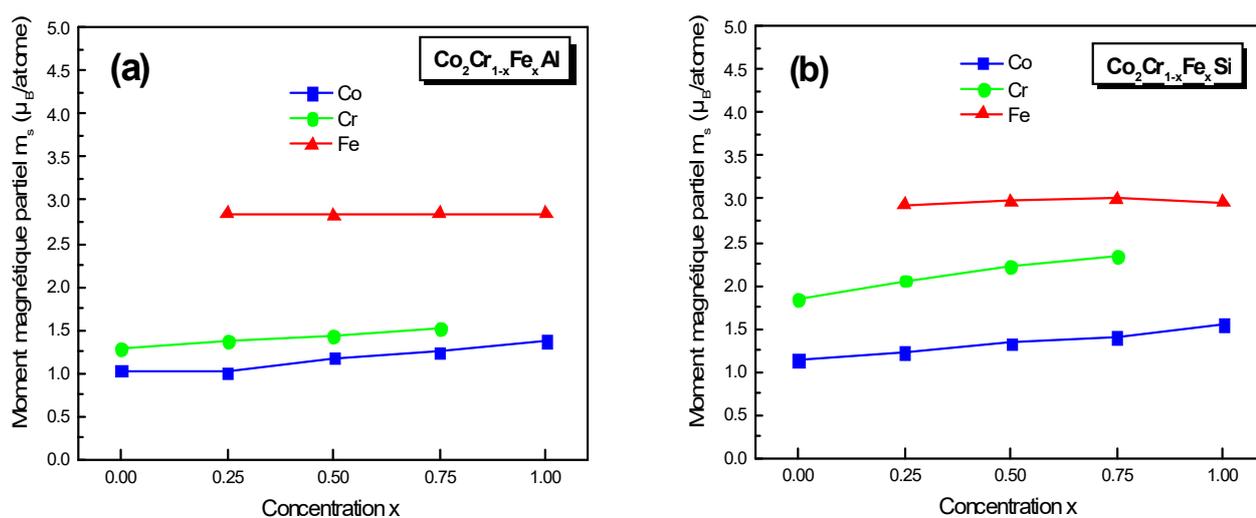
**Figure.III.27 :** Les moments magnétiques calculés de l'alliage  $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) avec les deux approximations GGA et mBJ comparés à la courbe Slater-Pauling.



**Figure.III.28 :** Les moments magnétiques calculés de l'alliage  $Co_2Fe_xCr_{1-x}Si$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) avec les deux approximations GGA et mBJ comparés à la courbe Slater-Pauling.

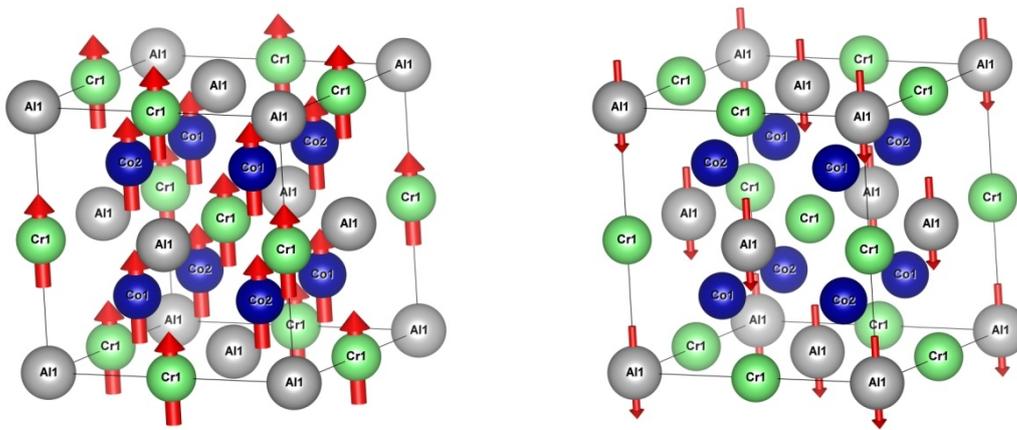
Les moments magnétiques calculés du Co et Cr augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration du Fe, de  $1.03$  à  $1.37 \mu_B$  et de  $1.27$  à  $1.52 \mu_B$  pour le Co et le Cr respectivement (calculé par la mBJ), pour les alliages à base de Al, et Une autre augmentation significative au changement de l'atome Al par Si surtout pour le Cr, alors que le moment magnétique du Fe reste presque constant à la première augmentation et gagne une moyenne de  $0.1 \mu_B$  dans le changement du Al par Si. Ce changement qui affecte le moment magnétique total sans que ses atomes (Al, Si) contribuent directement est dû à la distribution des électrons du system. H.C.Kandpal et al [38] on constaté que l'interaction de liaison avec le Si est beaucoup plus forte qu'avec l'atome Al, à cause de l'électronégativité du Si relativement haute par rapport à celle du Al, ce qui influe dans nos composés beaucoup plus a l'atome Cr qui a la plus basse électronégativité (1.6) entre les autres atomes de transition (1.8 pour le Fe et 1.9 pour le Co). Cette forte liaison se manifeste par une augmentation de la concentration des électrons de valence (un électron de plus pour chaque atome Si) avec la diminution du paramètre de réseau cristallin au changement du Al par Si de presque 0.05 dans tous les alliages.

La légère augmentation progressive du moment magnétique du Co et Cr avec l'augmentation de la concentration du Fe dans le composé  $Co_2CrZ$  même à un faible dopage (figure.III.29) peut être attribuée à la suppression de l'alignement paramagnétique ou partiellement antiferromagnétique des moments magnétiques des deux atomes (Co et Cr) situés en proche voisin avec l'atome Fe.



**Figure.III.29 :** Le moment magnétique total des éléments Co, Cr et Fe dans l'alliage (a)  $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$  et (b)  $Co_2Fe_xCr_{1-x}Si$ , pour les différentes concentrations  $x$  (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) en utilisant l'approximation mBJ.

Le moment magnétique calculé de l'Aluminium et du silicium est négatif (**figure.III.30**), indépendamment de la concentration du Fe. Ceci indique un ordre antiferromagnétique de ces moments par rapport aux moments magnétiques des métaux de transition. Cependant, ils n'ont que de très faibles valeurs et ca ressort d'après H.C.Kandpal et al [38] de l'hybridation avec les métaux de transition, et le chevauchement des fonctions d'onde électronique. Ici, ces petits moments trouvés du Al et Si sont principalement dû à une polarisation de ces atomes ou précisément leurs orbitales par les atomes environnants, magnétiquement actifs sur les sites des atomes Co, Cr et Fe.



**Figure.III.30** : Direction des moments magnétiques partiels dans le composé  $\text{Co}_2\text{CrAl}$

Les valeurs des moments magnétiques partiels calculées avec la GGA pour les composés purs sont dans le même ordre que ceux calculés par Galanakis et al [16] (les valeurs de comparaison dans le tableau sont justes pour les moments magnétiques totaux).

La valeur expérimentale du moment magnétique total du  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  trouvé par H. J. Elmers et al [41] est seulement  $1.3 \mu_B$  par unité de formule alors que nos calculs prédisent une valeur de  $3 \mu_B$ , malgré que cette valeur est en accord avec le moment magnétique total calculé par d'autres groupes et par différentes méthodes de calculs ( $2.98 \mu_B$  [55],  $2.96 \mu_B$  [3]) ce qui signifie que cet écart par rapport à l'expérience ne peut être attribué aux particularités d'une méthode théorique. Par contre, cette réduction peut être due au désordre dans les sites atomiques de la structure de l'échantillon, de sorte que certains des atomes Cr deviennent

antiferromagnétiquement ordonnés soit entre eux, soit par rapport aux atomes du Co [55]. Un mélange de cristallites ordonnées et désordonnées donnera alors une valeur mesurée trop faible par rapport au moment calculé. Un tel désordre doit être réalisé avec le même paramètre de réseau (le paramètre de réseau calculé et en accord avec celui trouvé expérimentalement). Cette différence du désordre peut être trouvée dans tous les autres composés.

## 5.2. Polarisation en spin :

Pour des raisons scientifiques et technologiques, il est important de pouvoir mesurer directement et facilement la polarisation des spins  $P(E_F)$  au niveau d'énergie de Fermi d'un matériau candidat. Cette tâche n'est pas facile expérimentalement [47], surtout pour un composé ferromagnétique avec ses bandes étroites « d » polarisées partiellement ou complètement et les large bandes « s » moins polarisées, hybridées avec les bandes « d ». Ça nécessite une technique spectroscopique qui peut discriminer entre les électrons de spin-up et spin-down au niveau d' $E_F$  comme la Spectroscopie de photoémission à spin polarisé. Sa formule est directement liée avec les densités d'états électroniques DOS dépendantes des spins par l'expression suivante,

$$P(E_F) = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (4)$$

Ou  $N_{\uparrow}(E_F)$  et  $N_{\downarrow}(E_F)$  sont les valeurs des densités d'états des spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi.  $P(E_F)$  disparaît pour les matériaux paramagnétiques ou antiferromagnétiques même en dessous de la température de transition magnétique. Cependant, elle a une valeur limitée dans les matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques sous la température de Curie. On dit que la polarisation des spins est complète 100% si l'une des densités d'états des spins-up ou spin-down est égale à zéro. Le [tableau.III.5](#) représente les valeurs des polarisations calculées par la GGA et la mBJ.

**Tableau.III.5** : les valeurs des polarisations P calculées par la GGA et la mBJ

alliages	X	Polarisation P (%)		
		Notre travail		D'autres travaux
		GGA	mBJ	
Co <sub>2</sub> Cr <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> Al	0	83.33	100	56 [48], 90 [49] 100 [12]
	0.25	97.97	100	
	0.5	100	100	
	0.75	100	100	
	1	100	100	62 [48], 100 [11]
Co <sub>2</sub> Cr <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> Si	0	-70.4	-31.46	100 [11]
	0.25	1.86	82.07	
	0.5	81.55	100	
	0.75	97.14	100	
	1	100	100	100 [50]

Avant de commencer la discussion de ces résultats on passe d'abord par la classification des demi-métaux comme proposé par Coey et al [51,52] que nous avons déjà présenté dans le chapitre des demi-métaux. Ils ont proposés quatre types, chaque type divisé en deux formes a et b.

La première classe est le Type-I, où une seule direction d'état d'électrons polarisés ( $Up\uparrow$  ou  $Dn\downarrow$ ) contribue à la conductivité, et on a un gap dans la densité des états de l'autre direction des spins. Ce gap apparaît dans la densité minoritaire des états dans les demi-métaux de Type-I<sub>A</sub>, de sorte que seuls les électrons majoritaires « itinérants » (issue de l'hybridation des orbitales) contribuent à la conductivité ce qui n'est pas notre cas. Les électrons sont itinérants dans les demi-métaux de Type-I, alors qu'ils sont localisés dans le Type-II et c'est ce que nous avons trouvé dans notre étude.

A partir de cette classification, nos résultats obtenus dans la densité des états avec sa discussion et d'après le **tableau.III.5** on peut dire que tous nos composés et alliages étudiés sont de Type-II<sub>A</sub> puisque leur niveau de Fermi  $E_F$  est localisé dans le gap de la partie minoritaire avec une densité d'état nulle au moins avec l'approximation mBJ et donc une polarisation de spin à 100% avec des électrons localisés, sauf pour les composés Co<sub>2</sub>FeSi et Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>Si où le  $E_F$  se place en haut et coupe les bandes de conduction ce qui donne une polarisation non parfaite (d'après la GGA et la mBJ). Ces deux composés peuvent être considérés comme demi-métaux de Type-III, sachant que la LDA+U peuvent donner une

polarisation de 100% au  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  [38] ce qui signifie que le même résultat peut être obtenu pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Si}$  et ca les rend aussi de Type-II<sub>A</sub>.

Étend donné que la polarisation est liée fortement au résultat du gap on constate que celle calculée avec la mBJ est plus parfaite (polarisation à 100%) que celle de la GGA, et que le dopage avec le chrome l'améliore jusqu'à avoir une polarisation complète alors que le dopage avec l'atome Fe détruit petit à petit la polarisation à cause de la densité des états Fe-3d qui se place comme déjà vue au niveau de Fermi dans la partie des spins minoritaires.

S. V. Karthik et al [48] ont trouvé des résultats un peu plus bas que ceux calculés théoriquement et c'est dû essentiellement au désordre du positionnement entre les atomes de transition qui réduit la polarisation à 30% avec seulement 10% de désordre [49] et à la séparation entre ces phases ordonnées et désordonnées qui peuvent exister en même temps ce qui influe même au moment magnétique total par des couplages antiferromagnétiques et la création de différentes orbitales moléculaires ce qui aboutissent à une forte influence sur le gap, synonyme du changement dans la polarisation.

### 5.3. Température de Curie

En physique et en sciences des matériaux, la température de Curie ( $T_C$ ) ou le point de Curie est la température à laquelle certains matériaux perdent leurs propriétés magnétiques permanentes, pour être remplacées par un magnétisme induit. Lorsqu'un champ magnétique est absent, le matériau ferromagnétique a une magnétisation spontanée qui résulte des moments magnétiques ordonnés venus des atomes symétriques et alignés dans la même direction créant un champ magnétique permanent. Les interactions magnétiques sont maintenues ensemble par des interactions d'échange. Au-dessus de la température de Curie, le matériau devient paramagnétique, car les atomes perdent leurs moments magnétiques ordonnés lorsque le matériau subit une transition de phase provoquée par le désordre thermique.

La température de Curie  $T_C$  des composés Heusler à base de Cobalt montre une dépendance linéaire avec le moment magnétique total [53]. En raison du comportement Slater-Pauling du moment magnétique,  $T_C$  suit une tendance linéaire, lorsqu'elle est

considérée comme une fonction des électrons de valence. La tendance linéaire est interrompue pour les matériaux avec un nombre d'électrons de valence  $N_V = 27$  [39]. Des études théoriques ont révélé que les moments magnétiques sur les sites Co et sur Y augmentent simultanément avec  $N_V$ , ce qui conduit à une non-linéarité avec le moment magnétique. Ceci est compensé par des changements dans la moyenne du couplage d'échange (couplage spin-spin) de Heisenberg résultant en une dépendance linéaire avec  $N_V$  [54,55].

Il convient de noter que l'aimantation en fonction de la température baisse très lentement au dessous de  $T_C$ . Pour  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [39], une réduction de moins de 1% est observée lors de la modification de la température de 5 K à la température ambiante.

La température de Curie  $T_C$  a été estimée selon le modèle présenté dans la Réf. [11] en utilisant la relation linéaire

$$T_C = 23 + 181m_{\text{tot}} \quad (5)$$

Où  $m_{\text{tot}}$  est le moment magnétique total par unité de cellule. Les résultats obtenus par cette équation pour tous les composés étudiés sont présentés dans le [tableau.III.6](#).

**Tableau.III.6 :** La température de Curie  $T_c$  (°K) calculé pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  et  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  aux différentes valeurs  $x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) par la GGA et la mBJ.

		$T_c$ (K)									
		0		0.25		0.5		0.75		1	
$x$		GGA	mBJ	GGA	mBJ	GGA	mBJ	GGA	mBJ	GGA	mBJ
		$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$	Notre travail [14]	909.01	927.91	837.15	837.48	748.16	747.06	656.60	656.48
Autres travaux	-		-	-	-	-	-	-	-	341	[54]
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$	Notre travail [14]	1013.95	1079.69	988.45	1016.55	918.60	928.00	837.95	837.47	747.06	747.02
	Autres travaux	1100 [11], 1185 [34], 1109[8]		-	-	-	-	-	-	747	[8]

La température de Curie calculée diminue avec la diminution de la concentration du Fe de 927.91 à 566.19 pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  et de 1079.69 à 747.02 pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  en utilisant l'approximation mBJ. Étant donné que l'équation (4) est linéaire avec le moment magnétique, cette diminution de  $T_c$  peut être expliquée comme déjà discuté dans les propriétés magnétiques, par la diminution du nombre d'électrons de valence en changeant l'atome Fe par l'atome Cr, ce qui réduit le moment magnétique total. Ainsi que la diminution du couplage d'échange entre l'atome du Cobalt avec l'atome Fe magnétiquement forte ( $\approx 3\mu_B$ ) et l'atome du chrome qui a un moment magnétique un peu plus bas ( $\approx 1.3$  à  $2.3\mu_B$ ). Le changement de l'atome Al par l'atome Si augmente le moment magnétique total ce qui nous donne automatiquement l'augmentation de la température de Curie dans la série du Si.

Il est à noter que nos résultats de la température de Curie en utilisant la mBJ sont plus proches des données expérimentales que celles obtenues par la GGA. Cela peut être clairement vu pour le composé  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  qui jusqu'à maintenant a la plus haute température de Curie expérimentale pour les composés d'Heusler (1100 K). La  $T_c$  calculée dans la [Ref.\[54\]](#) est inférieure à celle calculée théoriquement et c'est le résultat de la présence de différentes structures cristallines en même temps à l'équilibre pour le composé  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  [\[48\]](#).

## 6. Les propriétés Thermodynamique

Dans cette section, nous présentons et discutons les propriétés thermodynamiques calculées des alliages d'Heusler  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}$ ) [14]. On commencera par l'enthalpie de formation pour vérifier la stabilité thermodynamique de l'alliage, ensuite l'enthalpie du mélange et les courbes spinodal et binodal pour le diagramme de phases de miscibilité, et on terminera par l'effet de la température jusqu'à 1000 K pour les pressions de 0 à 10 GPa sur les propriétés suivantes,

- Le paramètre de réseau « a »
- Le module de compressibilité  $B$
- Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$
- La capacité calorifique  $C_v$  et  $C_p$  (à volume constant et à pression constante respectivement)
- La température de Debye  $\theta_D$

### 6.1. Enthalpie de formation $\Delta H_f$

Le calcul de l'enthalpie de formation est nécessaire pour déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}$ ;  $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) par la condition obligatoire mais pas suffisante  $\Delta H_f < 0$ . Elle est le résultat de la différence entre l'énergie totale de l'alliage et la somme des énergies des composés purs qui le constituent. Pour cela on a utilisé la relation suivante,

$$\Delta H_f(\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}) = E_{\text{tot}}(\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}) - [2E(\text{Co}) + x E(\text{Cr}) + (1-x)E(\text{Fe})] \quad (6)$$

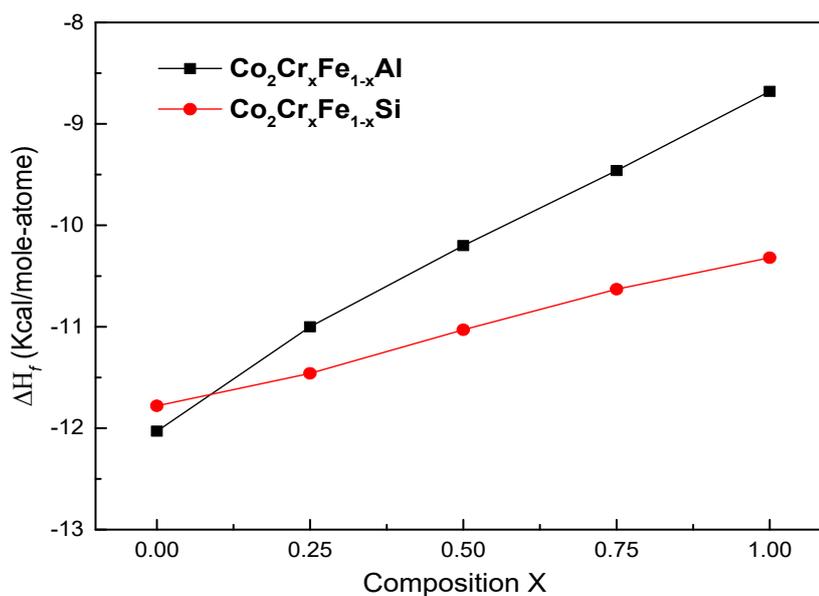
Où  $E_{\text{tot}}(\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z})$ ,  $E_{\text{tot}}(\text{Co})$ ,  $E_{\text{tot}}(\text{Cr})$  et  $E_{\text{tot}}(\text{Fe})$  sont, l'énergie totale de l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Y}$  et les énergies des composés purs Co, Cr et Fe respectivement.

Le [tableau.III.7](#) et la [figure.III.31](#) représentent les valeurs et les courbes des enthalpies de formation de tous les alliages étudiés  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  calculés par l'approximation GGA en fonction de  $x$ .

**Tableau.III.7** : Les valeurs des enthalpies de formation calculées par la GGA

Alliages	x	$\Delta H_f$ (Kcal/mole-atome)
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$	0	-12.03
	0.25	-11.00
	0.5	-10.20
	0.75	-9.46
	1	-8.68
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$	0	-11.78
	0.25	-11.46
	0.5	-11.03
	0.75	-10.63
	1	-10.32

D'après ces résultats obtenus, la condition de la négativité de l'enthalpie de formation est satisfaite pour toutes les valeurs des composés étudiés ce qui signifie au-moins du point de vue thermodynamique qu'ils peuvent être synthétisés expérimentalement. Cette enthalpie augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration du Fer ou l'inverse avec le Chrome (la courbe montre l'inverse puisque c'est une énergie négative) et c'est dû à la différence d'énergie standard des éléments purs Fe (-2545.60 Ry/atome) et Cr (-2101.78 Ry/atome).

**Figure.III.31** : Les valeurs des enthalpies de formation calculées par la GGA

On remarque aussi que l'inclinaison de la courbe de la série du Si diminue un peu entre  $x = 0$  et  $x = 0.25$  et l'inverse pour la série du Al, et c'est peut être du à l'utilisation du paramètre de réseau optimisé par la GGA qui a influé même sur les propriétés électroniques de ces deux composés.

## 6.2. Enthalpie de mélange $\Delta H_m$ et diagramme des phases de miscibilité :

Un mélange de deux polymères peut être homogène ou hétérogène. Le second principe de la thermodynamique permet d'établir que l'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par l'énergie libre du mélange  $\Delta G_m$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (7)$$

Où  $\Delta H_m$  est l'enthalpie de mélange et  $\Delta S_m$  l'entropie de mélange.

Le calcul de l'énergie libre de Gibbs du mélange  $\Delta G_m(x,T)$  nous permet de tracer un diagramme de phase simplifié T en fonction de la composition x et d'obtenir le point critique ( $T_c, x_c$ ) de la miscibilité en se basant sur deux types de courbes, la courbe binodale qui délimite le domaine de température de non miscibilité et indique la composition des phases qui coexistent à l'équilibre thermodynamique et la courbe spinodale qui délimite le domaine d'instabilité et de métastabilité

Comme déjà vue a l'enthalpie de formation et par le même principe, la condition obligatoire mais pas suffisante pour l'existence de la miscibilité dans un mélange et que  $\Delta G_m$  soit négatif.

L'enthalpie du mélange  $\Delta H_m$  peut être obtenue par la formule,

$$\Delta H_m(Co_2Cr_xFe_{1-x}Z) = E_{t_i}(Co_2Cr_xFe_{1-x}Z) - [xE_{t_i}(Co_2C) + (1-x)E_{t_i}(Co_2F)] \quad (8)$$

Ou  $E_{t_i}(Co_2Cr_xFe_{1-x}Z)$ ,  $E_{t_i}(Co_2C)$  et  $E_{t_i}(Co_2F)$  sont l'énergies totale de l'alliage  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Z$  et les énergies des composé ternaires  $Co_2C$  et  $Co_2F$  respectivement.

L'expression du paramètre d'interaction  $\Omega$  est donnée par

$$\Omega = \Delta H_m / x(1-x) \quad (9)$$

Après l'avoir calculé pour chaque x et en utilisant les différentes valeurs de l'enthalpie de formation déjà calculées, on a trouvé la formule suivante pour chaque alliage

$$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al} \Rightarrow \Omega \text{ (kcal/mole)} = -5.22 x + 4.11 \quad (10)$$

$$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si} \Rightarrow \Omega \text{ (kcal/mole)} = -6.69 x - 2.80 \quad (11)$$

Le paramètre x dépendant conduit à une légère déviation vers la gauche ou la droite.

Nous avons remplacé l'enthalpie  $\Delta H_m$  par les valeurs  $\Omega$  dépendantes du x selon l'équation (8) pour calculer  $\Delta G_m$  l'énergie libre du mélange donnée par l'équation suivante

$$\Delta G_m = \Delta H_m - RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (12)$$

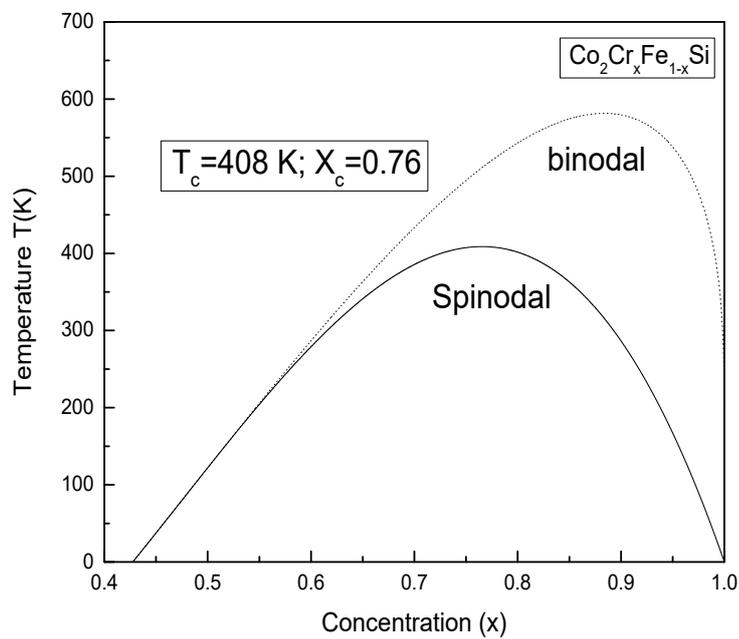
Et ca donne l'équation suivante

$$\Delta G_m = [\Omega x (1-x)] - RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (13)$$

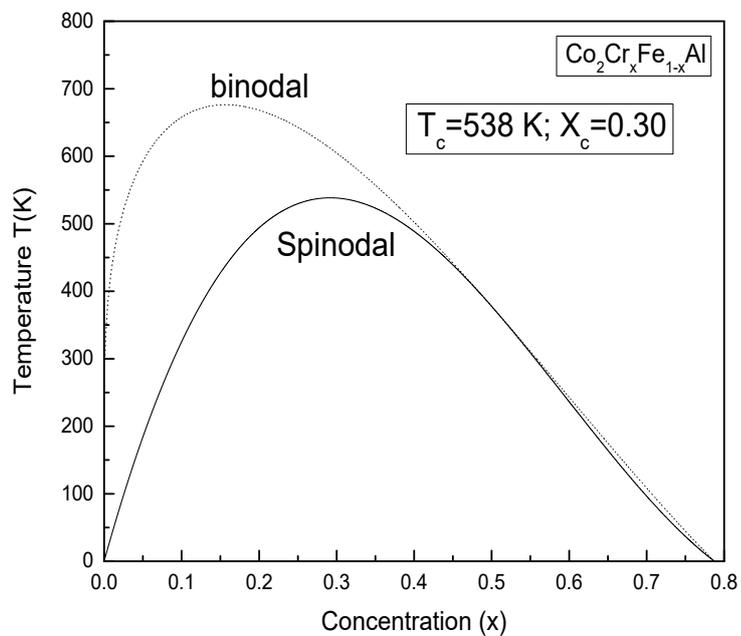
Où R est la constante des gaz et T est la température absolue. On a tracé le diagramme de phases température-composition qui montre les zones de mixage stables, métastables et instables de l'alliage.

Les figures III.32 et III.33 représentent les diagrammes de phases pour les deux alliages. Nous avons trouvé une température critique  $T_c$  égale à 538 K à la composition critique  $x_c = 0,3$  pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  et une température critique  $T_c$  un peu inférieure pour les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  égale à 408 K à la composition critique  $x_c = 0,76$ .

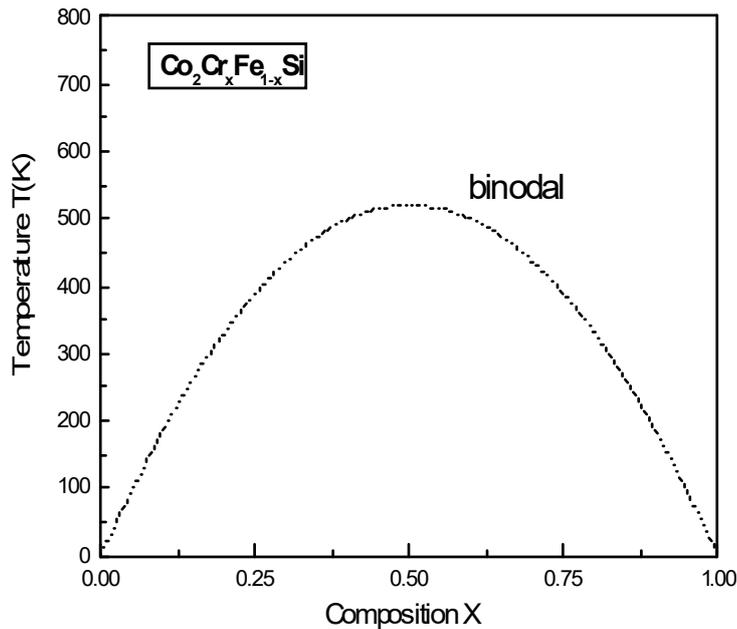
Pour les deux composés de la série Si de la composition  $x=0$  et 0.25, on observe une non miscibilité des composés ternaires pour former le composé  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Si}$  pour cela on a recalculé l'énergie de ce composé en utilisant le paramètre du réseau cristallin expérimental (5.64 au lieu de 5.63) et on a utilisé cette nouvelle énergie pour tracer une nouvelle courbe binodale. La figure.III.34 représenté cette nouvelle courbe.



**Figure.III.32** : diagrammes de phases pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$



**Figure.III.33** : diagrammes de phases pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$



**Figure.III.34 :** diagrammes de phases pour l'alliage  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Si$  utilisant le paramètre de réseau expérimental

D'après cette dernière courbe on remarque une miscibilité complète des composés ternaires de  $x=0$  à  $x=1$  au moins en structure instable des alliages. Cette différente miscibilité trouvée est la conséquence d'un petit changement de la valeur du paramètre de réseau (moins de 1%), et ce n'est pas le seul paramètre qui peut influencer sur cette courbe. Cette méthode est basée sur le calcul du paramètre d'interaction  $\Omega$  depuis la valeur de l'enthalpie de mélange qui a une petite valeur dépendante même de la troisième virgule de l'énergie d'équilibre des composés ternaires et des alliages, et de ce fait, même un petit changement dans les calculs ab-initio des valeurs du rayon muffin-tin ( $R_{mt}$ ) des atomes change un peu cette virgule, ce qui nous donne un changement de la courbe binodale et cela se reflète surtout et clairement dans la température critique  $T_c$  qui peut augmenter ou diminuer de 50 à 300 degré ou plus.

De tout ce qui précède, on peut conclure que cette méthode de calcul du diagramme des phases de miscibilité peut donner une petite idée sur ce dernier mais avec beaucoup d'exigence sur la précision de tous les paramètres utilisés ( $a$ ,  $R_{mt}$ ,  $K_{point}$ , ...) pour avoir la courbe la plus probable ou la plus réelle en utilisant les énergies des calculs Ab-initio surtout pour avoir la température critique exacte.

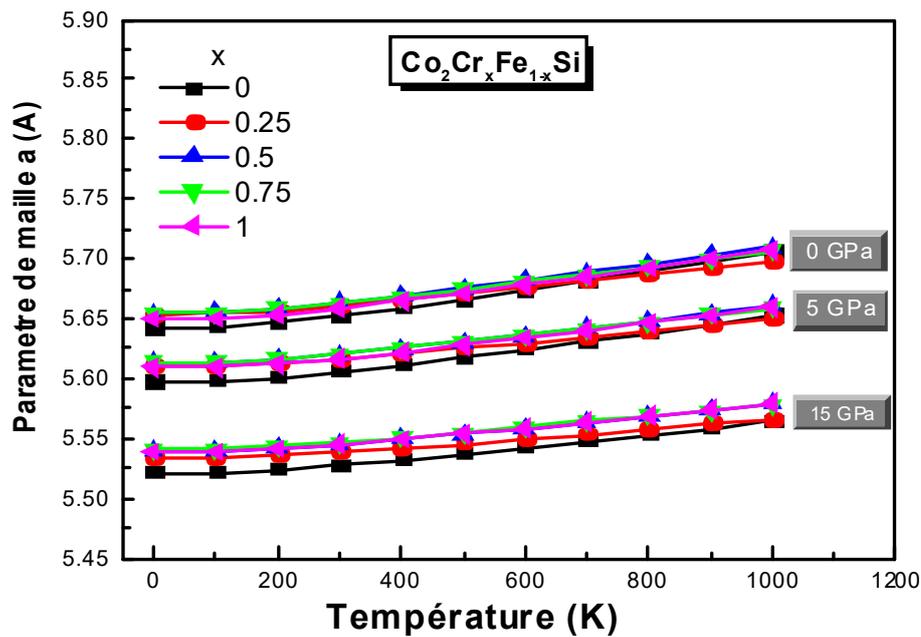
### 6.3. L'effet de la Température et de la Pression

Les propriétés thermodynamiques, y compris la capacité calorifique, la conductivité thermique  $C_{v,p}$ , la dilatation thermique  $\alpha$  et la température de Debye sont des caractéristiques fondamentales des matériaux. elles donnent des informations intéressantes telles que la stabilité thermodynamique, les interactions interatomiques, l'anharmonicité des vibrations du réseau et l'utilité des matériaux pour diverses applications.

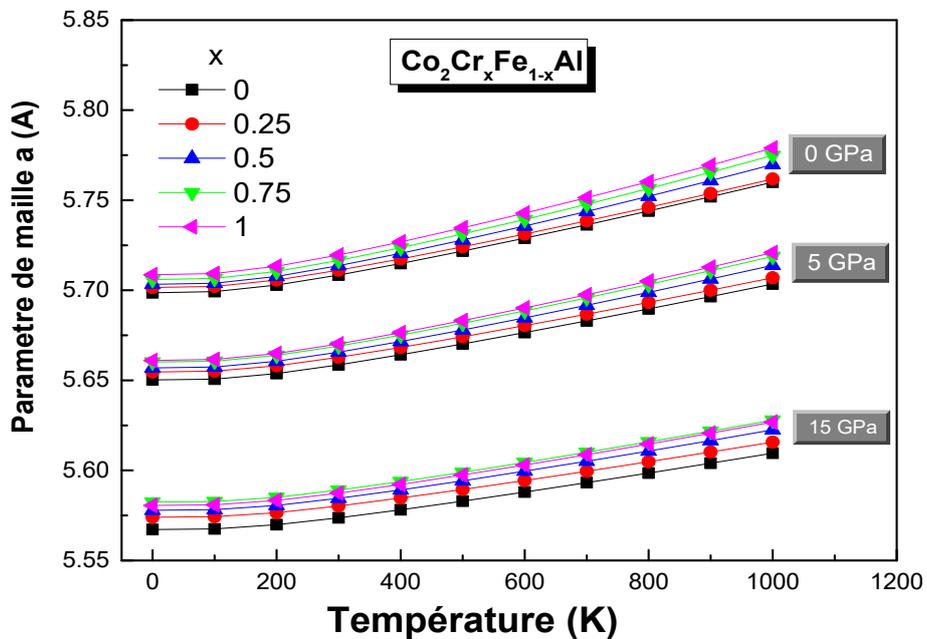
Nous avons utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye pour étudier certaines propriétés thermiques ainsi que le paramètre de réseau «  $a$  » et le module de compressibilité «  $B$  » sous l'effet de la température et la pression [14]. Ces propriétés sont déterminées dans l'intervalle de 0 à 1000 K pour la température, et entre 0 et 15 GPa pour la pression.

#### 6.3.1. Paramètre de maille :

Nous avons commencé dans les figures III.35 et III.36 avec l'effet de la température de 0 à 1000 K et de la pression pour 0, 5 et 15 GPa sur le paramètre de maille des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  et  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  respectivement. Comme le montre ces deux figures, le paramètre de réseau pour toutes les compositions  $x$  augmente simultanément quasi-linéairement avec la hausse de la température pour les trois pressions étudiées, avec un angle de pente un peu plus grand après la valeur  $T = 200$  K, d'une moyenne de  $\sim 0.006$  Å/100K pour la série du Si et de  $\sim 0.007$  Å/100K pour la série du Al. L'augmentation de la pression comme il est clairement tracé dans ces graphes diminue la valeur du paramètre «  $a$  » de 0.05 Å pour une pression de 5 GPa et de un peu plus de 0.12 Å en appliquant une pression de 15 GPa surtout pour les alliages du Al, à la température 0 K ou même à 1000 K pour les composés qui peuvent exister à cette température (les composés ternaires). Cet effet de la pression peut être remarqué même sur le taux de croissance du volume avec la température ou sa pente diminue un peu avec l'augmentation de la pression. Un autre effet est remarqué pour le point de croisement des deux courbes  $x=0$  et  $x=0.25$  dans la série Si, qui est à  $T=700$ K pour la pression 0 GPa, à  $T=800$ K pour 5 GPa et ce point de croisement se déplace à 1000K à la pression 15 GPa. de l'influence de la pression par la compression du volume de ces composés est beaucoup plus grande que la dilatation obtenue par la hausse de la température.



**Figure.III.35 :** Paramètre de maille pour l'alliage  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Si$  en fonction de la température pour les trois pressions 0, 5 et 15 GPa.

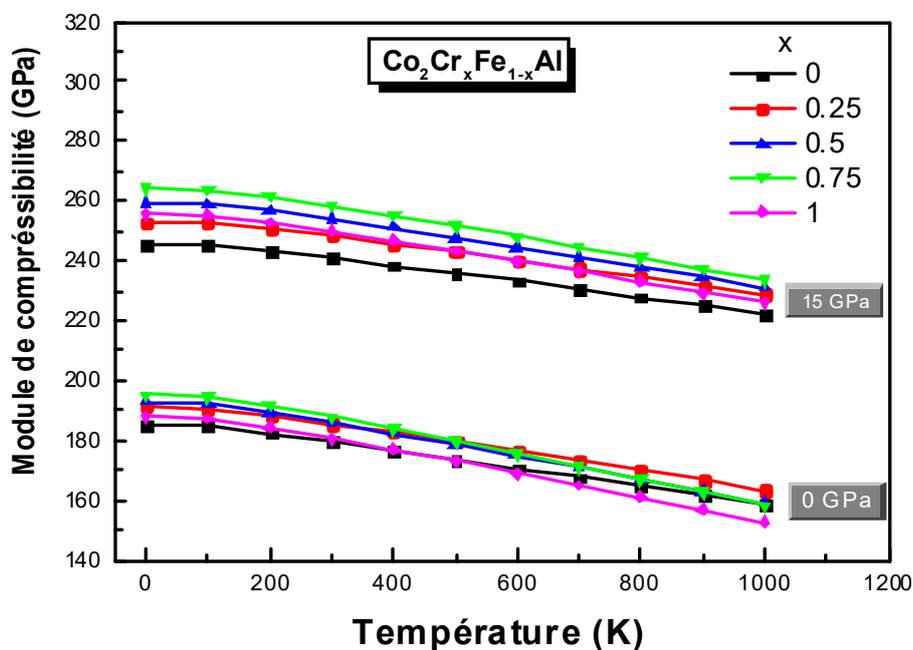


**Figure.III.36 :** Paramètre de maille pour l'alliage  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Al$  en fonction de la température pour les trois pressions 0, 5 et 15 GPa.

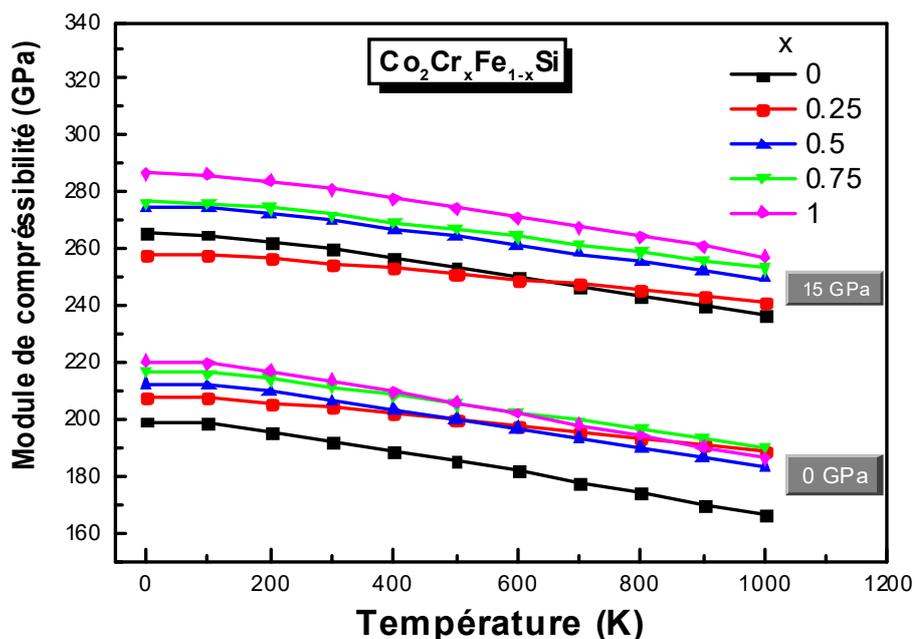
### 6.3.2. Module de compressibilité $B$ :

L'effet de la température de 0K à 1000K sur le module de compressibilité  $B$  est illustré sur les deux figures III.37 et III.38 pour les alliages du Al et Si pour obtenir des informations sur la résistance à la contraction dans chaque phase sous température et pressions en traçant la variation de  $B$  en fonction de la température pour deux valeurs de pression différentes 0 et 15 GPa à l'aide de l'Approximation GGA.

En général, pour des températures basses entre 0 et 100 K, le module  $B$  semble constant surtout à haute pression (15 GPa) dans toutes les phases des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $Z = \text{Si}$  et  $\text{Al}$ ). Au-dessus de 100K, il diminue linéairement avec la température croissante jusqu'à 1000K mais différemment sous chaque pression. La compressibilité des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  à  $x=0.25$  est la moins influencée par la température et la pression dans les deux alliages du Al et Si. Sous température 0K et à pression 0 GPa, la phase  $x=0$  a le plus petit module  $B$  puis  $x=0.25$  dans la série du Si, mais cette dernière phase change d'ordre et se place entre  $x=1$  et  $x=0.75$  sous température de 1000K.



**Figure.III.37 :** Module de compressibilité  $B$  pour l'alliage  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa.



**Figure.III.38 :** Module de compressibilité  $B$  pour l'alliage  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Si$  en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa.

Un autre changement de classement est observé pour le  $Co_2CrSi$  sous l'effet de la température et à pression nulle mais ce changement disparaît sous haute pression (15 GPa) alors que le  $Co_2Cr_{0.25}Fe_{0.75}Si$  sous 15 GPa a déjà la valeur  $B$  la plus petite et se croise avec la courbe du  $x=0$  pour se classer au-dessus à  $T=650K$ .

Dans la série du Al les deux composés à  $x=0.25$  et  $x=0$  montrent le comportement le moins influencé par la température et la pression. Pour les composés ternaires dans la série de l'aluminium, la compressibilité du composé riche en Fe ( $x=0$ ) à 1000K, diminue par 25 et 23 GPa sous les pressions 0 et 15 GPa respectivement, alors que celle du  $Co_2CrAl$  décroît par 35 et 30 GPa sous les mêmes pressions 0 et 15 GPa. Notons ici qu'il y a une différence de 7 GPa de l'augmentation du  $B$  des deux ternaires sous la haute pression (15 GPa). Les deux **tableaux III.8 et III.9** résument tous les pourcentages des changements des valeurs  $B$  sous l'effet de la température de 0 à 1000 K à pression constante et sous l'effet de la pression de 0 à 15 GPa à température constante.

**Tableau.III.8 :** Changement de la compressibilité  $B$  à température variante de 0 à 1000 K

Co <sub>2</sub> Cr <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> Al					
P <sup>x</sup>	0	0.25	0.5	0.75	1
0 GPa	-14.56 %	-14.66 %	-17.64 %	-19.05 %	-18.80 %
15 GPa	-9.41 %	-9.39 %	-10.92 %	-11.64 %	-11.62 %
Co <sub>2</sub> Cr <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> Si					
P <sup>x</sup>	0	0.25	0.5	0.75	1
0 GPa	-16.68 %	-9.27 %	-13.77 %	-12.35 %	-15.49 %
15 GPa	-10.97 %	-6.39 %	-9.12 %	-8.35 %	-10.26 %

**Tableau.III.9 :** Changement de la compressibilité  $B$  à pression variante de 0 à 15 GPa (%)

Co <sub>2</sub> Cr <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> Al					
T <sup>x</sup>	0	0.25	0.5	0.75	1
0K	32.57 %	32.09 %	34.43 %	35.30 %	35.98 %
1000K	40.51 %	40.21 %	45.32 %	47.60 %	47.90 %
Co <sub>2</sub> Cr <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> Si					
T <sup>x</sup>	0	0.25	0.5	0.75	1
0K	33.30 %	24.21 %	29.23 %	27.60 %	30.17 %
1000K	42.36 %	28.13 %	36.16 %	33.39 %	38.17 %

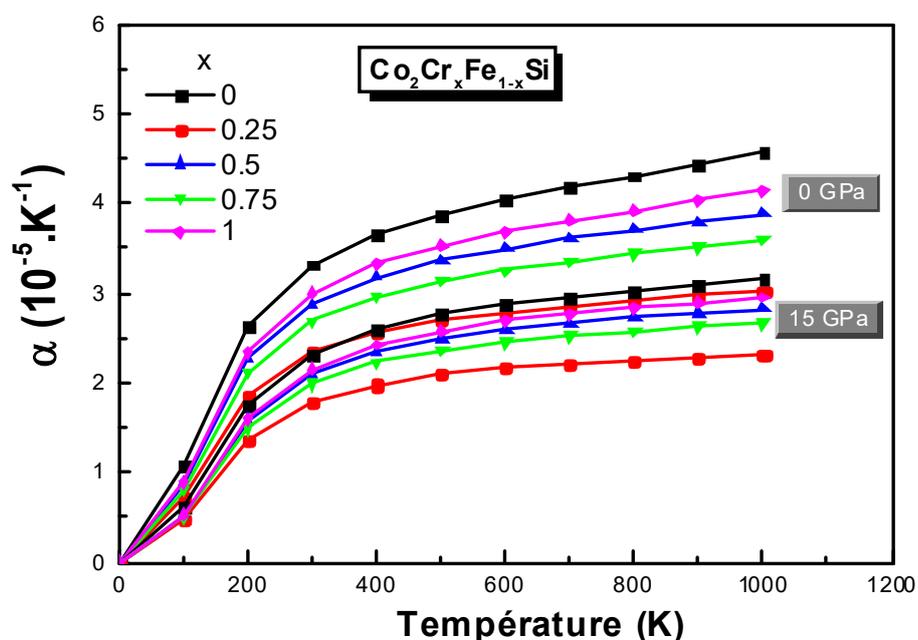
### 6.3.3. Coefficients de dilatation thermique $\alpha$ :

L'expansion thermique est la tendance de la matière à changer de forme, de surface et de volume en réponse à une variation de température. La température est une fonction monotone de l'énergie cinétique moléculaire moyenne d'une substance. Lorsqu'une substance est chauffée, l'énergie cinétique de ses molécules augmente. Ainsi, les molécules commencent à vibrer et se déplacer davantage et maintiennent habituellement une séparation moyenne plus élevée selon leurs forces de liaison atomique (inversement proportionnel) ce qui provoque la dilatation thermique.

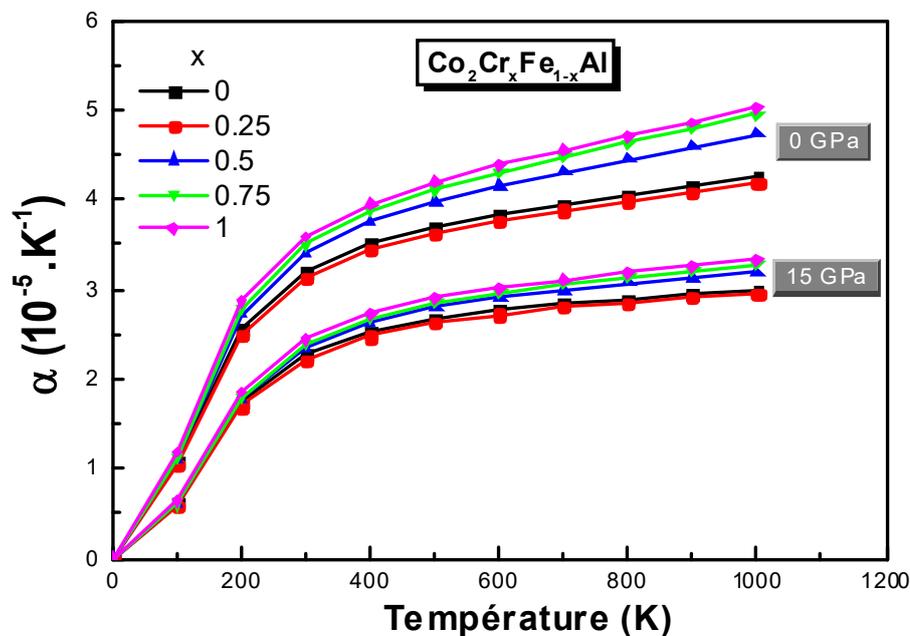
Les coefficients de dilatation thermique volumétrique calculés ( $\alpha$ ) pour tous les alliages Co<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Z (Z = Si et Al) sont tracés en fonction de la température dans les **figures III.39 et III.40** sous deux pressions 0 et 15 GPa. Pour la pression élevée (15 GPa), une

expansion très rapide peut être clairement détectée sous 300-400 K, puis elle devient un peu légère jusqu'à atteindre une valeur presque de saturation qui dépend pour chaque phase. Contrairement à ces résultats, les coefficients alpha inférieurs à 0 GPa continuent leur valeur croissante même après 400 K, pas comme le premier taux mais avec une évolution claire. Le même comportement pour le  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Si}$  est observé, mais avec une croissance clairement moins à 0 GPa jusqu'à atteindre -après 300K- une valeur moins que celle du  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  à 15 GPa.

L'autre résultat remarquable obtenu à partir de ces courbes est l'effet important de la pression sur ce coefficient de dilatation thermique, ce qui réduit sa valeur à 1000K pour les alliages du Al comprise entre  $5,01 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $4,19 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  sous 0 GPa à entre  $3,32 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $2,96 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  sous 15 GPa, une réduction de plus de 30%. Pour les alliages du Si la valeur de ce coefficient  $\alpha$  entre  $4,56 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $3,02 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  sous 0 GPa est réduite à entre  $3,16 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $2,32 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  sous 15 GPa, ce qui représente une réduction de 23% à 30%. On note aussi que même l'intervalle des valeurs  $\alpha$  diminué de 50% avec l'augmentation de la pression de 0GPa à 15 GPa. Une autre remarque concerne le composé qui a la plus grande valeur du coefficient alpha à 0 GPa, qui est le composé de la phase  $x=1$  dans la série de l'Aluminium et celui de la phase  $x=0$  pour la série du Silicium.



**Figure.III.39** : Les coefficients de dilatation thermique des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa.



**Figure.III.40 :** Les coefficients de dilatation thermique des alliages  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Al$  en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa.

#### 6.3.4. Capacité calorifique ( $C_v$ et $C_p$ ) :

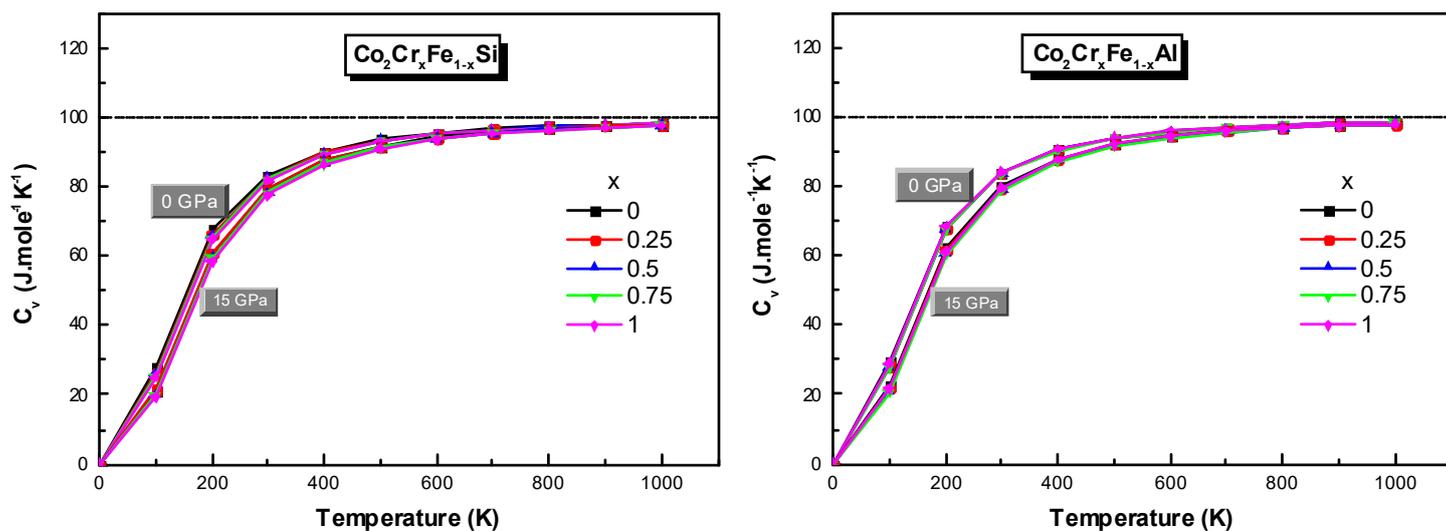
La chaleur spécifique (également appelée capacité calorifique spécifique) est la quantité de chaleur requise pour changer une masse unitaire (ou une quantité unitaire, telle que une mole) d'une substance d'un degré de température. Par conséquent, contrairement à la capacité calorifique variable étendue, qui dépend de la quantité de matériau, la chaleur spécifique est une variable intensive qui a des unités d'énergie par masse et par degré (ou énergie par nombre de mole par degré). La capacité calorifique d'une substance peut différer en fonction de ce que les variables étendues sont maintenues constantes, la quantité constamment constante étant notée avec un indice. Par exemple, la chaleur spécifique à pression constante est communément désignée par  $C_p$ , tandis que la chaleur spécifique à volume constant est habituellement notée  $C_v$ . Un matériau dense est meilleur conducteur de chaleur et il présente une capacité thermique volumique élevée.

Les figures III.41, III.42 et III.43 montrent la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  et la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  en fonction de la température pour deux valeurs de pression 0 et 15 GPa, et la  $C_v$  en fonction de la pression pour les alliages  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Z$  ( $Z= Si, Al$ ) ainsi que la variation du  $C_v$  en fonction de la pression, toutes calculées en utilisant les résultats obtenus par l'approximation GGA. Toutes les valeurs du  $C_v$  (figure.III.41) des composés et alliages étudiés ont un comportement identique avec la

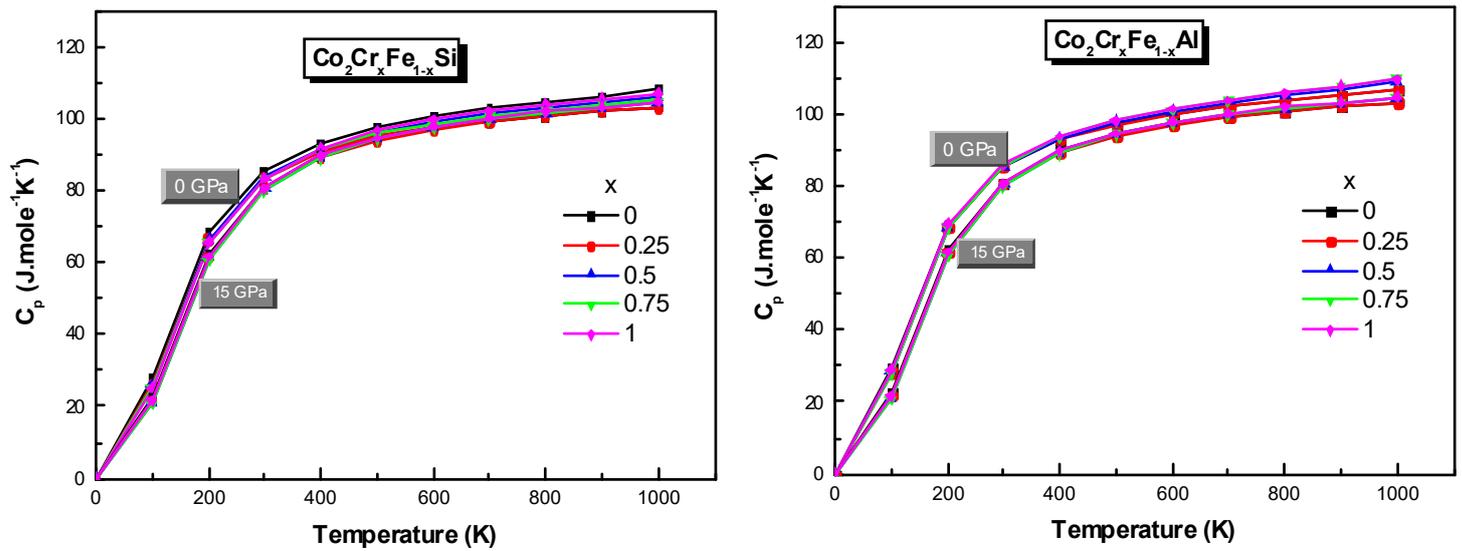
variation de la pression et de la température. À basse température,  $C_v$  augmente rapidement proportionnellement à  $T^3$  vérifiant ainsi la loi de Debye, avec la température jusqu'à 400K. Juste après (à  $T > 400K$ ), cette augmentation devient moins rapide pour que  $C_v$  atteigne la valeur de saturation donnée par Delong et Petit [37]  $C_v \approx 25.n$ , ou  $n$  est le nombre des atomes. Pour la grande majorité des solides la loi de Dulong et Petit est vérifiée à plus ou moins 2 J/K.mol. Dans notre cas avec quatre atomes, le maximum atteint par la capacité calorifique est de  $100 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en accord avec cette règle de Delong et Petit.

La capacité calorifique à pression constante  $C_p$  (figure.III.42) comme déjà observé pour la  $C_v$  a la même allure pour tous les composés et alliages étudiés ainsi que le même comportement du  $C_v$  a basse température. Par contre et à haute température,  $C_p$  change différemment de  $C_v$ , sa valeur continue d'augmenter surtout a pression nulle avec l'augmentation de la température et celle-ci diminue légèrement à l'application d'une haute pression.

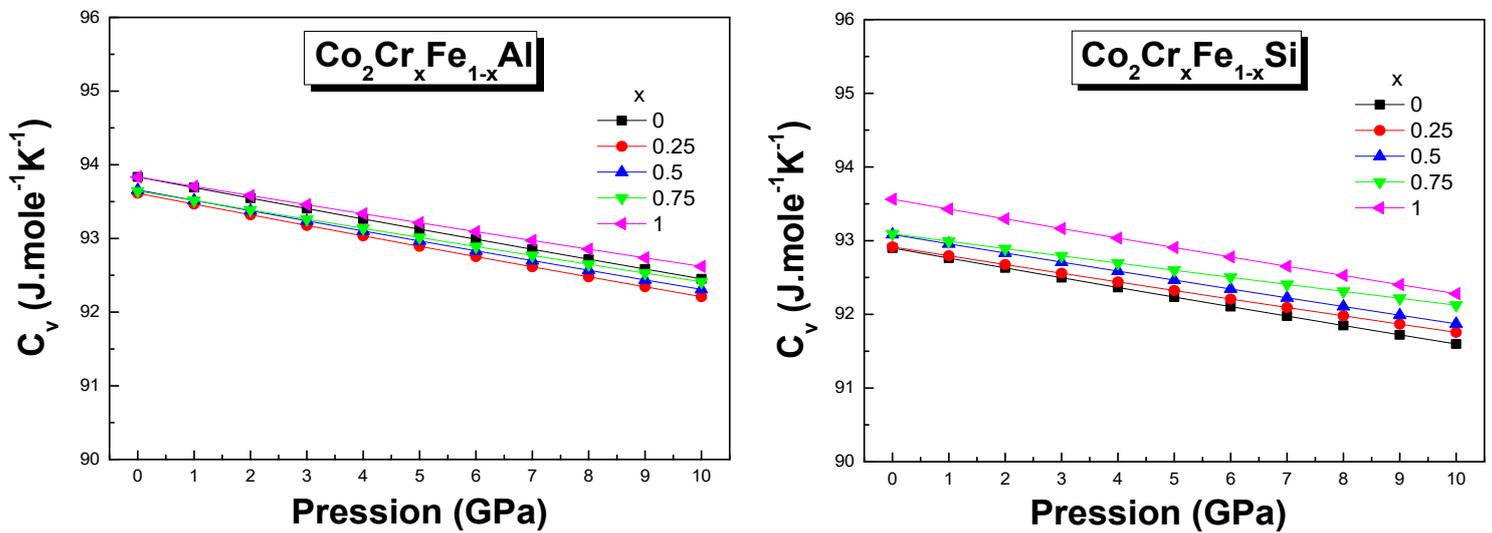
La haute pression (15 GPa) étudiée influe légèrement sur la capacité calorifique  $C_v$  des alliages mais elle change un peu la température de Debye de ces éléments qui déterminent le début de la croissance linéaire du  $C_v$ . aussi cette influence disparaît complètement à haute température (1000 K). Cet effet de la pression sur  $C_v$  est représenté pour la température  $T = 500K$  sur la figure.III.43. Une légère diminution de la capacité d'environ  $\approx 1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est identique pour tous les composés des deux série Al et Si entre la pression nulle et 10 GPa.



**Figure.III.41 :** la capacité calorifique  $C_v$  des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa.



**Figure.III.42 :** la capacité calorifique  $C_p$  des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  en fonction de la température pour les deux pressions 0 et 15 GPa.

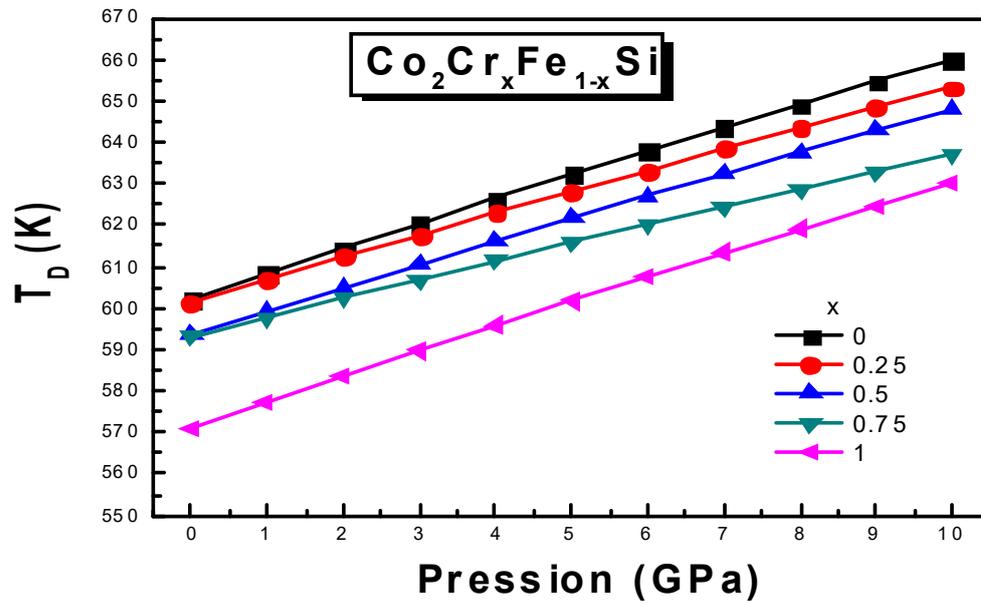


**Figure.III.43 :** la capacité calorifique  $C_v$  des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  en fonction de la pression.

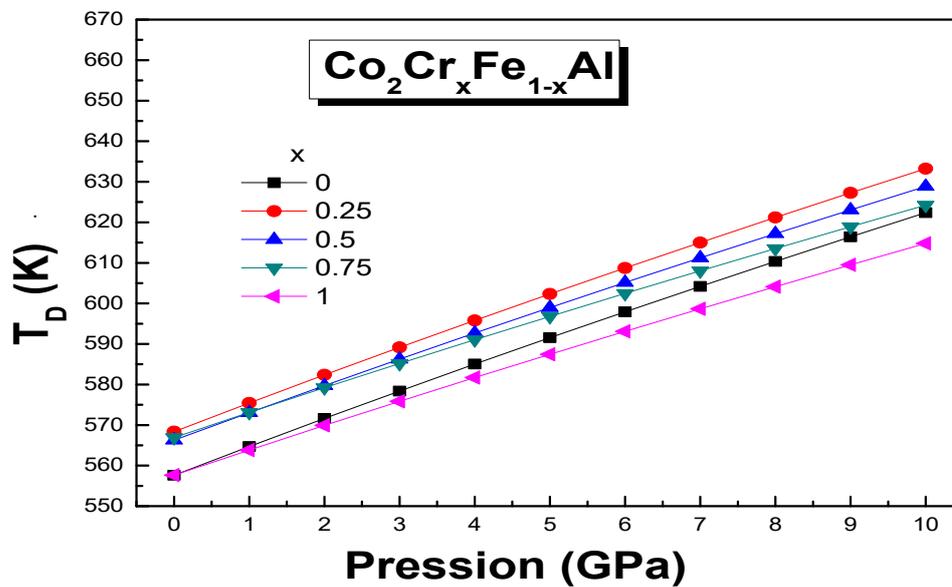
### 6.3.4. Température de Debye $T_D$ :

Lorsque la température d'un solide s'élève au-dessus du zéro absolu, tous ses atomes entrent « progressivement » en vibration avec une amplitude et une fréquence croissante jusqu'à une température-seuil appelée température de Debye  $T_D$ . Après cette température tous les modes de vibrations d'un cristal sont actifs. Ce qui fait que la contribution des phonons (de la vibration des atomes) à la chaleur spécifique tend à ne plus varier avec la température. C'est une fonction de la rigidité du matériau, de sa masse volumique et de la distance entre ses atomes. Les températures de Debye  $T_D$  calculés des alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  pour les différentes concentrations  $x$  en fonction de la pression sont présentées dans les [figures III.44 et III.45](#).

L'allure du changement sous pression pour toutes les phases est identique, avec une augmentation linéaire avec la croissance de la pression de 0 à 10 GPa. La phase  $x=1$  pour les deux série Al et Si est celle avec la température de Debye la plus basse même sous la pression 10 GPa. Une légère différence du taux de croissance peut être notée pour quelques alliages qui débutent avec les même  $T_D$  à 0 GPa comme les deux phases du Si à  $x= 0.5$  et  $x= 0.75$  et terminent avec une différence qui va jusqu'à 10K à 10 GPa sauf que cette différence n'es pas trop importante vue la grande valeur de la température de Debye qui est supérieur à 600 K. le changement de l'aluminium par le silicium augmente la température de Debye de 30 K maximum. Dans les alliages du Si, le changement graduel de l'atome Fe par l'atome Cr diminue la  $T_D$  graduellement jusqu'a atteindre une différence de 30K entre les composés ternaires. Ce changement graduel ne dépasse pas d'effet la différence de 20K à 0GPa et moins de 15K à 0 GPa pour les alliages de l'Al.



*Figure.III.44 : la Température de Debye des alliages  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Si$  en fonction de la pression.*



*Figure.III.45 : la Température de Debye des alliages  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Al$  en fonction de la pression.*

# *Bibliographie*

**Bibliographie :**

- [1] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [2] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 094421.
- [3] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429.
- [4] P.J. Brown, K.U. Neumann, P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 1827.
- [5] R.Y. Umetsu, A. Okubo, X. Xu, R. Kainuma, *J. Alloys Compd.* 588 (2014) 153.
- [6] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 1507.
- [7] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Muhling, P. Gutlich, V. Beaumont, F. Studer, R.J. Cava, *J. Solid State Chem.* 176 (2003) 646.
- [8] X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 113901.
- [9] H.C. Kandpal, C. Felser, G.H. Fecher, *J. Magn. Magn. Mater* 310 (2007) 1626.
- [10] S.H. Aly, R.M. Shabara, *J. Magn. Magn. Mater.* 360 (2014) 143.
- [11] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, J. Morais, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 184434.
- [12] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, J. Morais, H.-J. Lin, H.-J. Elmers, G. Schonhense, C. Felser, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 7237.
- [13] S.V. Karthik, A. Rajanikanth, T.M. Nakatani, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 043903.
- [14] M. Guezlane, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, Z. Charifi, Y. Djaballah, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 414 (2016) 219–226.
- [15] D.D. Koelling, B.N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10 (1977) 3107.
- [16] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [17] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [19] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Karlheinz Schwarz, *Techn. Universität, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, 2011.*

- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [22] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [23] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [24] (a) Y. Xiao-Li, W. Dong-Qing, C. Yan, J. Guang-Fu, Z. Qing-Ming, G. Zi-Zheng, *Comput. Mater. Sci.* 58 (2012) 125;
- (b) S. Amari, R. Mebsout, S. Méçabih, B. Abbar, B. Bouhafs, *Intermetallics* 44 (2014) 2630;
- (c) X. Guo-Liang, C. Jing-Dong, C. Dong, M. Jian-Zhong, Y. Ben-Hai, S. De-Heng, *Chin. Phys. B* 18 (2009) 744;
- (d) T. Djaafria, A. Djaafria, A. Eliasa, G. Murtaza, R. Khenata, R. Ahmed, S. Bin Omran, D. Rached, *Chin. Phys. B* 23 (2014) 087103.
- [25] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [26] F.D. Murnaghan, *Proc Natl., Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [27] S. Ram, M.R. Chauhan, K. Agarwal, V. Kanchana, *Philos. Mag. Lett.* 91 (2011) 545.
- [28] B. Abu Alhaj, B. Hamadn, J. Khalifeh, R. Shaltaf, *J. Magn. Magn. Mater.* 336 (2013) 37.
- [29] X. Zhu, Y. Wang, L. Wang, Y. Dai, C. Luo, *J. Phys. Chem. Solids* 75 (2014) 391.
- [30] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 094422.
- [31] M. Yin, S. Chen, P. Nash, *J. Alloys Compd.* 577 (2013) 49.
- [32] A.B. Garg, V. Vijayakumar, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 083523.
- [33] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [34] B. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard, G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 97.
- [35] J.P. Dismukes, L. Ekstrom, R.J. Poff, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3021.
- [36] F. El Haj Hassan, H. Akdarzadeh, *Mater. Sci. Eng. B* 121 (2005) 170.
- [37] Swetarekha Ram , Mudavath Rahul Chauhan , Kunal Agarwal & V. Kanchana (2011), *Philosophical Magazine Letters*, 91:8, 545-553
- [38] H.C. Kandpal, Gerhard H Fecher and Claudia Felser 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40.1507
- [39] T. Graf, Claudia Felser, Stuart S.P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry* 39 (2011) 1-50
- [40] G.H. Fecher and Claudia Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 1582–1586

- [41] H.J. Elmers, Fecher G H, Valdaitsev D, Nepijko S A, Gloskovskii A, Jakob G, Schönhense G, Wurmehl S, Block T, Felser C, Hsu P-C, Tsai W-L and Cramm S 2003 Phys. Rev. B67 104412
- [42] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, Part 2, edited by H. P. J. Wijn, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 19/c (Springer, Berlin, 1988), pp. 75-184.
- [43] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, and K.-U. Vol. 32/c, edited by H. P. J. Wijn, (Springer, Berlin 2001) pp 64414.
- [44] I. Galanakis. physical review B 71, 012413 (2005)
- [45] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, Phys. Rev. B, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- [46] B. Balke, Fecher G H, Kandpal H C, Felser C, Kobayashi K, Ikenaga E, Kim J-J and Ueda S 2006 Phys. Rev. B 74 104405
- [47] R.J.Soulen.Jr et al (1998) Science Vol. 282, Issue 5386, pp. 85-88
- [48] S. V. Karthik, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, T. Okhubo, and K. Hono. Applied Physics Letters 89, 052505 (2006)
- [49] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, Phys. Rev. B 69, 144413 (2004).
- [50] Y. Miura, Masafumi Shirai, and Kazutaka Nagao. Journal of Applied Physics 99, 08J112 (2006)
- [51] J.M.D. Coey, Venkatesan M and Bari M A 2002 (Lecture Notes in Physics vol 595) ed C Bertheir et al (Heidelberg: Springer)
- [52] C. Felser, Fecher G H and Balke B 2007 Angew. Chem 46 668–99
- [53] S. Wurmehl, Fecher GH, Kandpal HC, Ksenofontov V, Felser C, Lin H-J. Appl Phys Lett (2006). 88:032503.
- [54] J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, Physical Review B 76 (2007) 024414.
- [55] G.H. Fecher, Kandpal HC, Wurmehl S, Felser C, Schönhense G. J Appl Phys 2006; 9:08J106

# Conclusion Générale

## Conclusion générale :

Ce travail est une contribution dans le domaine des composés demi-métalliques et spécialement les alliages Heusler. L'accent principal ici était sur les composés Full-Heusler ou les Heusler complet avec la structure  $L2_1$ , qui existent avec plus de 24 électrons de valence. Les propriétés magnétiques et électroniques ont été comparées aux calculs de structure de bande et de la densité d'état DOS.

Nous avons appliqué la méthode FP-LAPW pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages d'Heusler complets  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Z$  ( $Z = Al, Si$ ).

Dans la première partie de ce travail nous avons calculé les propriétés structurales des composés de la limite sous forme (Full-Heusler)  $X_2YZ$  ( $X = Co, Y = Fe$  ou  $Cr$  et  $Z = Si$  ou  $Al$ ) dont la structure est  $L2_1$  et le groupe d'espace est  $Fm\bar{3}m$ . Ensuite, les alliages sous forme  $Co_2Cr_xFe_{1-x}Z$  ( $Z = Si, Al ; x = 0.25, 0.5, 0.75$ ). Notre étude du volume d'équilibre pour ces composés avec les deux approximations GGA et LDA nous a donnée des paramètres de réseaux proches de ceux trouvés expérimentalement par la GGA et un peu inférieurs par la LDA. Ce résultat se projette directement sur les résultats de la compressibilité trouvés par la LDA qui sont un peu supérieurs à ceux de la GGA. La variation de ces deux paramètres est presque linéaire avec la concentration  $x$ .

Le gap des bandes énergétiques est calculé par les trois approximations GGA, EV-GGA et mBJ. Alors que la nature métallique domine la partie des « Spin-Up » pour tous les composés et les alliages, une amélioration progressive de ce gap dans la partie minoritaire est obtenue en utilisant les trois approximations respectivement ainsi qu'une augmentation avec l'insertion de l'atome Cr au lieu de l'atome Fe, mais pas trop suffisante pour le composé  $Co_2FeSi$  connu pour sa polarisation parfaite. La plus part des alliages et composé étudiés montre une polarisation de spin parfaite (100%) au niveau de fermi en utilisant l'approximation mBJ.

Le changement des atomes en substitution de l'élément Fe par l'élément Cr nous donne un décroissement du nombre d'électrons de valences et une croissance de la densité des états dans la partie des spins-Up au niveau de fermi dans le DOS total et partiel (PDOS)

venant principalement de l'atome Cr. La densité des états majoritaires est un point crucial pour les méthodes spectroscopiques qui étudient la polarisation de spin, comme la photoémission résolue en spin. En général, La densité des états totale et partielle montre que les pics sont dus aux électrons d des métaux de transition Co, Cr et Fe.

Le gap des bandes d'énergies dans la partie minoritaire change d'une forme indirecte  $\Gamma$ -X dans les composés de la limite ( $x=0, 1$ ) à une forme directe  $\Gamma$ - $\Gamma$  dans les alliages à partir d'une certaine concentration moins de 0.25, dans les deux séries Al et Si. Les matériaux à bande directe sont plus faciles à exciter que les matériaux à bande indirecte ce qui les rend plus intéressants pour les dispositifs optiques.

Pour les propriétés magnétiques dans la deuxième partie, le moment magnétique total des spins des alliages de la série Si est supérieur à celui de la série Al. Cette augmentation du moment magnétique est due à la forte électronégativité des atomes du silicium. Il est principalement acquis de l'atome du fer (Fe) avec une contribution des atomes Co et Cr, ainsi qu'une autre marginale contribution négative (antiferromagnétique) des atomes Al et Si dans les deux séries. Nos calculs suggèrent que ces composés et alliages peuvent présenter un ferromagnétisme conforme à la règle de Slater-Pauling  $M_t = (Z_t - 24) \mu_B$ .

La température de Curie est aussi déduite de ces calculs, avec une liaison linéaire avec le moment magnétique total  $m_{tot}$ . La  $T_c$  diminue avec la diminution de la concentration du fer, et cela est principalement dû à la décroissance du nombre des électrons de valence.

Avec notre illustration schématique des niveaux des bandes au alentour du niveau de fermi nous avons essayés d'amélioré les modèles déjà donnés par le groupe de I.Galankis et T.Graf selon nos résultats obtenus dans les densités des états (DOS), pour donner une explication au changement du gap avec le changement des atomes de transitions. Nous avons vu que ce gap dans les alliages Heusler complets est formé à la suite de l'hybridation des orbitales d des deux métaux de transition, ce qui donne les états hybrides liants et antiliants qui forment le gap dans la bande minoritaire.

Dans la dernière partie nous avons étudié les différentes propriétés thermodynamiques du système. En utilisant l'énergie libre de Gibbs on a pu tracer les phases du diagramme et calculer la température critique de miscibilité. Pour les  $C_v$ ,  $C_p$ ,  $\theta_D$ , et autres propriétés qui ont été étudié sous l'effet de la température et la pression, on a utilisé le modèle quasi harmonique

de debye. En générale, ces propriétés thermodynamiques augmentent avec la température et décroissent avec l'augmentation de la pression.

En raison des points suivants :

- leurs intéressants gaps des bandes d'énergies directes au niveau de fermi  $E_F$
- leurs polarisations des spins parfaites
- Leurs hautes températures de Curie,

Et sachant que dans les alliages du fer (Fe), le chrome (Cr) est un métal renforçateur et qu'il apporte une bonne résistance à la corrosion de l'atmosphère et aux principaux agents chimiques, nous proposons comme conclusion de ce travail, en particulier les alliages  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}$ ) à  $x=0.5$  en tant que bons candidats pour les applications spintroniques.



# Electronic, magnetic and thermal properties of $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$ ( $\text{X}=\text{Al}, \text{Si}$ ) Heusler alloys: First-principles calculations



M. Guezlane <sup>a</sup>, H. Baaziz <sup>b,\*</sup>, F. El Haj Hassan <sup>c,\*</sup>, Z. Charifi <sup>b</sup>, Y. Djaballah <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, University of Batna, 05000 Batna, Algeria

<sup>b</sup> Physics Department, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

<sup>c</sup> Université Libanaise, Faculté des Sciences (I), Laboratoire de Physique et d'Electronique (LPE), Elhadath, Beirut, Lebanon

<sup>d</sup> Laboratoire d'étude Physico-Chimique des Matériaux, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Batna, Rue Chadid Boukhloof, 05000 Batna, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 January 2016

Received in revised form

31 March 2016

Accepted 17 April 2016

Available online 23 April 2016

### Keywords:

DFT

Heusler alloys

Magnetic materials

Spintronics

## ABSTRACT

Density functional theory (DFT) based on the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method is used to investigate the structural, electronic, magnetic and thermal properties of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Al}, \text{Si}$ ) full Heusler alloys, with  $\text{L2}_1$  structure. The structural properties and spin magnetic moments are investigated by the generalized gradient approximations (GGA) minimizing the total energy. For band structure calculations, GGA, the Engel–Vosko generalized gradient approximation (EVGGA) and modified Becke–Johnson (mBJ) schemes are used. Results of density of states (DOS) and band structures show that these alloys are half-metallic ferromagnets (HMFS). A regular-solution model has been used to investigate the thermodynamic stability of the compounds  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  that indicates a phase miscibility gap. The thermal effects using the quasi-harmonic Debye model are investigated within the lattice vibrations. The temperature and pressure effects on the heat capacities, Debye temperatures and entropy are determined from the non-equilibrium Gibbs functions.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Since de Groot et al. [1] have discovered the half-metallic ferromagnetism in NiMnSb semi-Heusler compound using first principle calculations based on density functional theory, many other experimental and theoretical studies were focused on the Heusler alloys due to the need of a high spin polarized ferromagnetic compound with a high Curie temperature. These studies can contribute to the rapid development of spintronics applications. The Half-Heusler alloys have the formula XYZ and are ordered in  $\text{C1}_b$ -type. The full Heusler alloys are ternary intermetallics ferromagnetic compounds with the formula  $\text{X}_2\text{YZ}$  and are ordered in the  $\text{L2}_1$ -type face centered cubic structure, usually made from non-ferromagnetic constituents, two transition metals (X, Y) and a main group element (Z). The Half-metallic compounds are characterized by the conducting majority states but the semiconducting minority states.  $\text{Co}_2$ -based compounds are very promising for spintronic applications due to their three special properties, Curie temperature, spin polarization and magnetic moment. They were

investigated theoretically and most of them were predicted to be half-metallic using ab-initio calculations. The large variety of possible compositions of the Heusler compounds allows one to easily produce materials with predictable magnetic properties. The prediction of new materials could be done by the exchange of the elements X, Y, and Z [2,3]. Among the Heusler compounds,  $\text{Co}_2\text{XY}$  are especially promising materials for spintronics applications due to their wide band gap in the minority spin states and are easy to be synthesized [4,5]. Co-based Heusler alloys were investigated theoretically using ab initio calculations and most of them are predicted to be half-metallic (HM) [6,7]. With the desire of finding new promising half metals, the  $\text{Co}_2\text{YSi}$  series was also explored by many theoreticians [8,9].

The  $\text{Co}_2\text{YZ}$  ( $\text{Y}=\text{Cr}, \text{Fe}; \text{Z}=\text{Si}, \text{Al}$ ) compounds were studied by several groups. Aly and Shabara [10] showed that the energy gap-pressure dependence of  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  exhibits half-metallicity in the pressure range 0–150 GPa with a some what weak pressure-dependence. Wurmehl et al. [11] studied the  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  compound showing that it is a half-metallic ferromagnetic compound with a high Curie temperature and magnetic moment.

The substitution of Fe atom instead of Cr atom in the  $\text{Co}_2\text{CrX}$  ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Al}$ ) alloys was studied by many researchers [12–14]. Despite the many investigations on this doped type of alloy, looking at it

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [baaziz\\_hakim@yahoo.fr](mailto:baaziz_hakim@yahoo.fr) (H. Baaziz), [hassan.f@ul.edu.lb](mailto:hassan.f@ul.edu.lb) (F. El Haj Hassan).

**Table 1**  
Calculated lattice parameter (*a*) and bulk modulus (*B*) for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloys for various *x* compositions.

Alloys	<i>x</i>	Lattice constant <i>a</i> (Å) GGA			Bulk modulus <i>B</i> (GPa)		
		This work	Experiment	Other works	This work	Experiment	Other works
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$	0	5.706	5.73 <sup>a</sup> , 5.727 <sup>b</sup>	5.692 <sup>c</sup> , 5.69 <sup>d</sup>	188		210 <sup>a</sup> , 207.23 <sup>d</sup>
	0.25	5.706			194		
	0.5	5.706			197		
	0.75	5.708			199		
	1	5.711	5.73 <sup>a</sup> , 5.727 <sup>b</sup>	5.708 <sup>c</sup> , 5.70 <sup>d</sup>	192		217 <sup>a</sup> , 215.87 <sup>d</sup>
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$	0	5.634	5.64 <sup>e</sup> ; 5.636 <sup>f</sup>	5.618 <sup>g</sup> ; 5.63 <sup>i</sup>	203	240 <sup>h</sup>	207.1 <sup>g</sup> , 204 <sup>j</sup>
	0.25	5.643		5.64 <sup>k</sup>	210		
	0.5	5.644		5.64 <sup>k</sup>	216		
	0.75	5.645		5.64 <sup>k</sup>	220		
	1	5.645	5.65 <sup>l</sup>	5.634 <sup>m</sup> ; 5.6 <sup>n</sup>	224		239 <sup>m</sup> ; 227 <sup>l</sup>

<sup>a</sup> Ref. [12].

<sup>b</sup> Ref. [13].

<sup>c</sup> Ref. [6].

<sup>d</sup> Ref. [27].

<sup>e</sup> Ref. [11].

<sup>f</sup> Ref. [31].

<sup>g</sup> Ref. [29].

<sup>h</sup> Ref. [32].

<sup>i</sup> Ref. [30].

<sup>j</sup> Ref. [8].

<sup>k</sup> Ref. [14].

<sup>l</sup> Ref. [5].

<sup>m</sup> Ref. [28].

<sup>n</sup> Ref. [10].

**Table 2**  
Calculated total and partial magnetic moments  $m_s$  ( $\mu_B$ ) for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloys for various *x* compositions.

	<i>x</i>	$m_s$ ( $\mu_B$ )										Otherworks	
		This work											
		TOT		Co		Al		Cr		Fe			TOT
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$	0	GGA	MBJ	GGA	MBJ	GGA	MBJ	GGA	MBJ	GGA	MBJ		
	0.25	4.89	5.00	1.22	1.37	−0.01	−0.05	1.61	1.52	2.62	2.84	4.96	[6]
	0.5	4.50	4.50	1.12	1.24	−0.05	−0.10	1.53	1.42	2.77	2.84		
	0.75	4.01	4.00	1.03	1.17	−0.05	−0.10	1.49	1.36	2.78	2.83		
	1	3.50	3.50	0.92	1.01	−0.05	−0.09	1.39	1.27	2.79	2.85		
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$	0	2.99	3.00	0.82	1.03	−0.03	−0.04					2.98	[12]
	<i>x</i>	TOT		Co		Al		Cr		Fe			
	0	5.47	5.84	1.37	1.54	−0.003	−0.002			2.75	2.96	5.97	[35]
	0.25	5.33	5.49	1.33	1.44	−0.03	−0.02	2.25	2.35	2.90	3.00	5.48	[8]
	0.5	4.95	5.00	1.22	1.33	−0.001	−0.022	2.18	2.21	2.92	2.98		
0.75	4.50	4.50	1.12	1.22	−0.05	−0.05	2.10	2.06	2.90	2.94			
1	4.00	4.00	1.02	1.13	−0.03	−0.04	1.85	1.85			4.00	[10]	
												4.00	[8]

from different perspectives, there are still many properties which need to be explored to gain insight. We focus in this work on the thermodynamic and thermal properties. We have investigated the  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  (X=Al, Si) full Heusler alloys by using the full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method within the generalized gradient approximation (GGA), Engel Vosko Generalized Gradient Approximation (EVGGA) and the modified Becke Johnson approximation (mBJ) in order to study the structural, electronic, magnetic and thermal properties.

## 2. Computational details

The calculations were done using the scalar relativistic full potential linearized augmented plane wave FP-LAPW+lo method [15–17] within the DFT [18,19] as included in the WIEN2k [20] code. Structural properties were calculated using the generalized gradient approximation (GGA) [21]. In addition, for the electronic properties, we also applied the Engel–Vosko (EVGGA) [22] and modified Becke–Johnson (mBJ) [23] schemes, where the last one is

**Table 3**Calculated Curie temperatures  $T_c$  for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloys for various  $x$  compositions.

X		$T_c$ (K)									
		0		0.25		0.5		0.75		1	
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$	This work	GGA	MBJ	GGA	MBJ	GGA	MBJ	GGA	MBJ	GGA	MBJ
		909.01	927.91	837.15	837.48	748.16	747.06	656.60	656.48	564.19	566.19
	Otherworks	–		–		–		–		341 [36]	
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$	This work	GGA	MBJ	GGA	MBJ	GGA	MBJ	GGA	MBJ	GGA	MBJ
		1013.95	1079.69	988.45	1016.55	918.60	928.00	837.95	837.47	747.06	747.02
	Otherworks	1100 [11], 1185 [38], 1109[8]		–		–		–		747 [8]	

**Table 4**Direct and indirect band gap energies  $E_g$  (eV) for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloys for various  $x$  compositions.

Alloys	X	$E_g$ (eV) $\Gamma$ - $\Gamma$				$E_g$ (eV) $\Gamma$ -X			
		This work			Other works	This work			Other works
		GGA	MBJ	EVGGA		GGA	MBJ	EVGGA	
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$	0	0.80	1.62	1.01	0.820 <sup>a</sup>	0.09	0.60	0.24	0.110 <sup>a</sup> , 0.111 <sup>b</sup>
	0.25	0.04	0.59	0.24	0.199 <sup>a</sup>	0.65	0.94	0.72	0.585 <sup>a</sup>
	0.5	0.17	0.69	0.37	0.338 <sup>a</sup>	0.78	1.16	0.96	0.786 <sup>a</sup>
	0.75	0.44	0.87	0.62	0.427 <sup>a</sup>	0.77	1.16	0.93	0.769 <sup>a</sup>
	1	0.77	1.55	0.92	0.810 <sup>a</sup>	0.73	0.91	0.88	0.750 <sup>a</sup> , 0.748 <sup>b</sup>
$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$	0	0.94	1.77	1.13		0.11	0.58	0.25	0.78 <sup>c</sup> , 0.10 <sup>d</sup>
	0.25	0.03	0.59	0.22		0.73	0.98	0.77	
	0.5	0.19	0.74	0.38		0.90	1.36	1.14	
	0.75	0.49	1.37	0.68		0.88	1.42	1.06	
	1	0.91	1.63	1.04		0.87	1.43	0.99	0.873 <sup>e</sup> ; 0.72 <sup>d</sup> , 0.88 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ref. [12].<sup>b</sup> Ref. [6].<sup>c</sup> Ref. [27].<sup>d</sup> Ref. [8].<sup>e</sup> Ref. [13].

a new potential that depends solely on semi local quantities. In the FP-LAPW+lo method, the charge density, the wave function and potential were expanded by spherical harmonic functions inside non-overlapping spheres and by plane waves in the interstitial region. The plane wave cutoff chosen for the expansion of the wave functions is  $K_{max}=8.0/R_{MT}$ , where  $R_{MT}$  is the smallest muffin-tin radius in the unit cell chosen so that the atomic spheres do not overlap. The  $R_{MT}$  used in our calculation are set to  $R_{MT}(\text{Al})=R_{MT}(\text{Si})=1.9$  a.u.,  $R_{MT}(\text{Co})=2.2$  a.u.,  $R_{MT}(\text{Fe})=2.15$  a.u and  $R_{MT}(\text{Cr})=2.1$  a.u. The charge density is Fourier expanded up to  $G_{MAX}=14$  ( $Ryd$ )<sup>1/2</sup>. The maximum/quantum number inside the atomic spheres for the wave function expansion was confined to  $l_{max}=10$ . Both the number of  $k$ -points and the plane wave cutoff were tested to ensure total energy convergence. The electronic states are separated into core, and valence states. The core states were treated fully relativistically, while for the valence states we used the scalar relativistic approach.

In order to investigate the thermodynamic properties of the  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Al}, \text{Si}$ ) full Heusler alloys under high temperature and high pressure, we have applied the quasi-harmonic Debye model which has been successfully applied to similar compounds [24]. In our calculations we use the pseudo code Gibbs [25]. Through the quasi-harmonic Debye model, one can calculate thermodynamic quantities of any temperatures and pressures of compounds from the calculated  $E-V$  data at  $T=0$  K and  $P=0$  GPa.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural properties

The parent full Heusler compound crystallizes in the  $L2_1$  structure and has the stoichiometric composition of  $\text{X}_2\text{YZ}$  ( $\text{X}=\text{Co}$ ,  $\text{Y}=\text{Fe}$  or  $\text{Cr}$  and  $\text{Z}=\text{Si}$  or  $\text{Al}$ ).  $\text{X}$  and  $\text{Y}$  are transition metal elements and  $\text{Z}$  is a group III or IV element. The properties of the parent compounds were calculated with the space group  $Fm\bar{3}m$ . The full Heusler structure consists of four penetrating fcc sub lattices in which the  $\text{X}$  atoms occupy the  $(0, 0, 0)$  and  $(1/2, 1/2, 1/2)$  positions, the  $\text{Y}$  atom is in the  $(1/4, 1/4, 1/4)$  site and the  $\text{Z}$  atom is in the  $(3/4, 3/4, 3/4)$  position.

We model the alloys  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Al}, \text{Si}$ ) for some selected compositions ( $x=0.25, 0.50$  and  $0.75$ ) with ordered structures described in terms of periodically repeated supercells. More details about the structure of the alloys and atomic positions can be found in Ref. [12].

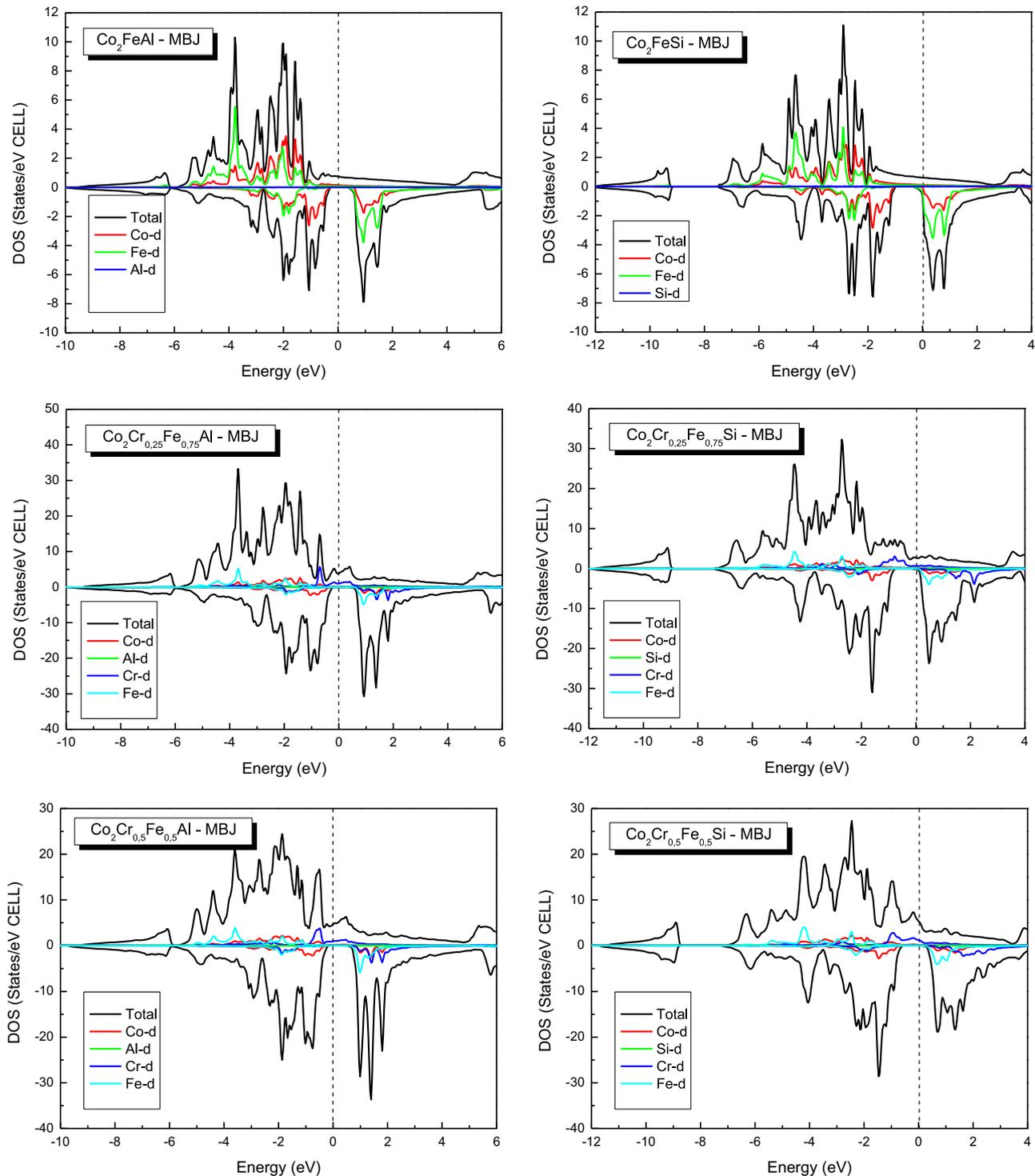
To determine the equilibrium lattice constant, we performed structural optimizations on the full Heusler compounds, and studied how the total energy varies with respect to the cell volume. The total energy dependence on the cell volume is fitted to the Murnaghan [26] equation of state (EOS). We summarized our results and the available experimental and other theoretical values in Table 1. A small difference can be observed between our calculated equilibrium lattice constant and the experimental one. Our calculated lattice parameters are 0.5% smaller than the experimental values, for both materials. The

calculated bulk moduli are 192 and 188 GPa for the Cr- and the Fe containing compounds, respectively. We use the optimized lattice parameter in our calculations for the others properties.

Our calculated lattice constants at different composition of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Al}, \text{Si}$ ) vary almost linearly. The calculated upward bowing parameters are equal to  $-0.167$  and  $-0.245 \text{ \AA}$ , re-

spectively. Violation of Vegard's law [37] has been cited in alloys both experimentally [38,39] and theoretically [40].

The downward bowing of bulk modulus is equal to 12.5 and 19.9 GPa for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$ , respectively. It is seen that the value of the bulk modulus bowing of the first alloy is smaller than the second one which is mainly due to the different



**Fig. 1.** Calculated spin-projected total and partial DOS plots for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloys for various  $x$  compositions.

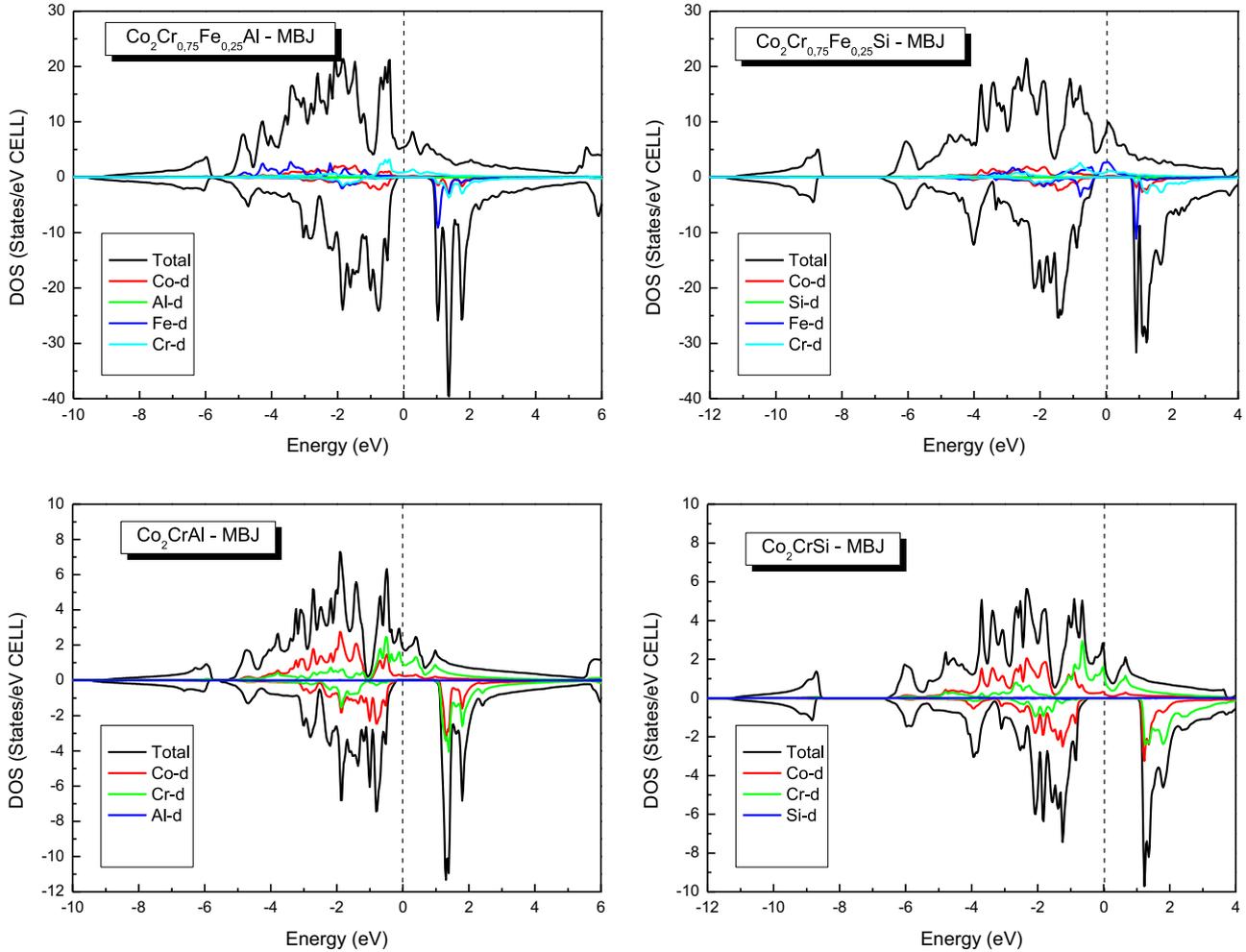


Fig. 1. (continued)

bulk modulus of the constitute ternary compounds.

### 3.2. Magnetic properties and Curie temperature

The calculated magnetic moments and the Curie temperature  $T_c$  of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Al}, \text{Si}$ ) full Heusler alloys of our calculations (GGA and MBJ) are summarized in Tables 2 and 3. The total spin magnetic moment as well as the Curie temperature of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  is less than that of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$ . For both compounds the partial calculated magnetic moments originate mainly from the Fe ion, a considerable participation of Co and Cr is observed with a marginal contribution from Al and Si sites. The calculated spin moments of Cr and Co increase with increasing of Fe concentration, whereas the Fe moment slightly decreases. Hence there is an energy shift of the partial densities. The calculated Al and Si spin moments are negative which leads to an antiferromagnetic order of the Al and Si moments. Al and Si atoms have a small spin moment parallel to the Co atom occupying the X sites in the lattice. Most Heusler alloys are known by this behavior. Our calculated parameters are cited for the pure compounds and compared with other works. The Curie temperatures  $T_c$  were estimated according to the model presented in Ref. [11] using the linear relation  $T_c = 23 + 181m_{\text{tot}}$  where  $m_{\text{tot}}$  is the total magnetic moment per unit cell. The results are displayed in Table 3.  $T_c$  decrease with

decreasing Fe concentration from  $\approx 927$  up to  $\approx 566$  for the  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  alloy and from  $\approx 1079$  up to  $\approx 747$  for the  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloy using the mBJ approximation. This can be explained by the decrease of the number of valence electron. It is noticeable that our mBJ results for  $T_c$  are closer to the experimental data than those obtained by GGA. This can be clearly seen for the  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  compound which till now has the highest experimental Curie temperature for the Heusler compounds (1100 K).

### 3.3. Electronic properties

The computed band structures using GGA, EVGGA and mBJ schemes indicate an indirect band gap  $\Gamma$ -X for the full stoichiometric  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  and  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  full Heusler compounds while for the non-stoichiometric  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) alloys it shows a  $\Gamma$ - $\Gamma$  direct band gap. As an intrinsic feature of DFT,GGA underestimates the experimental energy band gap. Taking this shortcoming into account Engel and Vosko constructed a new functional of the GGA type [22]. Recently, another suitable solution for this problem was proposed by Becke and Johnson and its modified version mBJ [23]. The mBJ can be applied to very large systems. The calculated band gap energy of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Al}, \text{Si}$ ) full Heusler alloys are summarized in Table 4. The band gap bowing of an alloy  $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}$  is described in terms of

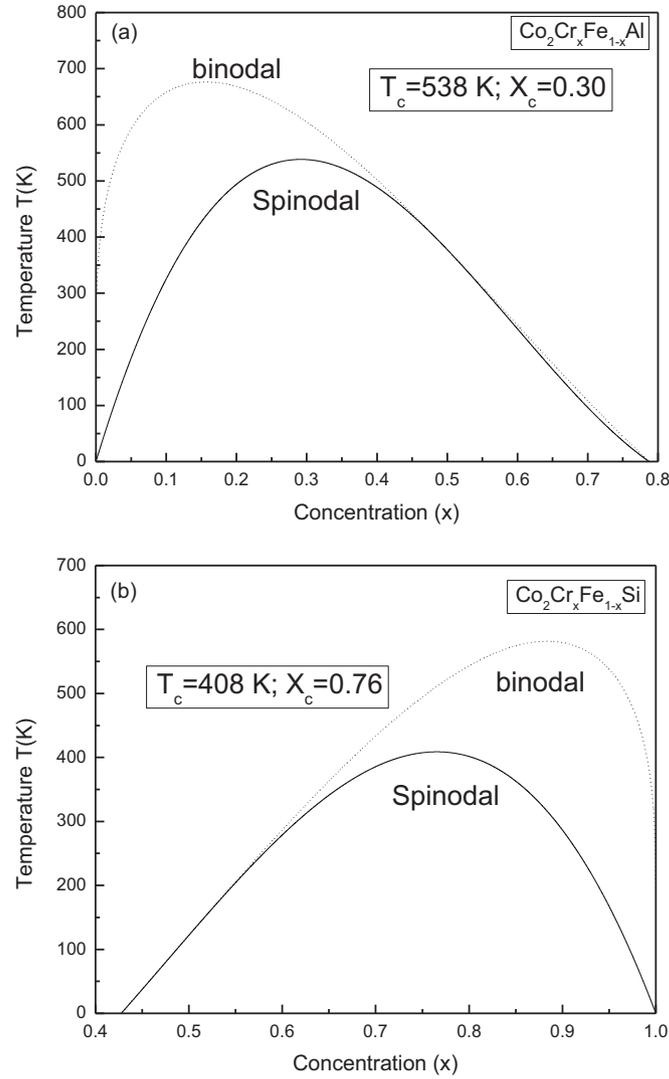


Fig. 2. Phase diagram as function of concentration for (a)  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and (b)  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloys. Dotted curve: binodal, solid curve: spinodal.

the pure compound energy gap  $E_{AB}$  and  $E_{AC}$  by the formula:

$$E_g = xE_{AB} + (1-x)E_{AC} - x(1-x)b, \quad (1)$$

where  $b$  is known as gap bowing parameter. The values of  $b$  obtained by a quadratic fit are 4.0 and 3.8 eV for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  respectively.

The total and partial DOS plots are shown in Fig. 1 for varying the iron content  $x$ . The upper part of each panel displays the majority spin DOS and the lower one the minority spin DOS. From the DOS plots the peaks are mainly due to d electrons of Co atoms. The gap increases when Al is replaced by Si. The majority's DOS intersects  $E_F$  showing a metallic nature. The minority DOS seems to be less affected by the Fe doping than the majority DOS.

### 3.4. Thermodynamic properties

In this section we present a rigorous theoretical study of the thermodynamic properties of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{Si}$ ) full Heusler alloys. The calculation of Gibbs free energy of mixing  $\Delta G_m(x, T)$  allows us to find the  $T-x$  phase diagram and obtain the critical

temperature,  $T_c$ , for miscibility [33]. The mixing enthalpy  $\Delta H_m$  can be obtained as [34]:

$$\Delta H_m = E_{AB_xC_{1-x}} - xE_{AB} - (1-x)E_{AC} \quad (2)$$

where  $E_{AB_xC_{1-x}}$ ,  $E_{AB}$  and  $E_{AC}$  are the respective energies of  $AB_xC_{1-x}$  alloy, and the binary compounds  $AB$  and  $AC$ . The expression of interaction parameter given by

$\Omega = \Delta H_m / x(1-x)$  can be calculated for each  $x$ . The best linear fit of  $\Omega$  gives

$$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al} \Rightarrow \Omega \text{ (kcal/mole)} = -5.22x + 4.11, \quad (3)$$

$$\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si} \Rightarrow \Omega \text{ (kcal/mole)} = 6.69x - 2.80, \quad (4)$$

The  $x$ -dependent parameter leads to a slight deviation toward left or right. We have used the  $x$ -dependent values of  $\Omega$  to calculate  $\Delta G_m$ . From the resulting free energy of mixing,

$$\Delta G_m = \Delta H_m - RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (5)$$

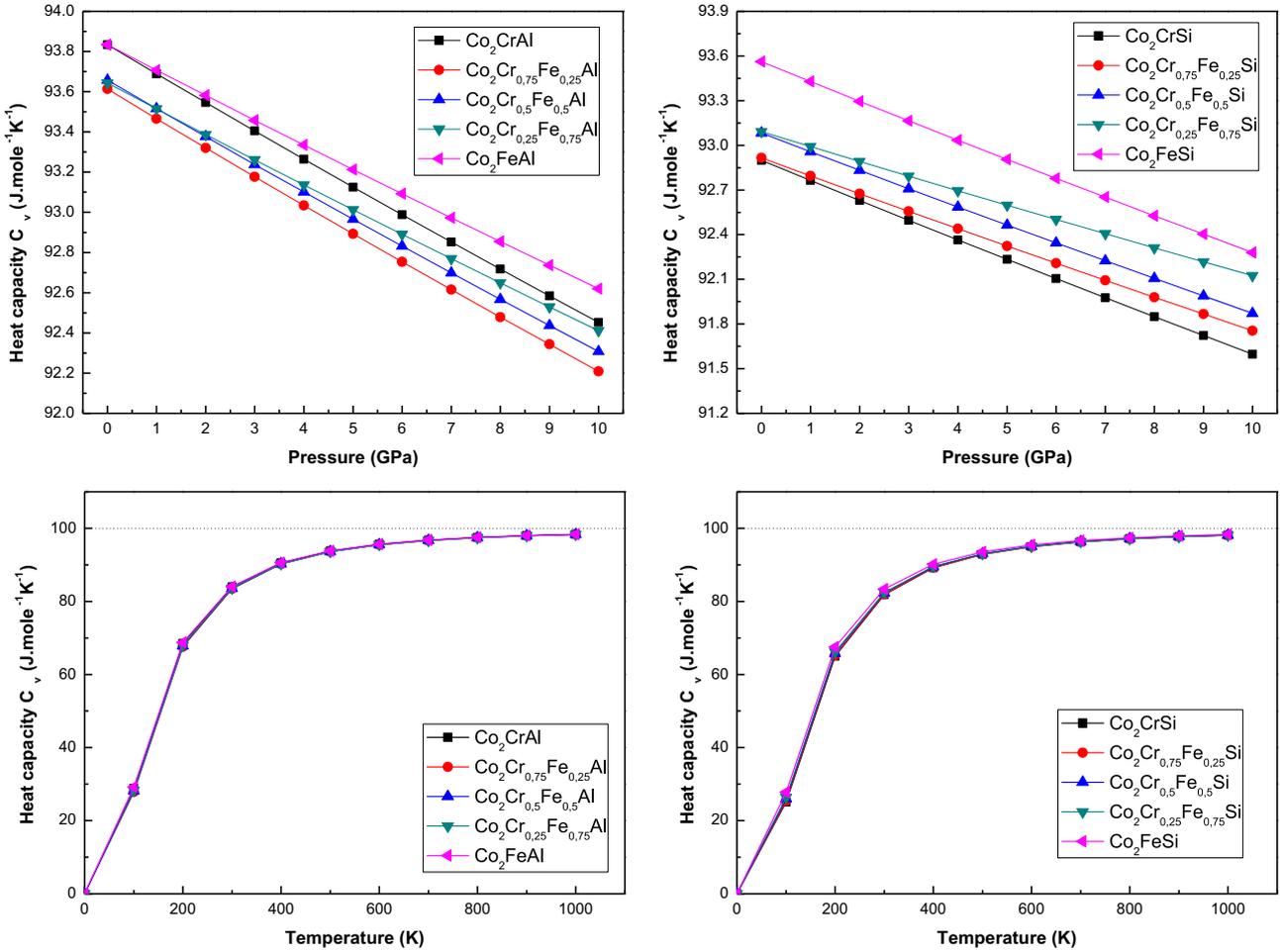


Fig. 3. The heat capacity  $C_v$  as function of concentration  $x$  for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloys for various temperatures and pressures.

where  $R$  is the gas constant and  $T$  is the absolute temperature, we calculate the temperature-composition phase diagram which shows the stable, metastable, and unstable mixing regions of the alloy.

Fig. 2 shows the phase diagrams for both alloys. We observed a critical temperature  $T_c$  equal to 538 K at the critical composition  $x_c$  equal to 0.3 for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  alloys and a critical temperature  $T_c$  equal to 408 K at the critical composition  $x_c$  equal to 0.76 for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloys.

We used the quasi-harmonic Debye model to investigate some thermal properties. Using this model one can calculate the thermodynamic properties at different temperatures and pressures. The thermal properties are determined in the temperature range from 0 to 1000 K and the pressure range from 0 to 10 GPa.

The isochoric ( $C_v$ ) heat capacities of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloys are displayed in Fig. 3. At high temperature  $C_v$  tends to the Dulong–Petit limit while at low temperatures it is proportional to  $T^3$ . The calculated Debye temperature  $\theta$  for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloys with respect to the concentration  $x$  and the temperature  $T$  are presented in Fig. 4. The Debye temperature decrease as well as the temperature increase.

#### 4. Conclusions

We have applied the FP-LAPW method to study the structural, electronic, magnetic and thermal properties of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Al}, \text{Si}$ ) full Heusler alloys. The lattice parameters of this compounds have been determined. The half-metallic properties in  $\text{Co}_2\text{XY}$  full Heusler compounds are dominated by the presence of the Y atoms. Our results show half-metallic ferromagnets behavior as nearly all  $\text{Co}_2\text{XY}$  compounds. The calculated band structures of the  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  and  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  stoichiometric full Heusler compounds using three different DFT schemes indicate an indirect band gap ( $\Gamma$ -X), whereas for the non-stoichiometric  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) compounds it shows a direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) band gap. A nonlinear behavior of the band gap dependence on  $x$  has been observed with a bowing gap equal to 4.0 and 3.8 eV for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$ , respectively.  $\Delta H_m$  is calculated for the whole composition range and the  $T$ - $x$  phase diagram is obtained. The quasi-harmonic Debye model is applied to calculate the thermal properties.

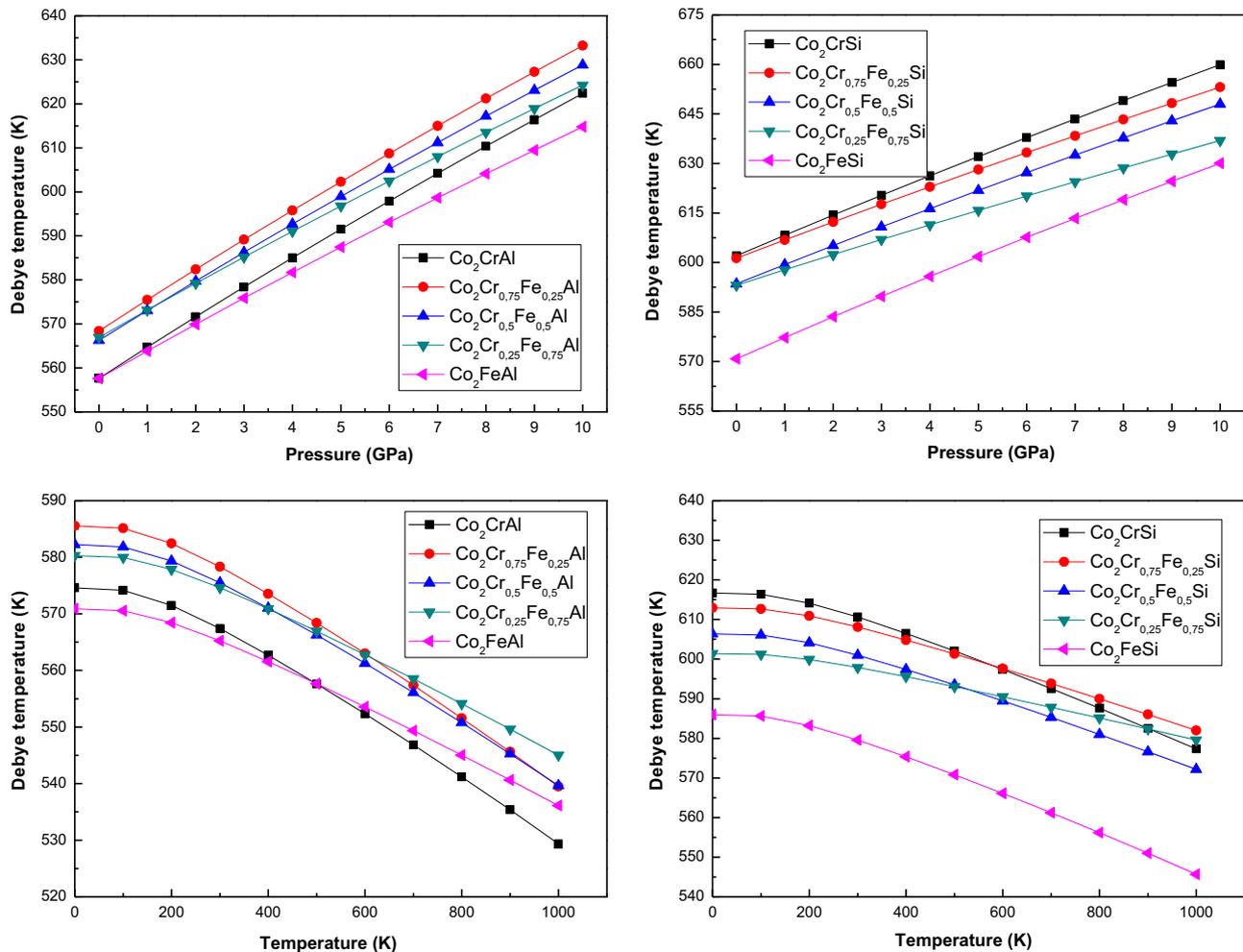


Fig. 4. The Debye temperature  $\theta$  as function of concentration for  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  alloys at various temperatures and pressures.

## Acknowledgments

This work is supported by the Algerian University research project (CNEPRU) under No. D05620140014.

## References

- [1] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [2] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 094421.
- [3] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429.
- [4] P.J. Brown, K.U. Neumann, P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 1827.
- [5] R.Y. Umetsu, A. Okubo, X. Xu, R. Kainuma, *J. Alloys Compd.* 588 (2014) 153.
- [6] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 1507.
- [7] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Muhling, P. Gutlich, V. Beaumont, F. Machado, G.H. Fecher, *J. Solid State Chem.* 176 (2003) 646.
- [8] X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 113901.
- [9] H.C. Kandpal, C. Felser, G.H. Fecher, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 1626.
- [10] S.H. Aly, R.M. Shabara, *J. Magn. Magn. Mater.* 360 (2014) 143.
- [11] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, J. Morais, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 184434.
- [12] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, J. Morais, H.-J. Lin, H.-J. Elmers, G. Schonhense, C. Felser, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 7237.
- [13] S. Wurmehl, M.C. Martins Alves, J. Morais, V. Ksenofontov, S.R. Teixeira, G. Machado, G.H. Fecher, C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 1524.
- [14] S.V. Karthik, A. Rajanikanth, T.M. Nakatani, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 043903.
- [15] D.D. Koelling, B.N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10 (1977) 3107.
- [16] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [17] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [19] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, 2011.
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [22] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [23] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [24] (a) Y. Xiao-Li, W. Dong-Qing, C. Yan, J. Guang-Fu, Z. Qing-Ming, G. Zi-Zheng, *Comput. Mater. Sci.* 58 (2012) 125;
- (b) S. Amari, R. Mebsout, S. Mécabih, B. Abbar, B. Bouhaf, *Intermetallics* 44 (2014) 2630;
- (c) X. Guo-Liang, C. Jing-Dong, C. Dong, M. Jian-Zhong, Y. Ben-Hai, S. De-Heng, *Chin. Phys. B* 18 (2009) 744;
- (d) T. Djaafria, A. Djaafria, A. Eliasa, G. Murtaza, R. Khenata, R. Ahmed, S. Bin Omran, D. Rached, *Chin. Phys. B* 23 (2014) 087103.
- [25] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [26] F.D. Murnaghan, *Proc Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [27] S. Ram, M.R. Chauhan, K. Agarwal, V. Kanchana, *Philos. Mag. Lett.* 91 (2011) 545.
- [28] B. Abu Alhaj, B. Hamadn, J. Khalifeh, R. Shaltaf, *J. Magn. Magn. Mater.* 336 (2013) 37.
- [29] X. Zhu, Y. Wang, L. Wang, Y. Dai, C. Luo, *J. Phys. Chem. Solids* 75 (2014) 391.
- [30] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 094422.
- [31] M. Yin, S. Chen, P. Nash, *J. Alloys Compd.* 577 (2013) 49.
- [32] A.B. Garg, V. Vijayakumar, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 083523.
- [33] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, John Wiley & Sons, New York, 1961.
- [34] M. Ferhat, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 75213.
- [35] B. Balke, S. Wurmehl, G.H. Fecher, C. Felser, J. Kübler, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 014102.
- [36] J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, *Physical Review B* 76 (2007) 024414.
- [37] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [38] B. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard, G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 97.
- [39] J.P. Dismukes, L. Ekstrom, R.J. Poff, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3021.
- [40] F. El Haj Hassan, H. Akdarzadeh, *Mater. Sci. Eng. B* 121 (2005) 170.

## **Abstract**

Density functional theory (DFT) based on the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method is used to investigate the structural, electronic, magnetic and thermal properties of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{Si}$ ) full Heusler alloys, with  $\text{L2}_1$  structure. The structural properties are investigated by the generalized gradient approximations (GGA) minimizing the total energy. For band structure calculations and spin magnetic moments, GGA, the Engel–Vosko generalized gradient approximation (EV-GGA) and modified Becke–Johnson (mBJ) schemes are used. Results of density of states (DOS) and band structures show that these alloys are half-metallic ferromagnets (HMFS). A regular-solution model has been used to investigate the thermodynamic stability of the compounds  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{Si}$ ) that indicates a phase miscibility gap. The thermal effects using the quasi-harmonic Debye model are investigated within the lattice vibrations. The temperature and pressure effects on the heat capacities, Debye temperatures and entropy are determined from the non-equilibrium Gibbs functions.

**Key words:** DFT, Hal-Metals, Heusler Alloys, Magnetic material, Spintronics.

## **Résumé**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées en potentiel total (FP-LAPW) est utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des alliages Heusler complets  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{Si}$ ) sous la structure  $\text{L2}_1$ . Les propriétés structurales sont étudiées par l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour la minimisation de l'énergie totale. Pour les calculs de la structure de bande et les moments magnétiques de spin, la GGA, l'approximation de gradient généralisé d'Engel-Vosko (EVGGA) et l'approximation modifiés Becke-Johnson (mBJ) sont utilisés. Les résultats de la densité des états (DOS) et des structures de bande montrent que ces alliages sont des ferromagnétiques demi-métalliques (HMFS). Un modèle de solution régulière a été utilisé pour étudier la stabilité thermodynamique des composés  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  qui indique un écart de miscibilité de phase. Les effets thermiques sont étudiés en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye. Les effets de température et de pression sur les capacités thermiques, les températures de Debye et l'entropie sont déterminés à partir des fonctions de Gibbs.

**Mots Clés:** DFT, Demi-Métaux, Alliage de Heusler, Matériaux Magnétiques, Spintronique.

ملخص

لأجل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية والحرارية لسبائك هوسلر (Heusler) ذات الصيغة الكيميائية  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Z}$  (Z= Al, Si) في الطور  $L2_1$  استعملنا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا في إطار نظرية دالية الكثافة. من أجل الخصائص البنيوية استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لمعالجة كمون تبادل-ارتباط. من أجل الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية، استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) ، تقريب التدرج المعمم لانجيل-فوسكو (EV-GGA) و التقريب المعدل لبك-جونسون (mBJ). نتائج كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) و عصابات الطاقة (Band) تبين ان هذه المركبات أنصاف معادن فيرومغناطيسية (HMF). وقد تم استخدام نموذج حل منتظم للتحقيق في الاستقرار الديناميكي الحراري لهذه المركبات و الذي يشير إلى فجوة في اختلاط الاطوار. تمت دراسة الآثار الحرارية باستخدام نموذج ديبياي شبه التوافقي داخل الاهتزازات البنيوية. أثار درجة الحرارة والضغط على السعة الحرارية ، درجات الحرارة ديبياي والانتروبي تم تحديدها ابتداء من دالة عدم التوازن لجيبس.

الكلمات المفتاحية: DFT, Spintronique, أنصاف المعادن, سبائك هوسلر, مواد مغناطيسية, DFT