

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Centre Universitaire de Tissemsilt
Institut des Sciences et Technologies
Département des Sciences de la Matière



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

Master en Physique

Spécialité : Physique de Nanostructure

Par

Mustapha KASDI

Thème

*Prédiction des propriétés structurales et électronique de la
famille Heusler a base de Fe*

Soutenu le / /2020 devant le jury composé de :

President: **Mr. Moukhtari Mohamed** MCA. Centre universitaire de Tissemsilt

Encadreur : **Mr. DAHMANE Fathallah** MCA. Centre universitaire de Tissemsilt

Examineur: **Mr. BOUMIA Lakhdar** MCA. Centre universitaire de Tissemsilt

Année universitaire 2019-2020

Résumé

Dans ce travail, les propriétés structurales et électroniques des composés de Fe_2CoX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$) Heusler ont été calculées à l'aide de la méthode d'onde plane augmentée linéarisée (LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation généralisée du gradient (GGA) implanté dans le code Wien2K. On trouve que la structure de type Hg_2CuTi est énergétiquement plus favorable que la structure de type Cu_2MnAl pour les deux composés Fe_2CoSi et Fe_2CoGe . Le calcul montre également que les deux matériaux sont des métaux.

Mots clés : LAPW, DFT, GGA, les propriétés structurales, les propriétés électroniques, Fe_2CoX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$), Heusler.

Summary

In this work, the structural and electronic properties of Fe_2CoX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$) Heusler compounds were calculated using the linearized augmented plane wave (LAPW) method based on the functional theory (DFT) in the generalized approximation gradient (GGA) in the Wien2K code. The Hg_2CuTi type structure is found to be energetically more favorable than Cu_2MnAl type structure for both Fe_2CoSi and Fe_2CoGe compounds. The calculation also shows that both materials are metals.

Key words: LAPW, DFT, GGA, structural properties, electronic properties, Fe_2CoX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$), Heusler

ملخص

في هذه العمل، تم حساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية لمركبات Fe_2CoX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$)، باستخدام طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة (LAPW) استنادًا إلى النظرية الوظيفية لكثافة اللف في التقريب المعمم لتدرج (GGA) في كود Wien2K. تم العثور على بنية نوع Hg_2CuTi لتكون أكثر ملاءمة من الناحية الطاقوية من البنية من نوع Cu_2MnAl في كلا المركبين Fe_2CoSi و Fe_2CoGe . يوضح الحساب أيضًا أن كلا المادتين عبارة عن معادن.

الكلمات مفتاحية: GGA، LAPW، الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، Fe_2CoX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$)، Heusler

REMERCIEMENT

D'abord et avant tout, des louanges et des remerciements à ALLAH, le Tout-Puissant, pour ses douches de bénédictions tout au long de mon travail de recherche qui a été mené à bien.

Je tiens à exprimer ma profonde et sincère gratitude à mon superviseur, le Dr F. Dahmane, pour m'avoir donné l'opportunité de faire des recherches et de m'avoir fourni des conseils précieux tout au long de ce travail. Son dynamisme, sa vision, sa sincérité et sa motivation m'ont profondément inspiré. Il m'a appris la méthodologie pour mener à bien un travail scientifique et le présenter aussi clairement que possible, en indiquant fortement ses valeurs et son importance, pour être un chercheur indépendant performant dans le futur. Ce fut un grand privilège et un honneur de travailler et d'étudier sous sa direction.

Mes remerciements vont à tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer notre projet et surtout, à l'avance, pour leurs précieux critiques scientifiques et notes qui amélioreront sûrement le présent manuscrit.

Je remercie tous les enseignants qui m'ont enseigné et éduqué tout au long de ma carrière scolaire.

Je voudrais remercier du fond du cœur tous les membres de ma famille pour leur amour, leurs prières et leur soutien émotionnel.

Un merci spécial à tous mes amis en particulier, Hamid et Lakhdar.

Enfin, mes remerciements vont à toutes les personnes qui m'ont soutenu, directement ou indirectement, pour mener à bien ce projet de master simple et innovant. J'espère que ce sera mon point de départ vers le plaisir de faire de la recherche, considérée comme le facteur clé du développement de toute société.

Mustapha KASDI

List des figures

Fig.I.1. Le nombre des matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	15
Fig.I.2 Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.....	18
Fig.I.3 Structure cristalline des alliages half-Heusler XYZ.....	19
Fig. I.4 Structure cristalline des alliages full-Heusler X_2YZ	20
Fig.I.5 Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages (a) Semi-Heusler et (b) Full Heusler.....	21
Fig. I.6 Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler, comparés à ces principaux semi-conducteur III-V.....	22
Fig. I.7 Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif (TMR).....	24
Fig. II.1 Variation de l'énergie totale du Fe_2CoGe en fonction du volume.....	32
Fig. II.2 Variation de l'énergie totale du Fe_2CoSi en fonction du volume.....	34
Fig. II.3 Structures de bandes (spin up) de l'alliage Fe_2CoGe (direct).....	37
Fig. II.4 4 Structures de bandes (spin down) de l'alliage Fe_2CoGe (direct).....	38
Fig. II.5 Structures de bandes (spin up) de l'alliage Fe_2CoGe (inverse).....	39
Fig. II. 6 Structures de bandes (spin down) de l'alliage Fe_2CoGe (inverse).....	40
Fig. II.7 Structures de bandes (spin up) de l'alliage Fe_2CoSi (Direct).....	41
Fig.II.8 Structures de bandes (spin down) de l'alliage Fe_2CoSi (Direct).....	42
Fig. II.9 Structures de bandes (spin up) de l'alliage Fe_2CoSi (inverse).....	43
Fig. II.10 Structures de bandes (spin down) de l'alliage Fe_2CoSi (inverse).....	44
Fig. II.11 Les densités d'états totales et partielles de l'alliage Fe_2CoGe (Direct).....	45
Fig. II.12 Les densités d'états totales et partielles de l'alliage Fe_2CoGe (Inverse).....	46
Fig. II.13 Les densités d'états totales et partielles de l'alliage Fe_2CoSi (Direct).....	47
Fig. II.14 Les densités d'états totales et partielles de l'alliage Fe_2CoSi (Inverse).....	48

List des tableaux

Tableau II.1 Les propriétés structurales de composé, Fe_2CoGe	33
Tableau II.2 Les propriétés structurales de composé, Fe_2CoSi	35

Sommaire

Résumé	II
Remerciement	V
List des figures	VI
List des Tableaux	VII
Sommaire	VIII
Introduction général	10
Références	11

Chapitre I : les alliages Heusler

I.1. Introduction	13
I.2 Alliages Heusler	13
I.2.1 Alliages full-Heusler	15
I.2.1 Alliages semi-Heusler	16
I.2.3 Alliages inverse Heusler	16
I.2.4 Alliages Heusler quaternaires	17
I.3 Structure cristalline	17
I.3.1 S Structure cristalline Alliages semi-Heusler	18
I.3.2 Structure cristalline Alliages full-Heusler	19
I.4. La température de Curie	20
I.5 Paramètre de maille	21
I.6 Les applications	22
I.7 Conclusion	25
Références	26

Chapitre II : Résultats et discision

II.1 Introduction	30
-------------------	----

II.2 détails de calculs	30
II.2.1 Les propriétés structurales	30
II.2.1.1 Fe ₂ CoGe	30
II.2.1.2 Fe ₂ CoSi	33
II.2.2 Les propriétés électronique	35
II.2.2.1 Structure de band électronique et densité d'état totales	35
II.2.2.1.1 Structure de band	35
II.2.2.1.2 densité d'état totales	45
Références	49
Conclusion général	50

Introduction général

La technologie produite par les scientifiques rend notre vie beaucoup plus confortable et plus facile. La science des matériaux est l'un des domaines les plus importants qui nous aident à comprendre le matériau à la plus petite échelle. Le scientifique savait que si nous combinons des matériaux, nous obtenons de nouvelles propriétés. Cela donne naissance à une nouvelle science qui est l'ingénierie des matériaux. Cette science est une partie importante de la physique et de la chimie des matériaux. L'objectif de la science des matériaux est de déterminer les relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que l'ingénierie des matériaux se concentre sur le développement et le développement des matériaux. L'un des matériaux combinés est les alliages Heusler qui est l'un des meilleurs matériaux dans le stockage d'informations, et il a plus d'applications dans le domaine spintronique.

Les Heusler peuvent posséder de multiples propriétés et offrir ainsi de grands avantages aux applications notamment dans les jonction tunnel magnétique (MTJ). Les propriétés souhaitées peuvent être obtenues en " taillant sur mesure " les alliages Heusler. Ceci explique pourquoi les alliages Heusler ont été largement étudiés ces dernières décennies.

Ce mémoire portera sur le calcul de la propriété structural et électronique des deux systèmes d'alliages d'Heusler Fe_2CoGe et Fe_2CoSi , composés de formule chimique X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition (Fe, Co) et Z un élément semi-conducteur (Ge, Si). En utilisant le code wien2k basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons divisé notre travail en deux chapitres.

- Dans la première partie, nous avons parlé des propriétés générales de tous les types d'alliages heusler.
- Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié nos matériaux en utilisant le code wien2k [1] qui nous permet de déterminer les propriétés structurales et électroniques des matériaux.

Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Références

[1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Vienna, Austria, 2001.

Chapitre I

Les alliages Heusler

1.1. Introduction

En 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, sans avoir aucun élément ferromagnétique comme Fe, Co, Ni et Gd. Ainsi, ce composé connu comme alliage Heusler a été démontré pour former l'antiphase thermique limitée, qui peut être utilisé pour les matériaux à mémoire et réfrigération magnétique. Les alliages Heusler ont ensuite attiré plus d'attention de la communauté spintronique depuis la première prédiction de la demi-métallicité sur un semi-Heusler NiMnSb par Groot et al en 1983. Les alliages Heusler sont donc connus pour être l'un des meilleurs ferromagnétiques demi-métalliques dans le but d'atteindre 100% de spin polarisation à température ambiante en raison de leur haute température de curie et de grands moments magnétiques intrinsèques. Afin de mettre en œuvre les alliages Heusler en « spintronique », la demi-métallicité doit être maintenue sous sa forme de film mince. Cela nécessite de surmonter les défis majeurs tels que la formation de la phase entièrement ordonnée et le désordre atomique sur les surfaces [1].

1.2. Alliages Heusler

L'histoire de l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétique [2,3]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux semi-conductrices ou métalliques ternaires avec un mélange 1 : 1 : 1 (également connu sous nom "SemiHeusler") ou d'un mélange 2 : 1 : 1 stœchiométrie connu sous le nom du " Full-Heusler". Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [4]. Par exemple, les alliages de Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi- conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composées et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leur composition chimique. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques sont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [5]. Sur la base des calculs de leurs structures de bandes une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [6,7]. La grande classe de

composés magnétiques X_2YZ montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnels, tels que magnéto-optiques [8], magnétocalorique [9] et les caractéristiques magnéto-structurale [10]. L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin, ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure. Les composés Heusler demi métallique à base de CO_2 ont un grand intérêt en raison de leurs températures Curie élevés [11] et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [12]. Les composés de Heusler ont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique est plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé Heusler ternaire a une formule générale X_2YZ , dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par un élément de terre rare ou d'un métal alcalinoterreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité.

Les combinaisons possibles des éléments pouvant former ces matériaux peuvent être regroupées dans la figure I.1. En effet, un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison de différents éléments selon le schéma de couleurs.

X₂YZ Heusler compounds

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

Fig. I. 1. Le nombre des matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs [13].

I.2.1. Alliages Full-Heusler

Full-Heusler de type X₂YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu₂MnAl (L2₁) comme prototype [14]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénètres, deux

sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock Salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl [15].

I.2.2. Alliages semi-Heusler

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [16]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats [17].

I.2.3. Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite X_A ou X_α , où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [18]. Plusieurs Heusler inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [19,20]. Dans tous les cas, la structure X_A est énergétiquement préférée par rapport à la structure $L2_1$ des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est X-Y-X-Z. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur Mn_2CoGa et Mn_2CoSn films ainsi que des échantillons Mn_3Ga dopés au Co [21,22], mais des expériences sur Mn_2NiSb révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [23]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en

combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les 1000°K comme dans le cas de Cr₂CoGa [24]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants demi-métalliques. L'apparence de la demi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement Slater-Pauling du moment total spin-magnétique.

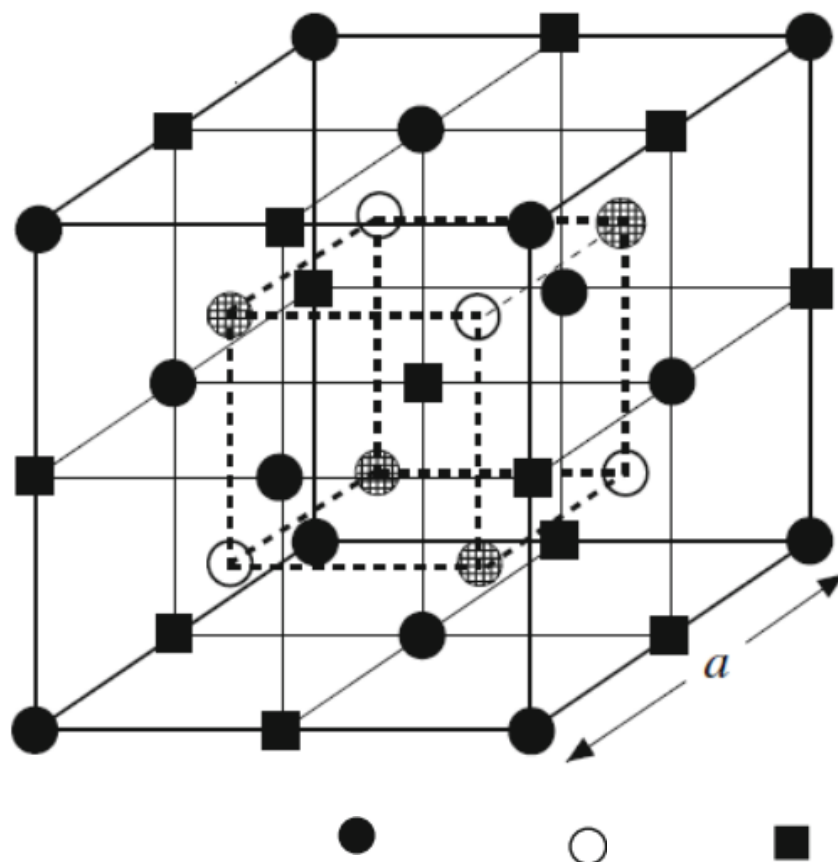
I.2.4. Alliages Heusler quaternaires

Une autre famille de Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb [25] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique (XX')YZ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (CFC) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [26].

I.3. Structure cristalline

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des *Full-Heusler*. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X₂YZ, où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi-conducteur ou Al. La deuxième famille est la famille des *Half-Heusler*. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ.

La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des *Full-Heusler*, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schéma des mailles d'un *Full-Heusler* et d'un *Half-Heusler* sont présentées sur la figure I.2 [27].



Semi-Heusler ($C1_b$) : XYZ	X	Y	Z
Full-Heusler ($L2_1$) : X ₂ YZ	X	Y	X
Heusler quaternaire : (XX') YZ	X	Y	X'
Heusler inverse (XA) : X ₂ YZ	X	X	Y

Fig. I .2 Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1].

I.3.1 Structure cristalline des alliages semi-Heusler

Les alliages semi-Heusler Ce sont des alliages ternaires de stœchiométrie (1, 1, 1) avec la formule XYZ dans la structure $C1_b$ qui est cubique à face centré (cfc) dans le groupe d'espace $F\bar{4}3$ (N°216). La structure $C1_b$ consiste de trois atomes dont l'occupation des sites est la suivant : (0, 0, 0) pour X, et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour Y et Z respectivement. Cette structure peut être vue comme

quatre réseaux cubiques face-centrés s'interpénétrant, avec un des sous réseaux vide. La structure de ce type est illustrée dans la figure (I.3) [28].

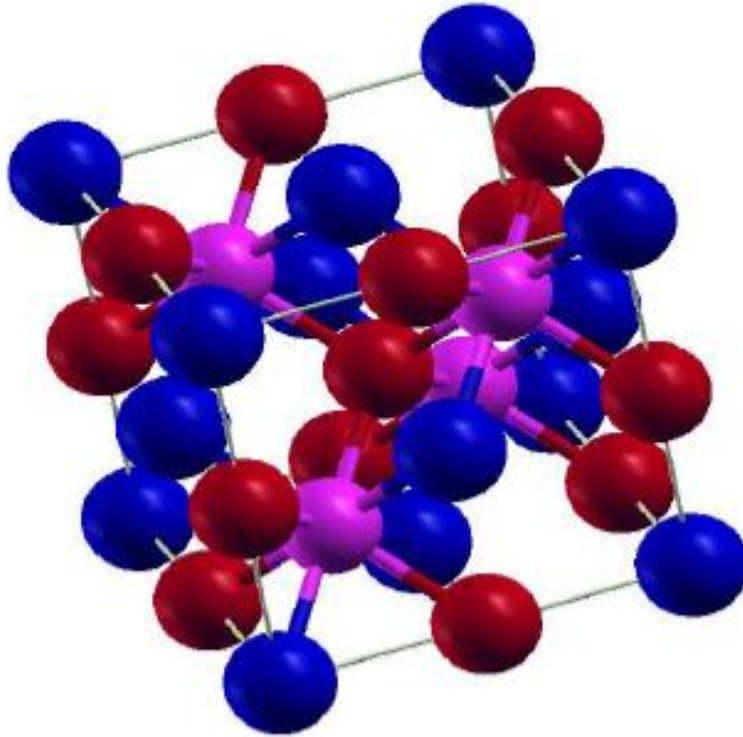


Fig. I .3. Structure cristalline des alliages half-Heusler XYZ.

I.3.2. Structure cristalline Des alliages full-Heusler

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la stœchiométrie (2, 1, 1) avec la forme X_2YZ et la maille conventionnelle cubique dans la structure $L2_1$, où les atomes X et Y sont des métaux de transition, pendant que le Z est un semi-conducteur ou un métal non magnétique dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}$ (N°225). La structure $L2_1$ consiste de quatre atomes dont l'occupation des sites est la suivant : $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour X, et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ pour Y et Z respectivement. La structure de ce type est illustrée dans la figure (I.4) [28].

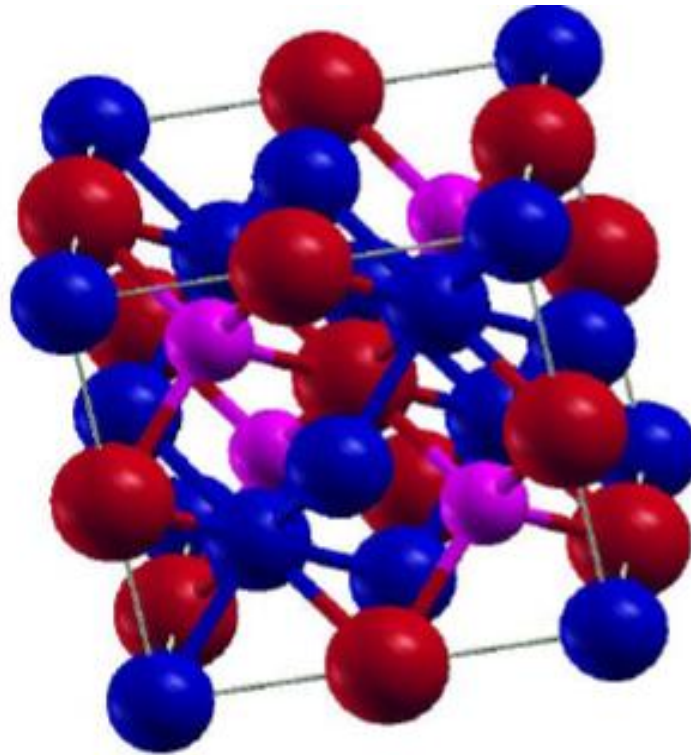


Fig I .4. Structure cristalline des alliages full-Heusler X_2YZ .

I.4. La température de Curie

Un point crucial dans le développement de matériaux demi-métallique magnétique est leur température de Curie T_c . Comparés aux semi-conducteur magnétique dilués (DMS), il est plus courant de trouver des alliages Heusler avec des températures de Curie supérieures à l'ambiante. Toutefois, il reste indispensable de prendre en compte ce facteur lors de développement de nouvelles compositions, il est en effet clair que T_c dépend fortement de la composition. La figure I.5 présente les valeurs de la température de Curie pour une sélection des matériaux avec : (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler. Nous pouvons y distinguer très nettement le Co_2FeAl avec une valeur de T_c proche de 12000 k, plus importante que celles de l'ensemble des autres matériaux représentés.

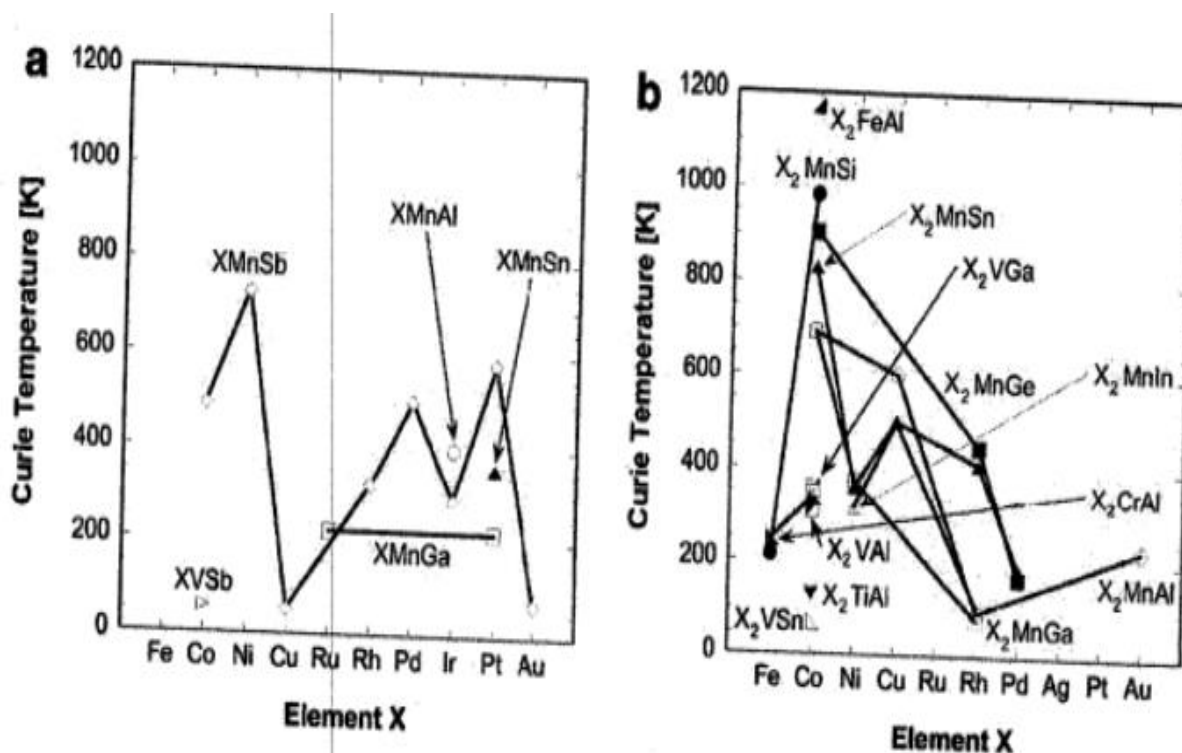


Fig. I.5. Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages (a) Semi-Heusler et (b) Full Heusler [29].

I.5. Le paramètre de maille

Un point aussi très important concerne la question de faire croître un alliage Heusler sur un substrat semi-conducteur sans altérer ses propriétés cristallines. Le meilleur moyen d'y arriver est très certainement d'avoir un accord de maille raisonnable entre les deux matériaux. Il a été démontré que plusieurs semi-conducteur III-V ont des paramètres de maille du même ordre que les alliages Heusler. Ce désaccord de maille très petit permet de réduire au minimum le désordre atomique à l'interface. La figure I.6 présente les valeurs des paramètres de maille pour une sélection de matériaux avec : (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler, comparés à ces principaux semi-conducteur III-V.

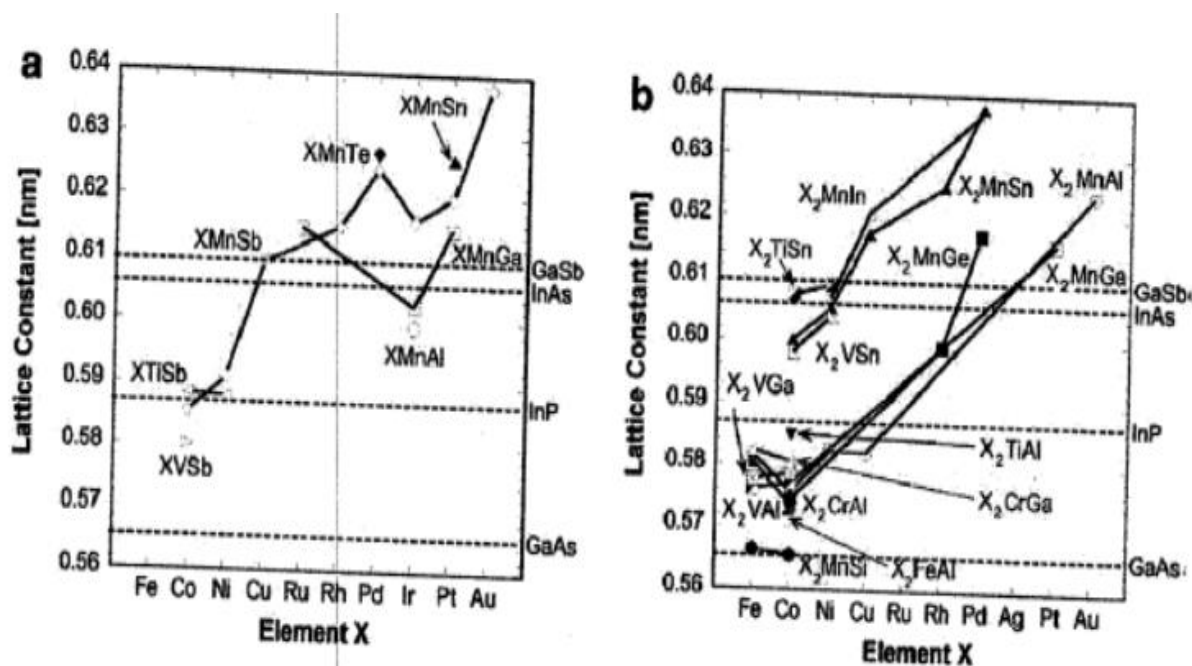


Fig I.6. Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler, comparés à ces principaux semi-conducteur III-V [29].

I.6. Les applications

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [30] et A. Fert [31] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information. Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007. Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vannes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vanne de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement. Les mesures de la résistivité électrique montrent qu'un échange antiferromagnétique conduit à une forte résistance, qui peut être modifiée en appliquant des champs magnétiques externes. La résistivité diminue lorsque la configuration de l'aimantation dans les couches voisines de Fe est changée de l'état antiparallèle à l'état parallèle. Les électrons orientés de spin des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce

qu'ils rencontrent un centre de diffusion. À condition que l'épaisseur de la couche intermédiaire soit inférieure à la longueur de cohérence, l'électron arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine, portant toujours son orientation de spin initiale. Dans le cas des couches ferromagnétiques couplées de Fe, nous avons une forte probabilité pour que l'électron entre dans la couche adjacente, grâce à l'orientation de spin correspondante. Si le couplage d'échange est antiferromagnétique, les électrons sont fortement dispersés à l'interface, résultant en une résistance élevée. Le ratio de magnétorésistance d'une multicouche Fe-Cr-Fe atteint 79% à 4 K et 20% à la température ambiante pour des systèmes avec une couche Cr d'épaisseur 9 Å [31]. D'autre part, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constitué d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. En fait, IBM a introduit ces appareils en 1997 [35]. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current perpendicular-to-plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current-inplane). La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants. Une vanne de spin est constituée de deux couches ferromagnétiques prenant en sandwich une couche de métal non magnétique mince. L'une des couches magnétiques est «épinglée» par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est "libre", c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques. Les vanes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais le développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnétorésistance par un facteur de 10 par rapport aux vanes de spin GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnétorésistance tunnel (TMR) (Figure I.7) [32].

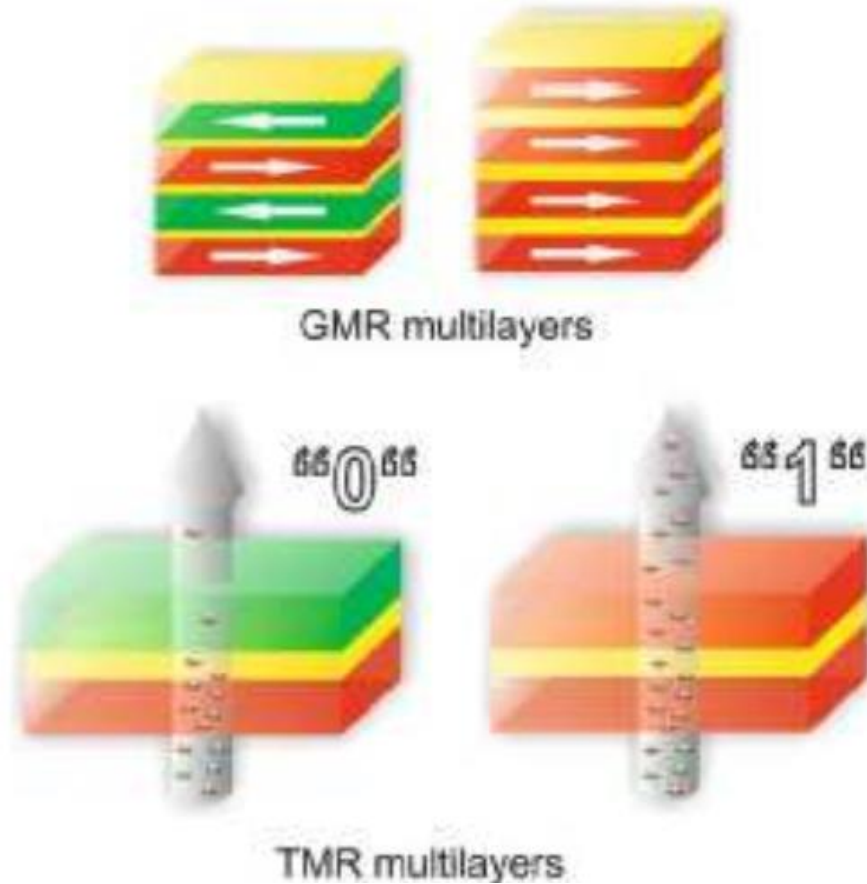


Fig. I .7. Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR) [32].

Fait intéressant, le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est-à-dire un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques demi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques demi-métalliques, tels que les composés Heusler. En particulier, les matériaux Heusler à base de Co_2 ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [33, 34- 35], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [36-37], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [38].

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons parlé de tous les alliages heusler avec leur histoire, leurs propriétés structurelles et nous avons également mentionné certaines de leurs applications. Dans le chapitre suivant, nous étudierons les propriétés structurelles et électroniques du heusler à base de fer.

Références

- [1] C. Felser, A. Hirohata, Heusler Alloys Properties, Growth, Applications, Springer, New York, 2016.
- [2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [3] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [4] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.
- [5] S. Sakurada, N. Shutoh, Appl Phys Lett 86 (2005) 082105.
- [6] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat 9 (2010) 541.
- [7] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, Nat Mat 9 (2010) 546.
- [8] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl Phys Lett 42 (1983)202.
- [9] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat 4 (2005) 450.
- [10] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439 (2006) 957.
- [11] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [12] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [13] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, —Heusler alloy/semiconductor hybrid structures,|| Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., vol. 10, no. 2, pp. 93–107, Apr. 2006.
- [14] J. M. Johnson. J. S Moodera and R H Meservey, Spin-polarized tunneling Magnetolectronics, Elsevier, Boston (2004) 163.
- [15] S. Belghit. Étude des propriétés électronique et magnétiques de l’alliage de Heusler FeCo. Mémoire de Master en physique. Université de Larbi Tébessi-Tépassa, (2016).
- [16] L.Galanakis, P.H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, (2002) 134428-174429.

- [17] H.Zenasni. Étude théorique des propriétés magnétiques, électronique et structurales des alliages de Heusler. Université de Tlemcen. (2013) 6.
- [18] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [19] K. Zdogan, Ü. I. Galanakis, J. Magn. Mater. 321, L34 (2009)
- [20] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Mater. 323, 2945 (2011)
- [21] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. Wójcik, Phys. Rev. B 83, 174448 (2011)
- [22] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 99, 222510 (2012)
- [23] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl. Phys. 42, 095001 (2009)
- [24] I. Galanakis, E. Saüsöoglu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011)
- [25] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009)
- [26] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)
- [27] BENCHAIIB Lamia, Mémoire de Magister en Physique de la Matière et des Semi-conducteur, Université de Tlemcen 2012.
- [28] M. Haouam, Etude des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des alliages Heusler, Université de Guelma, 2019.
- [29] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, Current Opinion in Solid State and Material Science, volume10, 93-107, 2006.
- [30] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Characterization of Fat Fractals in Nonlinear Dynamical Systems, Phys Rev Lett 57 (1986) 2442.
- [31] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff P.Etienne, Phys Rev Lett 61 (1988) 2472.

- [32] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, SPIN-TUNNELING IN FERROMAGNETIC JUNCTIONS, Vol. 29: 381-432 (Volume publication date August 1999).
- [33] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, Large Tunneling Magnetoresistance at Room Temperature Using a Heusler Alloy with the B2 Structure Jpn J Appl Phys Volume 42, (2003) L419
- [34] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, Co₂MnSi Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions Appl Phys Lett 85, vol79, (2004).
- [35] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, Appl Phys Lett 94 (2009) 142504.
- [36] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, Appl Phys Lett 88 (2006) 222504.
- [37] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, Appl Phys Lett 94 (2009) 222501.
- [38] C. Dong, X.Y. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, Appl Phys Lett 86 (2005) 102107

Chapitre II

Résultats et discussion

II. 1. Introduction

Une compréhension approfondie des propriétés mécaniques et électroniques des matériaux nécessite une étude et une connaissance approfondie de l'environnement physique qui est le centre de déplacement des porteurs de charge, c'est-à-dire la connaissance de la manière dont les atomes sont placés et disposés. À l'heure actuelle, la connaissance des propriétés structurales des substances est de la plus haute importance dans les calculs de prévision et de compréhension de leurs diverses propriétés physiques d'un point de vue microscopique.

Nous avons utilisé le code (Wien2K) [1] basé sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) [2], dans son cas non relativiste.

Ce code permet de calculer la structure de la bande électronique, la densité d'état électronique et l'énergie totale du cristal périodique à l'aide du réseau de Bravais et de l'ensemble d'espace correspondant donné. Pour calculer les capacités d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient GGA [3,4].

II. 2. Détails de calculs

II. 2.1. Les propriétés structurales

Parce que nous avons deux matériaux différents (Fe_2CoGe et Fe_2CoSi), et chacun a deux types différents (directs et indirects), nous allons donc parler de leurs propriétés séparément.

II. 2.1.1 Fe_2CoGe

Dans le but de déterminer les constantes structurales telles que le module de compressibilité, sa première dérivée et le paramètre de réseau à l'équilibre, on calcule l'énergie totale pour une seule valeur du paramètre de réseau a . Les paramètres du réseau de l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation de Murnaghan [5] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B} \quad (2.1)$$

Le paramètre du réseau de l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(a)$ et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (2.2)$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (2.3)$$

Où B et B' représentent respectivement le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression d'équilibre, V_0 étant le volume de l'état fondamental.

La figure (II.1) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la substance Fe_2CoGe , où la ligne rouge correspond à la phase directe du matériau (Cu_2MnAl), et la phase inverse (Hg_2CuTi) représentée par la ligne bleue. Nous avons obtenu les paramètres du réseau a, le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' qui sont présentés dans le tableau (II.1) par rapport à d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

À partir de la figure (II.1), nous voyons que la phase inverse est plus stable mécaniquement que la phase directe car elle a l'énergie la plus faible par rapport à l'énergie de la phase directe.

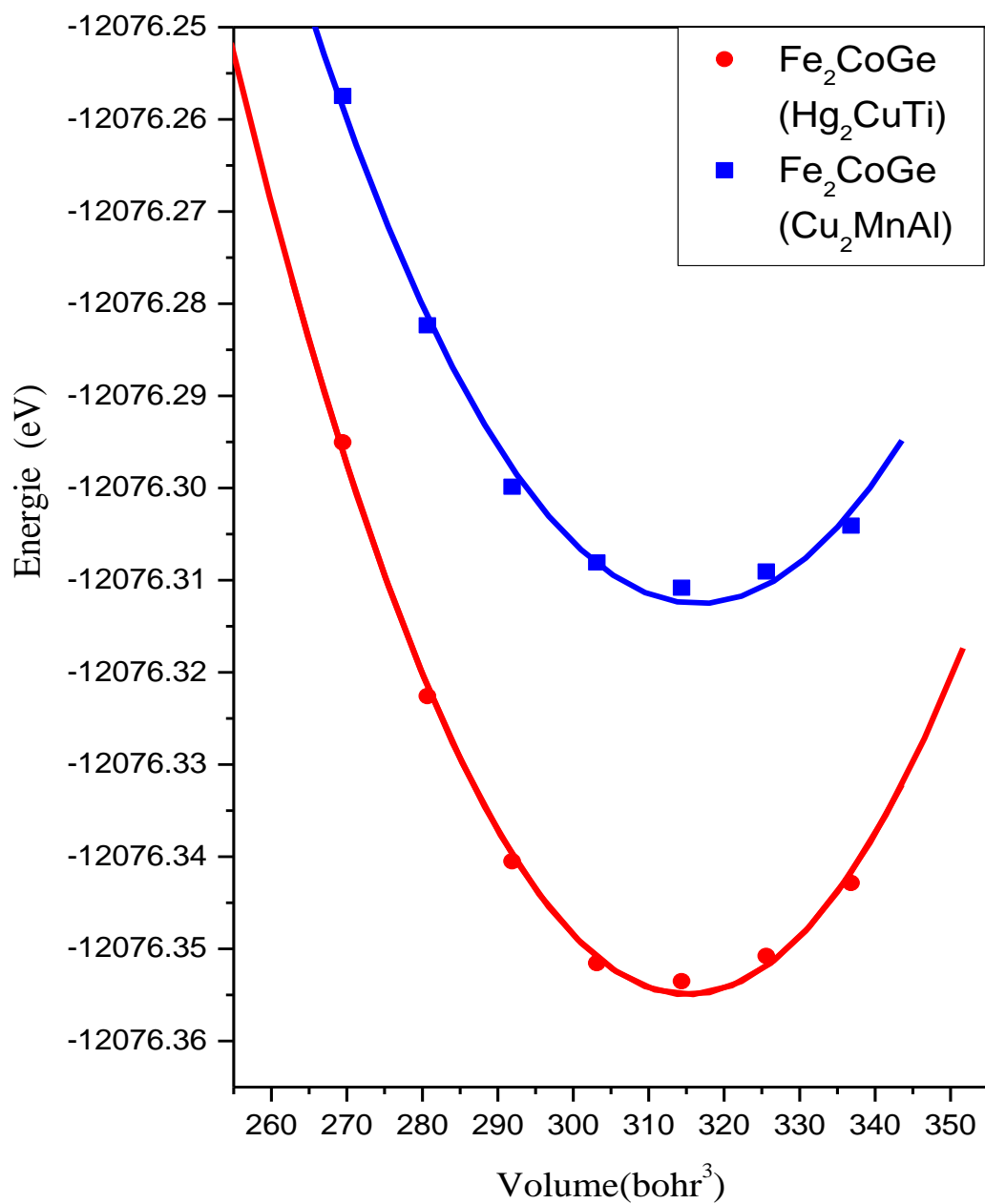


Fig. II. 1 Variation de l'énergie totale du Fe₂CoGe en fonction du volume.

Tableau II.1 Les propriétés structurales de composé, Fe_2CoGe .

Composés	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'
Fe_2CoGe (Hg_2CuTi)			
Théorie	5.7106	220.3224	3.0709
Experimental			
Fe_2CoGe (Cu_2MnAl)			
Théorie	5.7186	165.7286	5.3564
Experimental			

À partir du tableau ci-dessus, nous voyons que le résultat théorique est beaucoup plus proche des résultats expérimentaux.

II. 2.1.2 Fe_2CoSi

En faisant les mêmes étapes que nous avons déjà faites avec le matériau précédent (Fe_2CoGe), nous trouverons et illustrerons les propriétés de ce matériau (Fe_2CoSi) qui sont les paramètres du réseau a , le module de compressibilité B et la première dérivée de la compressibilité module B' dans le tableau II.2. Tandis que la figure II.2 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume, où le courbe bleu représente la phase inverse (Hg_2CuTi) du matériel Fe_2CoSi , et la phase direct (Cu_2MnAl) été représentée par la courbe rouge.

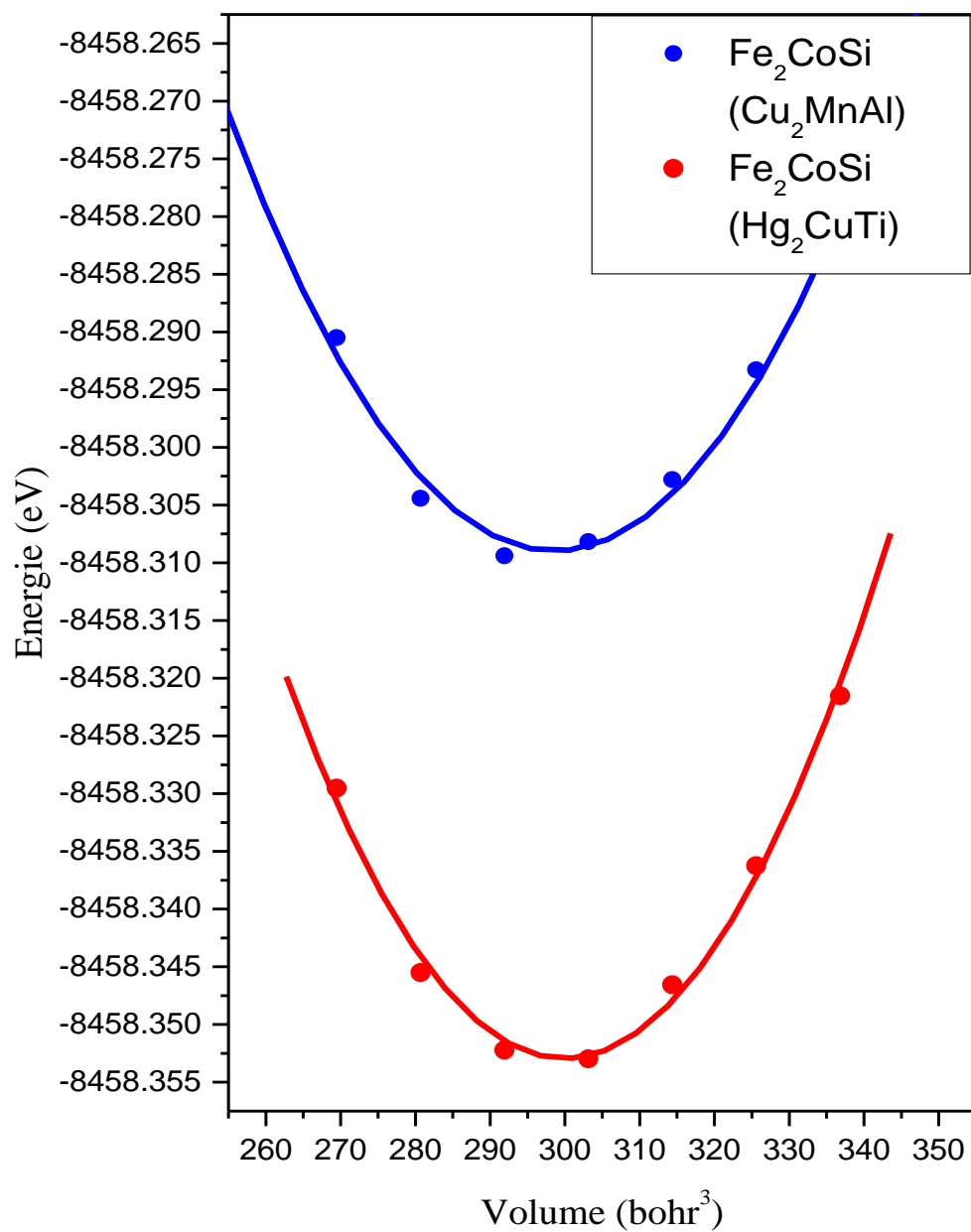


Fig. II. 2 Variation de l'énergie totale du Fe₂CoSi en fonction du volume.

En regardant la figure II.2, nous avons compris que la phase directe du matériau Fe₂CoSi est plus stable que sa phase inverse.

Tableau II.2 Les propriétés structurales de composé, Fe_2CoSi .

Composés	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'
Fe_2CoSi (Hg_2CuTi)			
Théorie	5.6079	222.3137	4.1567
Experimental			
Fe_2CoSi (Cu_2MnAl)			
Théorie	5.5933	196.9722	6.6772
Experimental			

Le résultat théorique ressemble à peu près au résultat expérimental en consultant le tableau ci-dessus

II. 2.2. Les propriétés électroniques

II. 2.2.1 Structure de bande électronique et densité d'état totales et partielles :

II. 2.2.1.1 Structure de bande

La structure de bande permet d'obtenir plusieurs paramètres importants, elle permet de voir le gap et sa nature directe ou indirecte et aussi avoir une idée générale sur d'autres propriétés physiques telle que la masse effective.

Nous avons calculé les structures de bandes des alliages Heusler par la méthode (LAPW) en se basant sur l'approximation du gradient généralisé (GGA).

➤ Fe_2CoGe

Les figures (II.3 et II.4) représentent la structure de bande du matériau Fe_2CoGe à la phase directe dans le cas de spin up et down respectivement. Tandis que les figures (II.5 et II.6) représentent la structure de bande du matériau Fe_2CoGe dans sa phase inverse dans le cas de spin up et down respectivement.

À partir de ces quatre figures de la structure de bandes, nous voyons que le matériau Fe_2CoGe dans les deux phases (directe et inverse) se comporte comme un métal car il y a un chevauchement au niveau de Fermi.

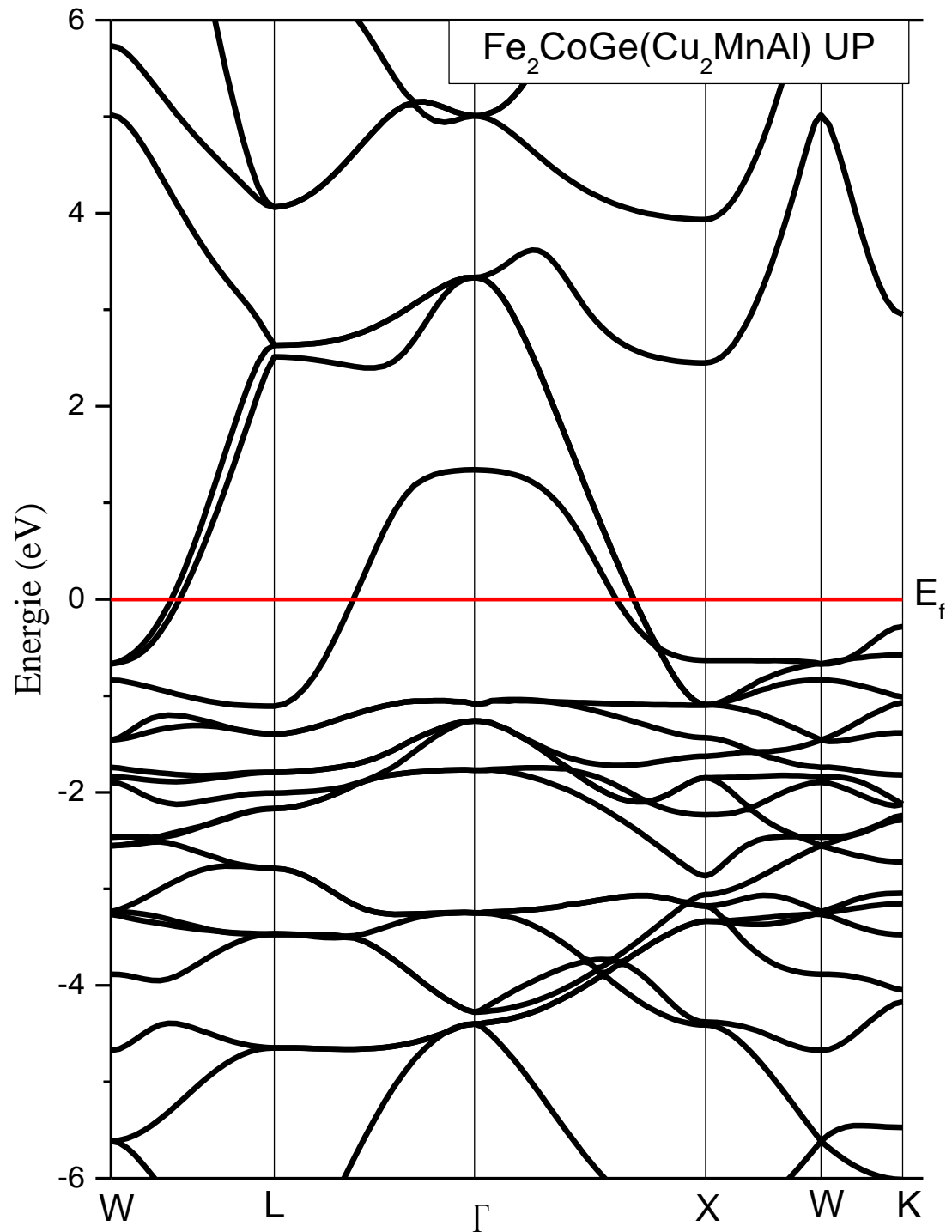


Fig. II.3 Structures de bandes (spin up) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{CoGe}(\text{Cu}_2\text{MnAl})$

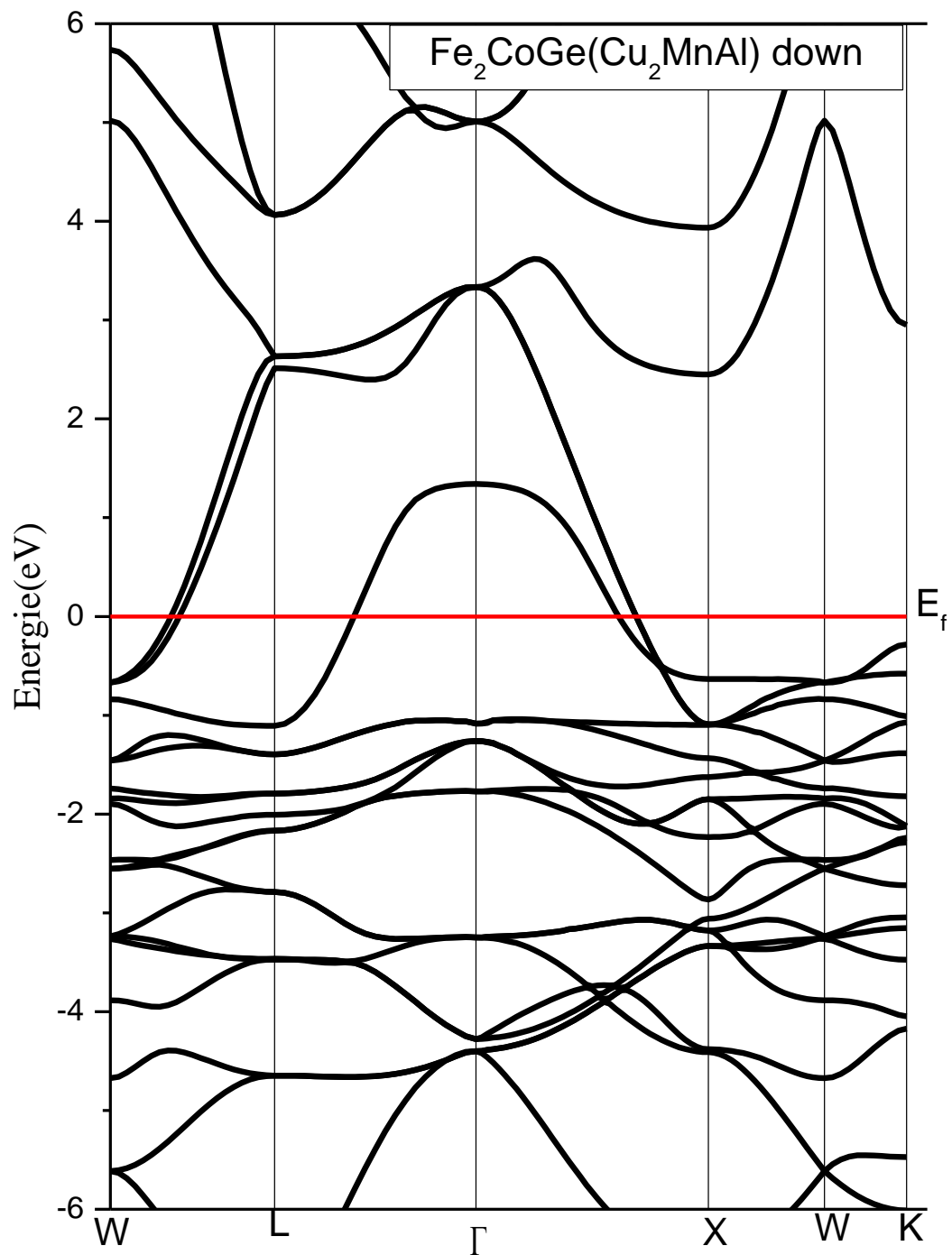


Fig. II. 4 Structures de bandes (spin down) de l'alliage $\text{Fe}_2\text{CoGe}(\text{Cu}_2\text{MnAl})$

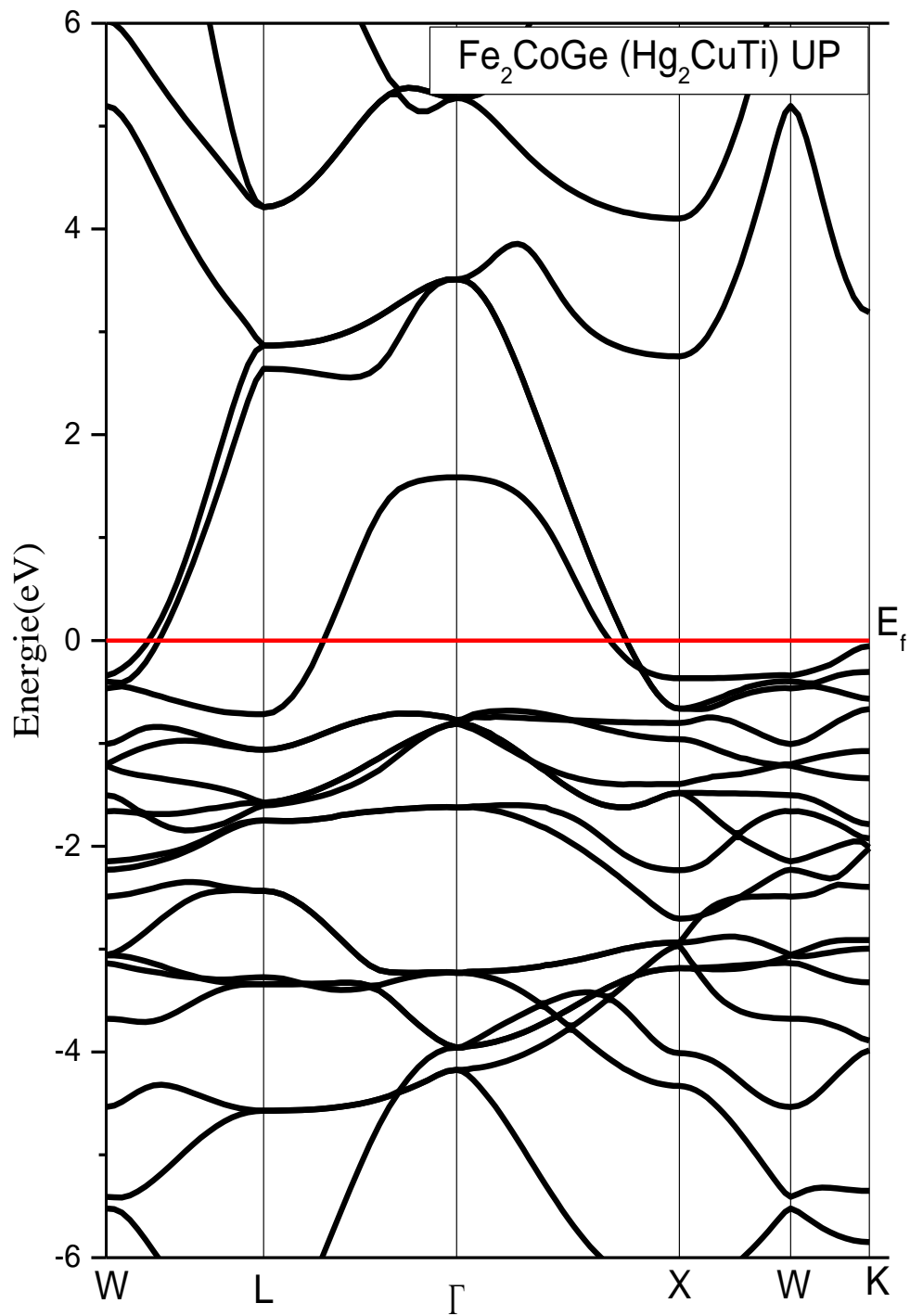


Fig. II.5 Structures de bandes (spin up) de l'alliage Fe_2CoGe (Hg_2CuTi)

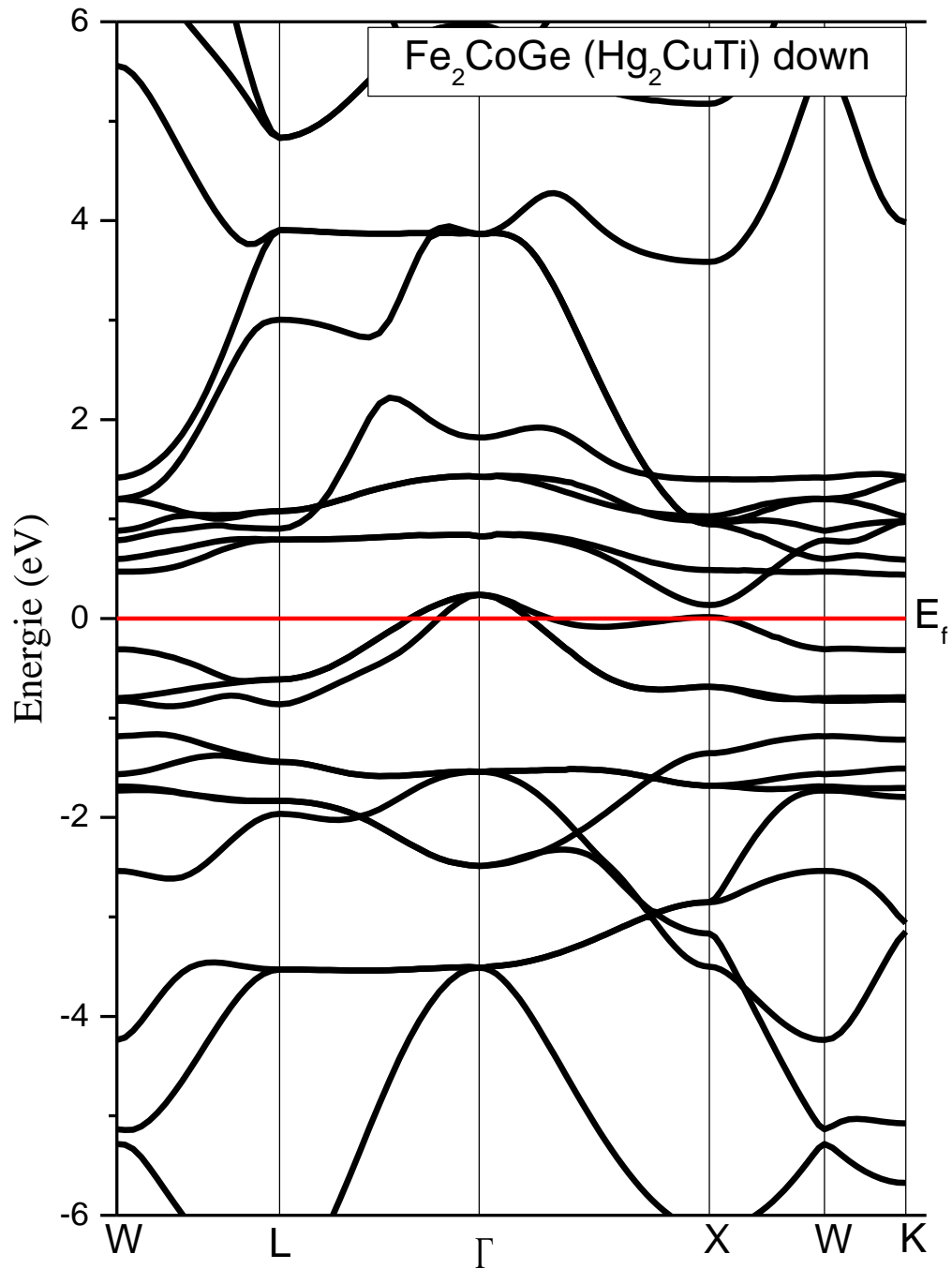


Fig. II.6 Structures de bandes (spin down) de l'alliage Fe_2CoGe (Hg_2CuTi)

➤ **Fe₂CoSi**

La structure de bandes dans les cas up et down de phase direct du matériau Fe₂CoSi est représenté par les figures (II.7 et II.8) respectivement. Tandis que La structure de bandes dans les cas up et down de phase inverse du matériau Fe₂CoSi est représenté par les figures (II.9 et II.10) respectivement.

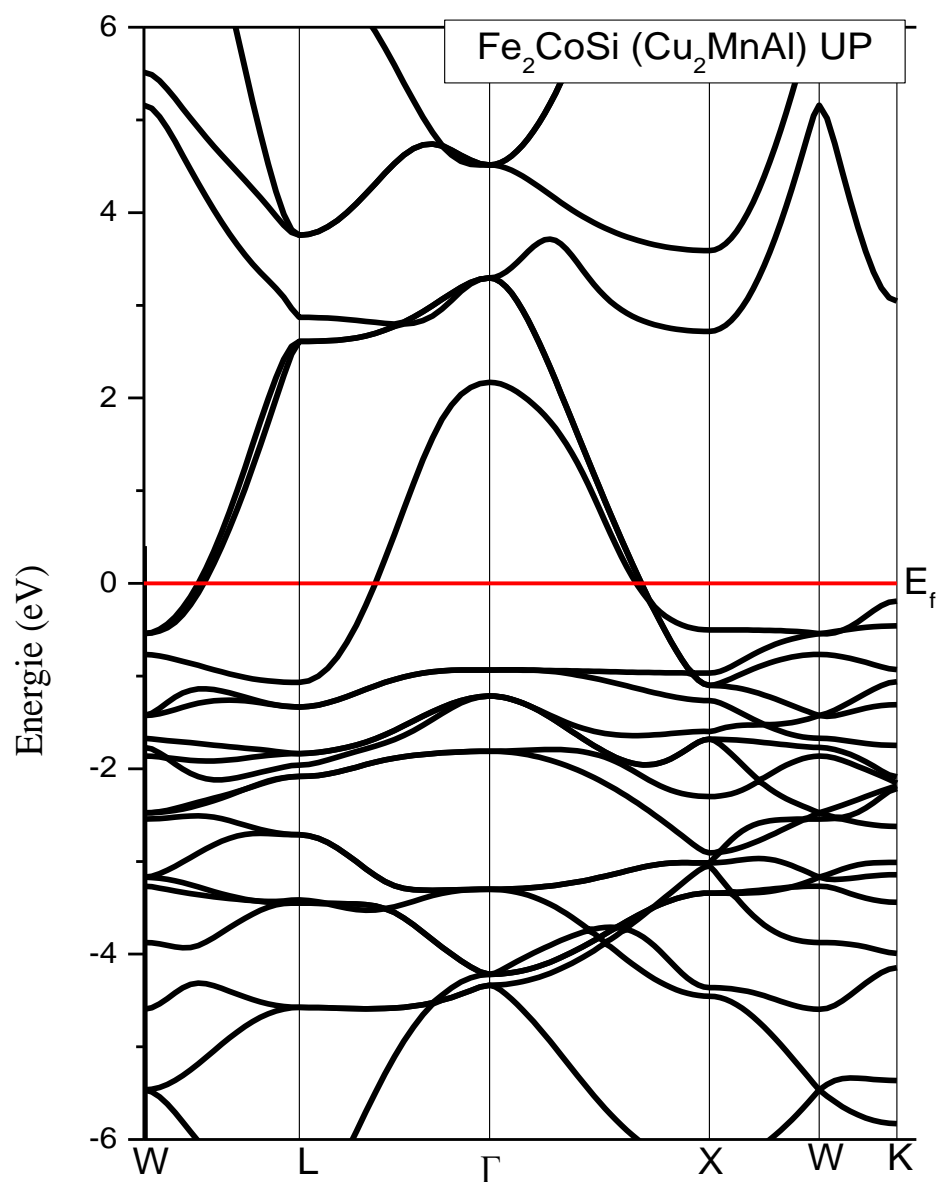


Fig. II.7 Structures de bandes (spin up) de l'alliage Fe₂CoSi (Cu₂MnAl)

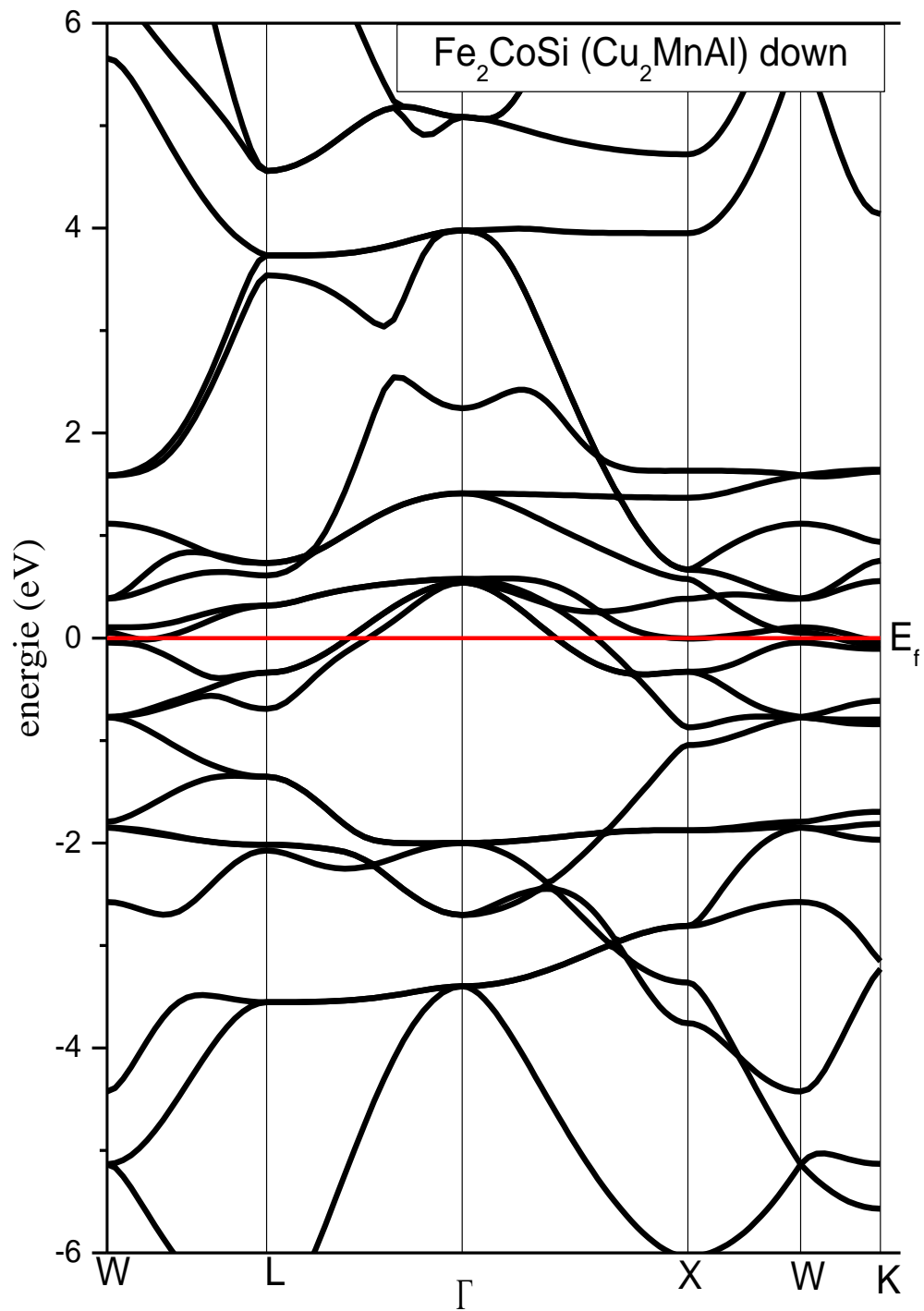


Fig. II.8 Structures de bandes (spin down) de l'alliage Fe_2CoSi (Cu_2MnAl)

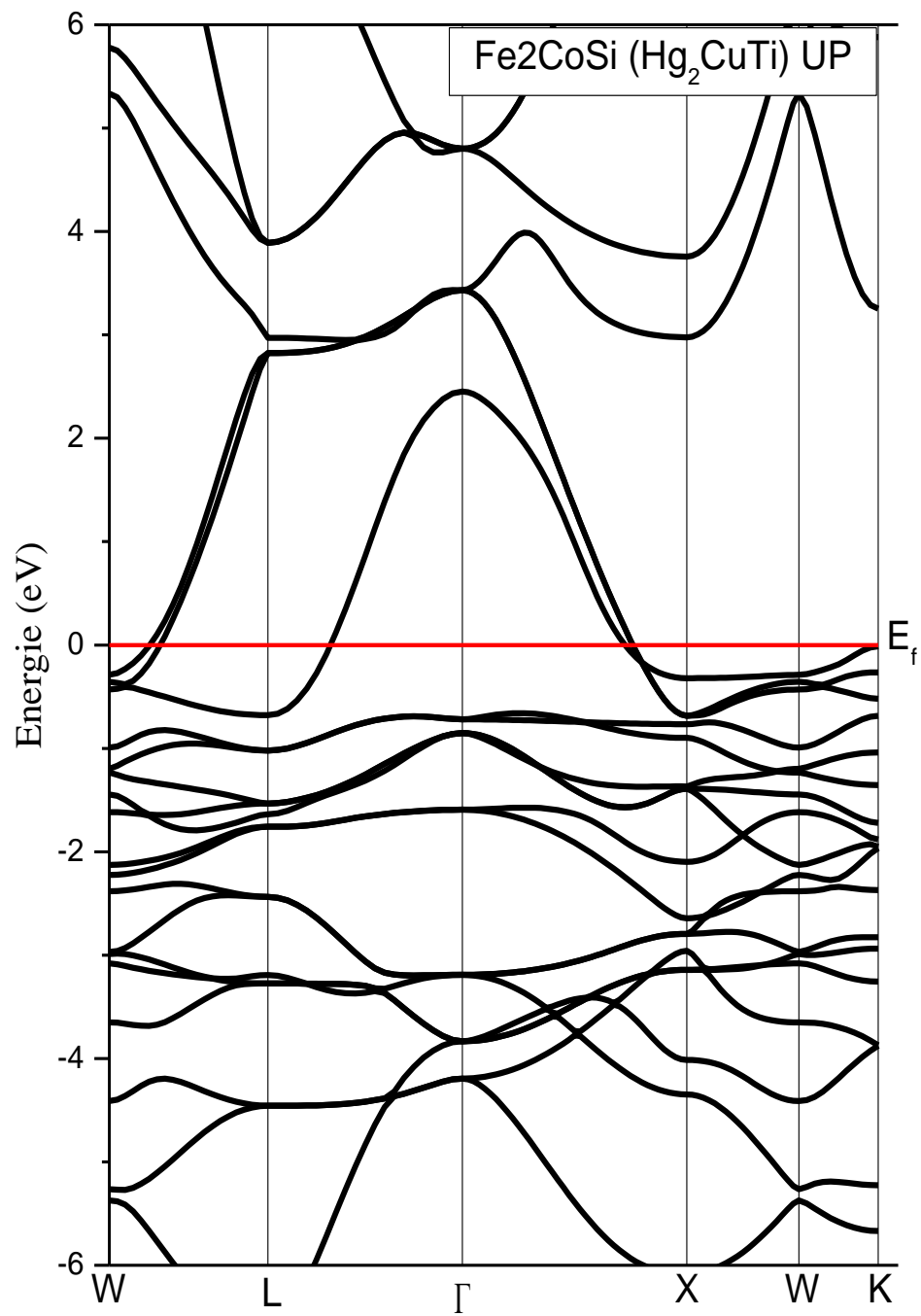


Fig. II.9 Structures de bandes (spin up) de l'alliage Fe₂CoSi (Hg₂CuTi)

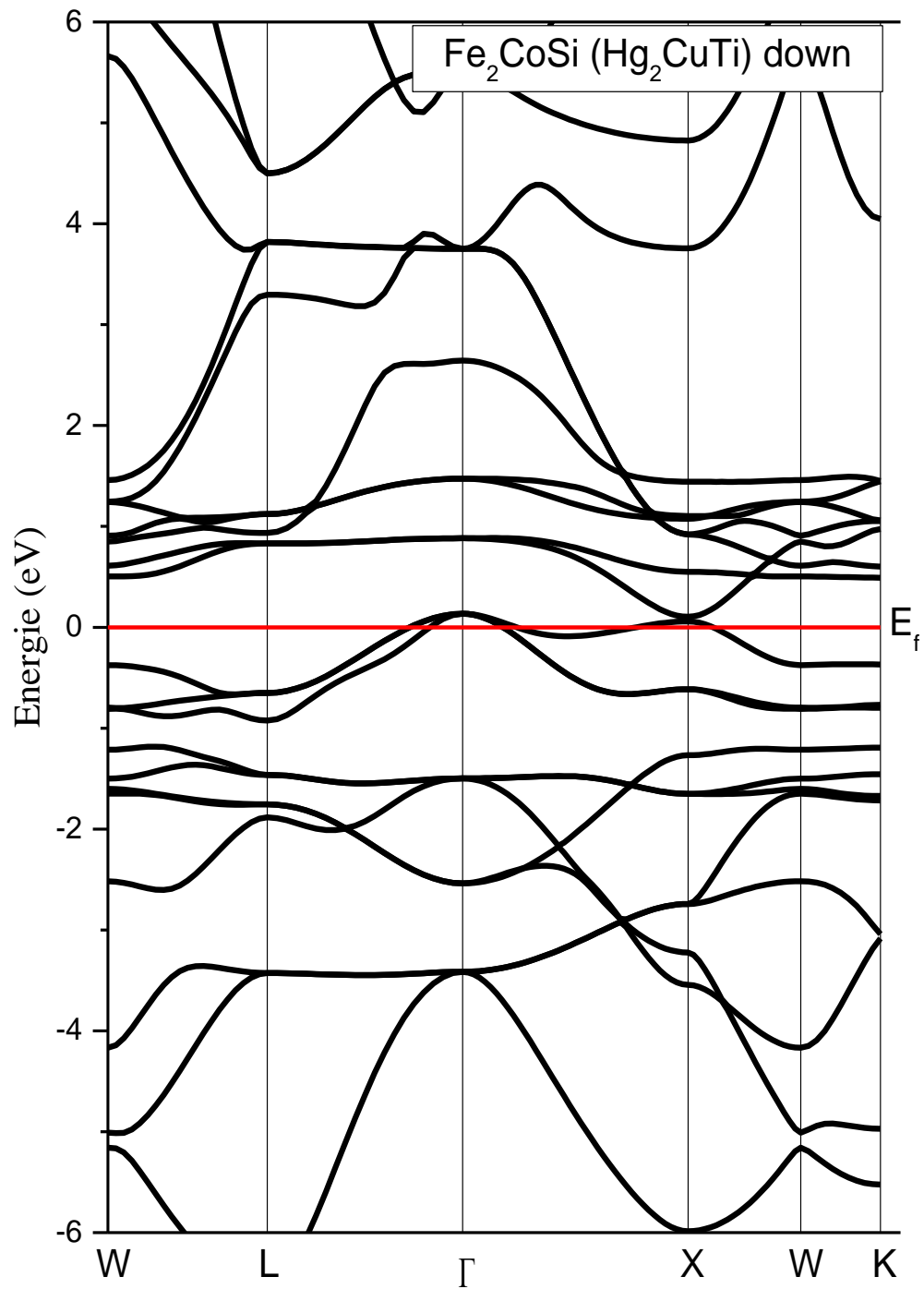


Fig. II.10 Structures de bandes (spin down) de l'alliage Fe_2CoSi (Hg_2CuTi)

Tout comme le premier matériau, nous avons vu sur les quatre figures que nous avons un chevauchement au niveau de Fermi ce qui signifie que les deux phases du matériau Fe_2CoSi se comportent comme un métal.

II. 2.2.1.2 Densité d'état totales et partielles

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsable de la liaison.

Nous avons calculé dans les quatre figures ci-dessous (figure. II.11, II.12, II.13 et II.14) les TDOS de Fe_2CoGe et Fe_2CoSi en phase directe et inverse respectivement. Grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires dans les deux phases, il est clair à partir de ces figures que les deux phases dans les deux matériaux ont un caractère métallique.

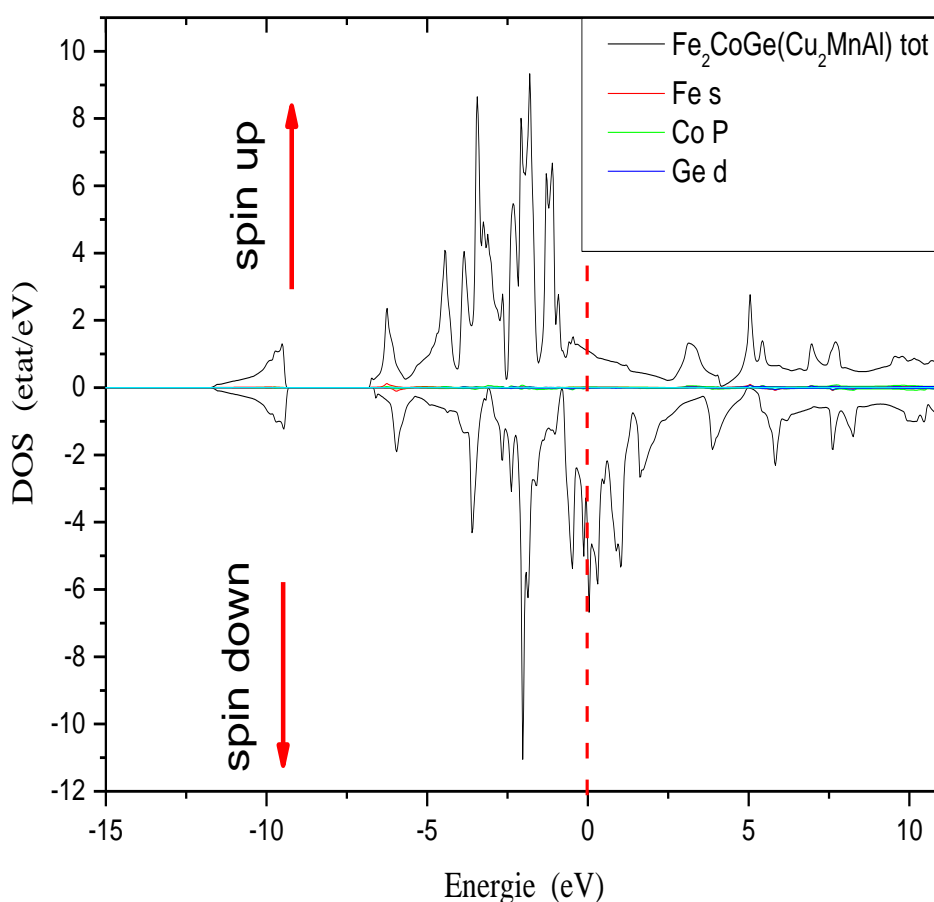


Fig. II. 11 Les densités d'états totales et partielles de l'alliage Fe_2CoGe (Cu_2MnAl)

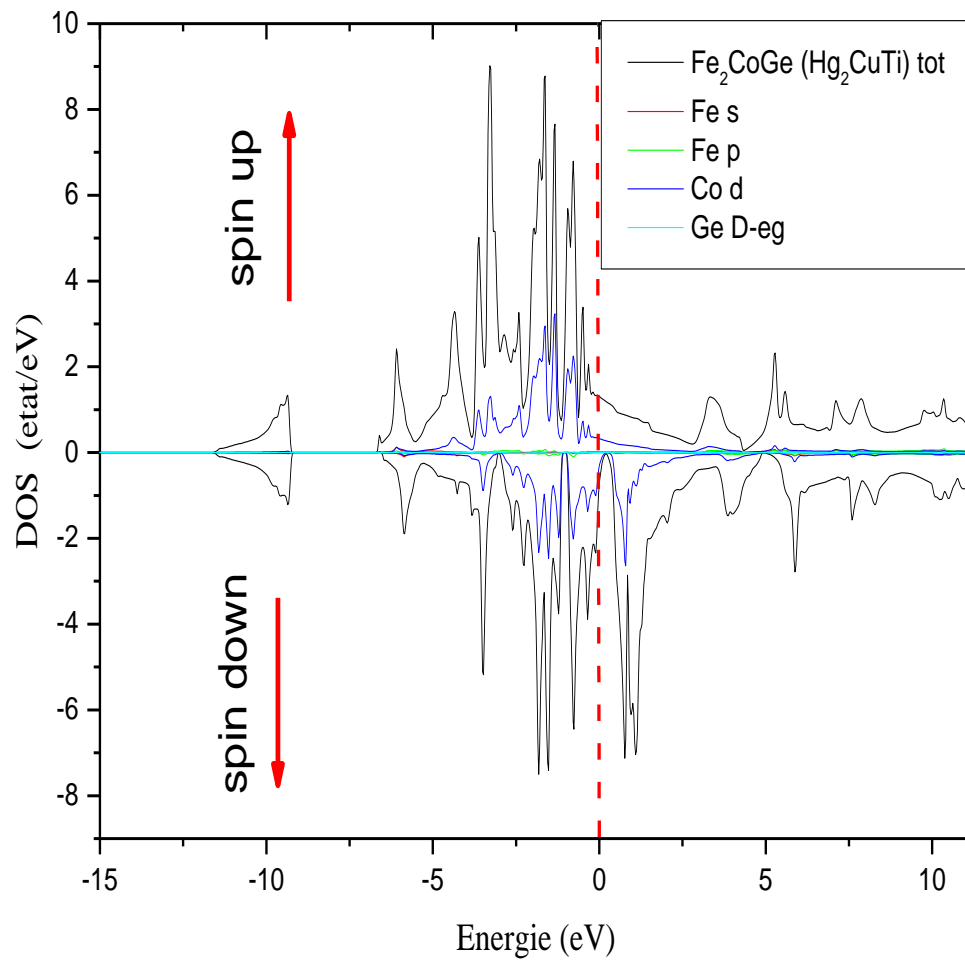


Fig. II. 12 Les densités d'états totales et partielles de l'alliage Fe₂CoGe (Hg₂CuTi)

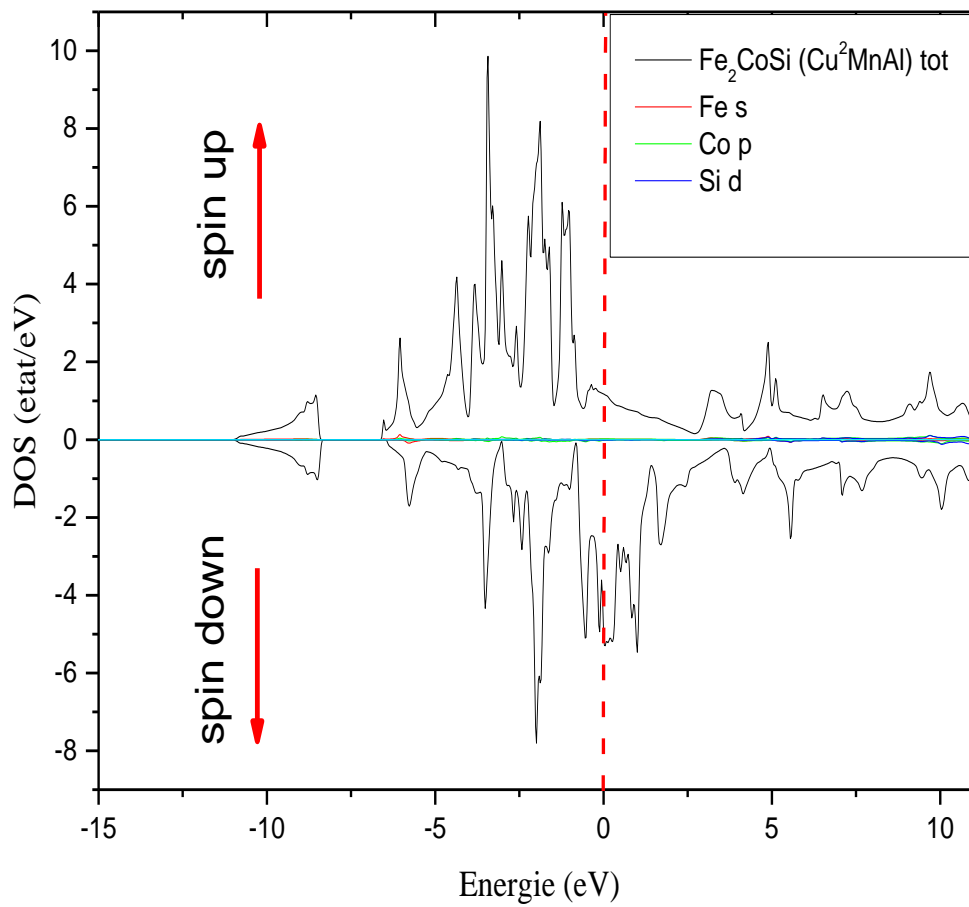


Fig. II. 13 Les densités d'états totales et partielles de l'alliage Fe₂CoSi (Cu₂MnAl)

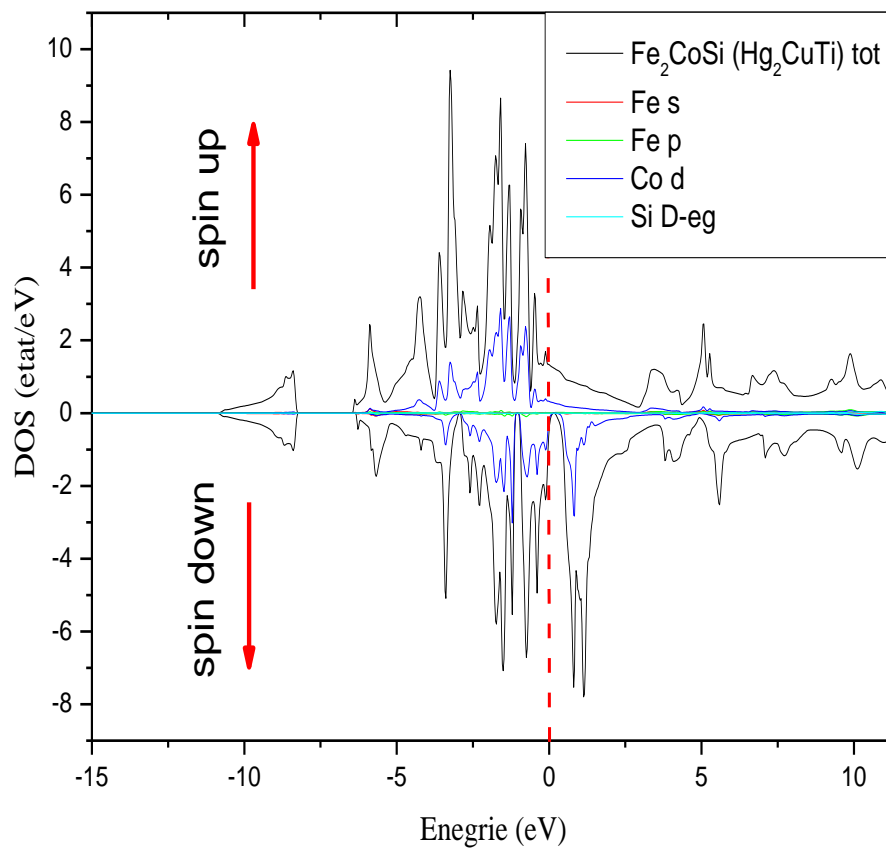


Fig. II. 14 Les densités d'états totales et partielles de l'alliage Fe_2CoSi (Hg_2CuTi)

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Vienna, Austria, 2001.
- [2] O. K. Anderson, Phys.Rev.12, 3060 (1975)
- [3] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46 (1992) 6671.
- [4] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390

Conclusion général

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés structurales, électroniques, des matériaux à base de fer (Fe) Fe_2CoZ (Ge, Si). Cette étude est réalisée par l'onde plane augmentée linéarisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code Wien2K, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA). Nous avons commencé par étudier les propriétés structurales qui montrent que nos matériaux sont stables dans la phase inverse (Hg_2CuTi), un calcul systématique est ainsi réalisé, pour déterminer les paramètres de réseaux, le module de compressibilité (B) et sa dérivé (B'). Ensuite, nous avons étudié les propriétés électroniques de nos composés, où nous trouve un comportement métallique dans les deux phases (directes et inverses) de nos matériaux.

