



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
De Master académique en  
Filière : **Physique**  
Spécialité : **Nano physique**

Présenté par : - Merabet Abdelkader  
- Baazi Abdel Djaouad

*Thème*

---

**Contribution à l'étude des propriétés structurales, mécaniques,  
électroniques, et magnétiques du matériau Heusler quaternaire  $CoFeTiAs$**

---

Soutenu le 19 /06/2022

**Devant le Jury :**

<b>HADJ ZOUBIR Miloud</b>	<b>Président</b>	<b>MAA</b>	<b>Univ-Tissemsilt</b>
<b>BOUDIA Keltouma</b>	<b>Encadreur</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ-Tissemsilt</b>
<b>BOUMIA Lakhdar</b>	<b>Examineur</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ-Tissemsilt</b>

**Année universitaire : 2021-2022**

## **Dédicace**

Je dédie ce modeste travail à. Les plus chères personnes dans ma vie : ma grande Mère. Mes frères. Mes Sœurs. Toute ma famille. A tous mes enseignants du primaire à l'université. Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé. A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé à la réalisation de ce travail. «Mon enseignante : Boudia Kaltouma  
» ...Merci beaucoup Boudia Kaltouma

**Baazi Abdel Djaouad**

## Dédicace

Je dédie ce travail à la mémoire de mon père et je dédie aussi :

- ❖ A toute ma famille :
  - Ma mère qui m'a tout donné.
  - Mes frères : Djeloul, Ali, Djamel
  - Mes sœurs : Chaima, Hassiba et leurs enfants
  - Mes beaux-frères : abdelRahmen. Imad, Mohamed
- ❖ A tous mes enseignants du primaire à l'université.
- ❖ A toutes mes amies, mes collègues et à tous ceux qui m'aiment.

**Merabet Abdelkader**

## Remerciements

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour achever ce travail. Lors de la rédaction de cette partie, il nous est vraiment difficile de choisir les mots adéquats pour exprimer notre gratitude, soit en cherchant des termes généraux pour remercier chaque personne en les classant dans un groupe, soit en les citant un par un en s'assurant qu'aucune personne n'ait été oubliée. Nous remercions très sincèrement «BOUDIA Keltouma», Professeur à l'université de Tissemsilt, pour nous avoir permis d'effectuer dans d'excellentes conditions ce mémoire de fin d'étude, pour son écoute, son encadrement efficace et son soutien tout au long de ce travail. Pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

Je remercie Monsieur **HADJ ZOUBIR Miloud** professeur à l'université de Tissemsilt d'avoir accepté de présider le jury d'examen, je remercie également **BOUMIA Lakhdar** maître de conférence A à l'université de Tissemsilt d'avoir bien voulu examiner mon travail.

. En fin, je remercie sincèrement ma famille, mes amis et mes collègues de m'encourager et de me soutenir et tous les gens qui me souhaitent le succès de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Merci à tous...

**Merabet Abdelkader**

## Remerciements

Par la grâce d' « Allah » le tout puissant, ce travail a pu sortir à la lumière.

Un grand remerciement à «BOUDIA Keltouma», Professeur à l'université de Tissemsilt, pour avoir proposé ce sujet, dirigé mon travail et mis à ma disposition ses connaissances scientifiques et son temps précieux ainsi que l'intérêt et l'attention qu'il a apportés à cette thèse.

Je remercie Monsieur **HADJ ZOUBIR Miloud** professeur à l'université de Tissemsilt d'avoir accepté de présider le jury d'examen, je remercie également **BOUMIA Lakhdar** maître de conférence A à l'université de Tissemsilt d'avoir bien voulu examiner mon travail.

Je réintègre mes remerciements à tous mes proches et amis qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Enfin, j'exprime mes sincères remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

**Baazi Abdel Djaouad**

# Table des matières

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre I : Alliages Heusler</b>	
I.1. Introduction .....	03
I.2. Classification des alliages d'Heusler .....	03
I.2.1 Les alliages demi-Heusler .....	03
I.2.1.1 Structure cristalline des alliages demi-Heusler.....	04
I.2.2. Alliages Full-Heuslers .....	05
I.2.2.1 Structure cristalline des alliages Full-Heusler.....	05
I.2.3. Alliages Full-Heusler inverse .....	06
I.2.4. Alliages quaternaires Heusler .....	06
I.3. Propriétés des alliages Heusler .....	07
I.4. Magnétisme et alliages Heusler .....	09
I.5. Ferromagnétisme demi-métallique .....	10
I.6. Règle de Slater-Pauling .....	12
Reference.....	14-15
<b>Chapitre II : Résultats et discussion</b>	
II.1 Introduction .....	16
II.2. Description et utilisations du code WIEN2k .....	19
II.2.1 Insérer les paramètres importants .....	20
II.2.2 Initialisation .....	20
II. 3. Détails du calcul.....	22
II.4. Propriétés structurales .....	23
II.4.1. Energie totale et paramètres de maille .....	24
II.5. Propriétés élastiques.....	26
I.5.1. Température de Debye.....	29
II.6. Propriétés électroniques.....	29
II.6.1. Structure de bande.....	30
II.6.2. Densité d'états électroniques.....	31
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>35</b>

## Liste des Figures

<b>Figure I-1</b>	Tableau périodique des éléments. Le grand nombre alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleur	03
<b>Figure I.2</b>	Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)	04
<b>Figure I.3</b>	La structure Heusler $L_{21}$ (Full-Heusler).	05
<b>Figure I.4</b>	Structure Cristalline du Full-Heusler inverse	06
<b>Figure I.5</b>	Structure Heusler quaternaire	07
<b>Figure I.6</b>	Structure cristalline du quaternaire-Heusler (Type I, Type II, Type III).	07
<b>Figure I.7.</b>	Différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler : <b>(a)</b> désordre de type $Cu_2MnAl$ , <b>(b)</b> désordre de type $CsCl$ , <b>(c)</b> désordre de type $CaF_2$ , <b>(d)</b> désordre de type $BF_3$ , <b>(e)</b> désordre de type $NaTl$ et <b>(f)</b> désordre de type tungstène.	08
<b>Figure I.8</b>	<b>(a)</b> composé demi-Heusler de la formule $XYZ$ (structure $C_{1b}$ ) <b>(b)</b> composé full-Heusler de formule $X_2YZ$ (structure $L_{21}$ ) [21].	09
<b>Figure I.9</b>	Illustration schématique de la densité d'états pour : <b>(a)</b> un métal, <b>(b)</b> un semi-métal, <b>(c)</b> un métal (spin polarisé), <b>(d)</b> un composé ferromagnétique, <b>(e)</b> un composé ferromagnétique demi-métallique, et <b>(f)</b> un composé ferrimagnétique demi-métallique. ( $\uparrow$ ) Spin majoritaire, ( $\downarrow$ ) spin minoritaire	10
<b>Figure I.10</b>	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau <b>(a)</b> non ferromagnétique, <b>(b)</b> ferromagnétique et <b>(c)</b> demi-métallique ferromagnétique	11
<b>Figure I.11</b>	Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition 3D et certains de leurs alliages.	12
<b>Figure II.1</b>	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	19

<b>Figure II.2</b>	Organigramme des programmes du code wien2K	22
<b>Figure II.3</b>	Différents types de structure pour le composé CoFeTiAs	24
<b>Figure II.4.</b>	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA	25
<b>Figure II.5</b>	Structure de bande électronique des spins majoritaires (a) et minoritaires (b) de l'alliage Heusler quaternaire CoFeTiAs	30
<b>Figure II.6</b>	Densités d'états totaux et partiels des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Heusler quaternaire CoFeTiAs avec le paramètre de maille d'équilibre.	31

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b>	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C_{1b}$ .	04
<b>Tableau I.2</b>	Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler	06
<b>Tableau II.1</b>	Valeurs des RMT en u.a pour les différents atomes Co, Fe, Ti, et As	23
<b>Tableau II.2</b>	Etat de valence pour chaque atome du composé CoFeTiAs.	23
<b>Tableau II.3</b>	Les différents types de la structure pour le composé CoFeTiAs.	24
<b>Tableau II.4</b>	Paramètre de maille $a$ ( $\text{\AA}$ ), Volume de la maille, Module de compressibilité $B$ (GPa), sa dérivée $B'$ et L'énergie totale (eV) de l'alliage CoFeTiAs.	26
<b>Tableau II.5</b>	Les constants élastiques ( $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ ) et Module de compressibilité $B$ pour le composé CoFeTiAs.	28
<b>Tableau II.6</b>	Le module de Young, module de cisaillement $G$ , coefficient de poisson $\nu$ , paramètre d'anisotropie $A$ et le rapport $B/G$ pour le composé CoFeTiAs	28
<b>Tableau II.7</b>	vitesses de propagation du son longitudinal, transversal et moyenne ( $v_t$ , $v_l$ et $v_m$ respectivement en m/s, et la température de Debye $\theta_D$ en K, la température de fusion $T_m$ en K).	29
<b>Tableau II.8</b>	Moments magnétiques total, partiels en ( $\mu_B$ ) et polarisation de spin pour le composé Heusler quaternaire <b>CoFeTiAs</b> :	32

# Introduction Générale

## Introduction générale :

La physique des matériaux est une science qui s'est avérée indispensable, et c'est ce dont elle a été témoin dans le développement du domaine théorique et expérimental au cours des cinquante dernières années ; les implémentations de cette théorie utilisent les outils et les méthodes informatiques pour modéliser les composés réels à structures éventuellement complexes, ces structures deviennent parfaitement envisageables avec des moyens et dans des délais qui restent « raisonnables » et plus précis. Ces méthodes de modélisation permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides, aussi pour mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique sans oublier la production d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie et dans les nouvelles technologies [1].

La découverte des composés Heusler 1903 a suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés intéressantes dans les applications pratiques comme les domaines magnéto-électronique et spintronique [2, 3], aussi ils restent attractifs pour d'autres applications techniques comme les dispositifs d'injection de spin [4], les filtres à spin [5], les jonctions de tunnels [6] ou les dispositifs GMR [7, 8] en raison de haute température de Curie par rapport à ces composés [9].

Les composés Heusler sont des composés intermétalliques constitués généralement de deux métaux de transition (X ou X', Y) et d'un élément du groupe principal (Z). Ils peuvent être divisés en trois groupes : Composés de formule chimique  $XX'YZ$  ayant quatre sous-réseaux fcc ; Heusler Quaternaire, Full Heusler ayant la formule  $X_2YZ$ , et composés Half Heusler, avec la formule  $XYZ$ , constitués de trois sous-réseaux fcc [10].

Plusieurs alliages Heuslers quaternaires ont été prédits comme des matériaux demi métalliques tels que  $CoFeMnSi$  [11]. Ozdogan et al ont étudié 60 alliages Heusler quaternaires, où tous les composés obéissent à la règle de Slater-Pauling dans les quels, 41 composés se sont des demi-métaux, 8 composés sont des spin-gapless semi-conducteurs, 2 composés sont des semi-conducteurs magnétiques et 9 sont des semi-conducteurs [12].

L'objectif principal du travail de recherche réalisé dans de ce mémoire est l'étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de alliage quaternaire Heusler  $CoFeTiAs$  à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées a potentiel totale (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k et en utilisant l'approximation du gradient généralisé PBE –GGA.

Ce présent manuscrit est structuré comme suit :

- Dans le premier chapitre on présente des généralités sur les alliages Heusler et leurs Structure cristalline.
- Dans le deuxième chapitre, nous décrivons d'abord la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et les principaux résultats obtenus sont les propriétés structurales, les propriétés élastiques et les propriétés électroniques.
- Enfin, nous avons terminé ce travail par une conclusion générale ou nous avons regroupé nos principaux résultats.

## Référence :

- [1] BENAYED, S., Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP. 2017.
- [2] R.A.Groot, F.M.Mueller, P.G.van Engen and K. H.J.Buschow, Phys. Rev. Lett, 50, pp. 2024– 2027 (1983).
- [3] M.Julliere, Phys. Lett, A54, pp. 225–226 (1975).
- [4] R.Pandey, J.E.Jaffe and A.B Kunz, Phys. Rev, B43, pp. 9228–9237 (1991).
- [5] Y.Miura, H.Uchida, Y.Oba, K.Abe and M.Shirai, Phys. Rev. B78, pp. 064416(1-10) (2008).
- [6] B.Hülsen, M.Scheffler, P.Kratzer, Phys. Rev, B79, pp. 094407(1-9) (2009).
- [7] S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, K. Ando, Appl. Phys. Lett, 89, pp 042505(1-3) (2006).
- [8] S.S.P.Parkin, C.Kaiser, A.Panchula, P.M.Rice, B.Hughes, M.Samant and S.H. Yang, Nat. Mat, 3, pp. 862–867 (2004).
- [9] I.Zutic, J.Fabian and S.D.Sarma. Rev. Mod. Phys, 76, pp. 323-410 (2004).
- [10] KHELFAOUI, F., Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des composés Full-Heusler  $X_2CeAl$  ( $X= Ag, Cu$  et  $Au$ ), 2018.
- [11] X.F.Dai, G.D.Liu, L.J.Chen, J.L.Chen and G.Hu, J.Solid.State.Comm, 140, 533-537 (2006).
- [12] K.Ozdogan, E.Sasioglu and I.Galanakis, J.Appl.Phys.113, pp. 193903(1-6) (2013)

# Chapitre I

## Alliages Heusler

## I.1. Introduction :

Les alliages heusler sont des matériaux passionnants remonte à 1903 lorsque freitz heusler a découvert un alliage avec formule  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comportant comme un élément ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique. La famille de ce matériau remarquable, qui actuellement comprennent plus de 1000 composés est aujourd'hui connus par les alliages heusler. Les alliages heusler sont des alliages ternaires composés de deux métaux de transition et un élément non magnétique. Il existe deux classes : les alliages dits full heusler de formule  $\text{X}_2\text{YZ}$  et ceux dits demi heusler de formule  $\text{XYZ}$  ou, dans les deux cas, X et Y sont les métaux de transition et Z est l'élément non magnétique [1].

**Composés Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$**

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Sc	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

**Figure I-1** : Tableau périodique des éléments. Le grand nombre alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleur [2]

## I.2. Classification des alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont classés en quatre sections comme suit....

### I.2.1 Les alliages demi-Heusler :

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme  $\text{XYZ}$  ; en 1983 Groot et ses collaborateurs [3] ont découvert un alliage demi-Heusler de type  $\text{NiMnSb}$  [4]. est un 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 (voir **Figure I.1**). tel que l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. Tandis que l'élément le plus électronégatif qui se trouve à la fin, est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple,  $\text{LiAlSi}$ ,  $\text{ZrNiSn}$ ,  $\text{LuAuSn}$  [5-6].

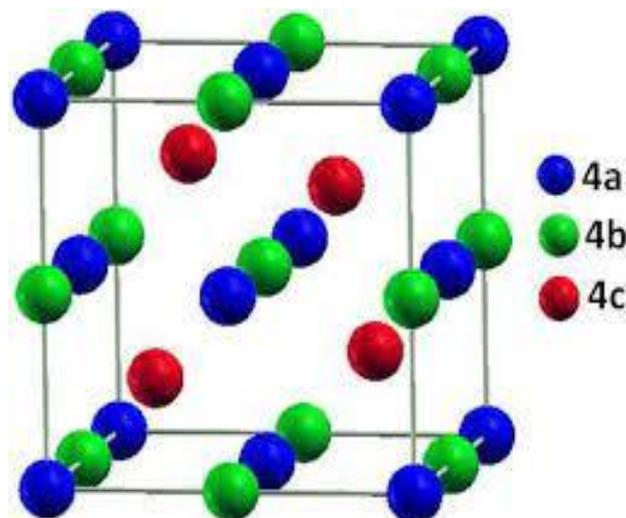
### I.2.1.1 Structure cristalline des alliages demi-Heusler :

La famille de ce type se compose selon une stœchiométrie de 1 :1 :1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique non- centrosymétrique (**groupe d'espace N° 216, F-43m**) connue sous la structure C1b, cette dernière, est l'équivalent d'un sous réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, dont les sites octaédrique 4b sont occupés [7].

Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [7]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2,1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le Tableau I 1.

**Tableau I.1** : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C<sub>1b</sub>

Les atomes	X	Y	Z
1 <sup>er</sup> arrangement	4a	4b	4c
2 <sup>ème</sup> arrangement	4b	4c	4a
3 <sup>ème</sup> arrangement	4c	4a	4b



**Figure I.2** : Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)

Les arrangements atomiques, cités précédemment, dépendent de deux facteurs, l'un est la différence de taille entre les atomes, alors que l'autre est de type des interactions interatomiques.

Souvent, la structure C1b est détaillée par le prototype MgAgAs, mais la plupart des alliages demi-Heusler n'ont pas de coïncidence avec ce prototype, la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, qui sont souvent cités dans la littérature par le prototype MgAgAs [8].

Il faut préciser que ce matériau MgAgAs cristallise en effet avec un ordre atomique autre que la plupart des autres composés demi-Heusler, une situation exceptionnelle se présente dans le prototype lui-même dont MgCuSb est l'exemple [8,9].

### I.2.2. Alliages Full-Heusler :

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme  $X_2YZ$ ; qui sont une classe de composés intermétalliques, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III, IV ou V dans le tableau périodique de Mendeleïev, Caractérisé par quelques cas exceptionnels :

Tel que les éléments Y un métal alcalino-terreux, ou un élément des terres rares, l'exemple de  $Co_2MnSi$ , et  $Fe_2VAl$  [10, 11] montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que l'élément Z le plus électronégatif est placé à l'extrémité

#### I.2.2.1 Structure cristalline des alliages Full-Heusler :

Selon le groupe d'espace Fm-3m (groupe d'espace N° 225), les alliages Heusler de type  $X_2YZ$  se cristallisent avec  $Cu_2MnAl$  noté souvent ( $L_{21}$ ) comme prototype [12,13], la position 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) est occupée par les atomes X quant aux position 4a (0, 0, 0) et 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure  $L_{21}$ , se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X.

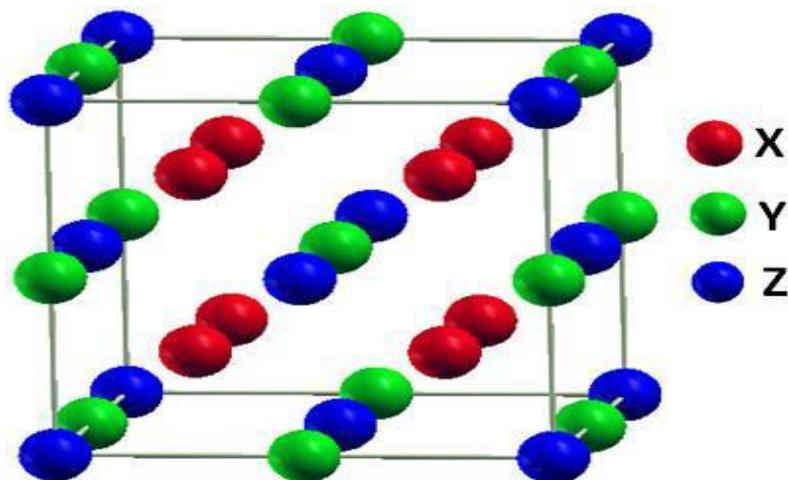


Figure I.3 : La structure Heusler  $L_{21}$  (Full-Heusler).

Dans ce cas, la structure **ZnS** est formée par les sites tétraédriques réservés aux atomes X, quant à la structure **NaCl** est formée à partir des éléments Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) qui occupent les sites octaédriques.

### I.2.3. Alliages Full-Heusler inverse:

Les alliages Full-Heusler sont basés sur un critère de stabilité des positions atomiques occupées par les éléments X et Y dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est plus grand que le numéro atomique de X c'est -à-dire  $Z(X) < Z(Y)$  sur la même période, nous obtiendrons des alliages Full-Heusler inverses de composition 2 : 1 : 1 qui cristallisent dans la phase cubique type  $Hg_2CuTi$  (groupe d'espace  $F43m$ , N°216). Cette structure est observée pour les matériaux à base de  $Mn_2$  avec  $Z(Mn) < Z(Y)$  par exemple ( $Mn_2CoSn$ ) où le X occupe 4b (1/2,1/2,1/2), 4d (3/4,3/4,3/4) et les atomes Y et Z sont situés à 4c (1/4,1/4,1/4) et 4a (0,0,0) respectivement [14].

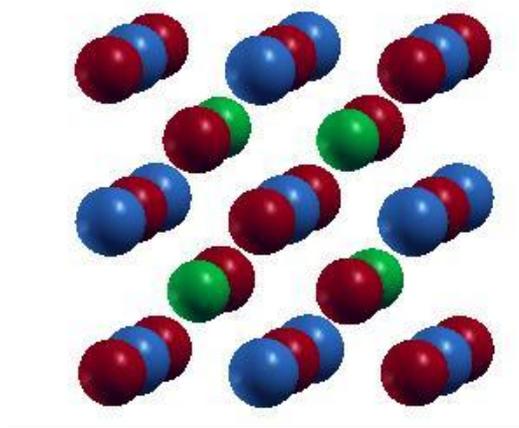


Figure I.4 : Structure Cristalline du Full-Heusler inverse

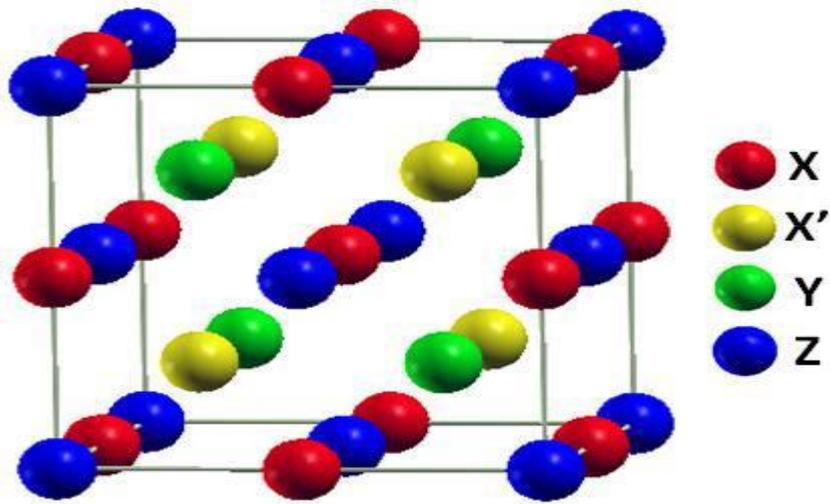
### I.2.4. Alliages quaternaires Heusler :

Il existe une autre famille d'alliages heusler connus sous le nom de composés heusler quaternaires car il est dérivé de quatre atomes chimiques différents avec deux éléments X, X' différents situés respectivement en positions 4a et 4d, et l'élément Y est placé en positions 4b, pour l'élément Z, il est placé dans les positions 4c.

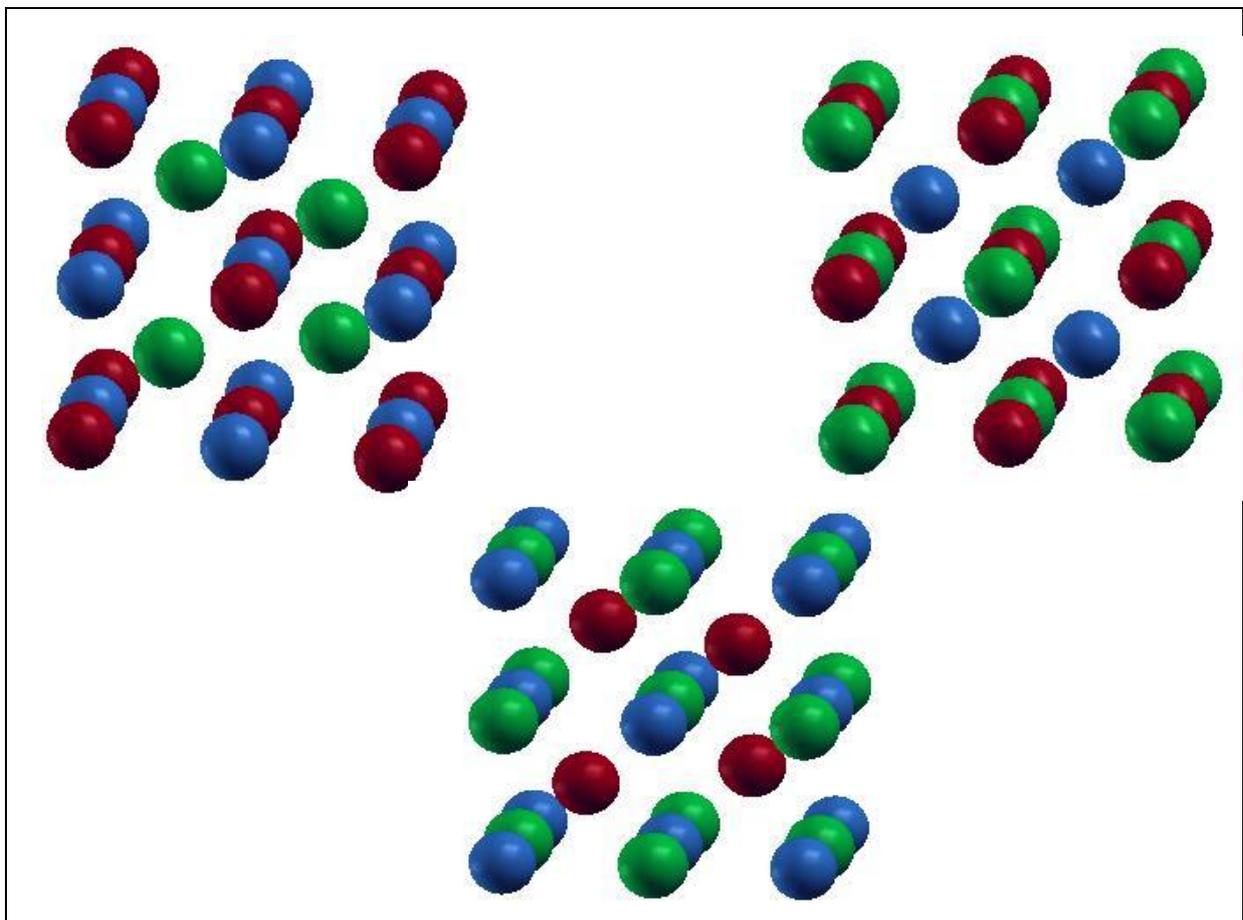
Ces alliages ont la structure dite de type  $LiMgPbSb$  [15] avec le groupe d'espace  $F-43m$  [16] (No 216) sous la formule chimique  $XX'YZ$ , où X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. La valence des atomes X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est strictement inférieure à celle des deux (X et X').

Tableau I.2 : Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler.

Elément	X	X'	Y	Z
Type I	4c (1/4,1/4,1/4)	4d (3/4,3/4,3/4)	4d (3/4,3/4,3/4)	4d (3/4,3/4,3/4)
Type II	4b (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0, 0,0)
Type III	4a (0, 0,0)	4d (3/4,3/4,3/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)



**Figure I.5 :** Structure Heusler quaternaire



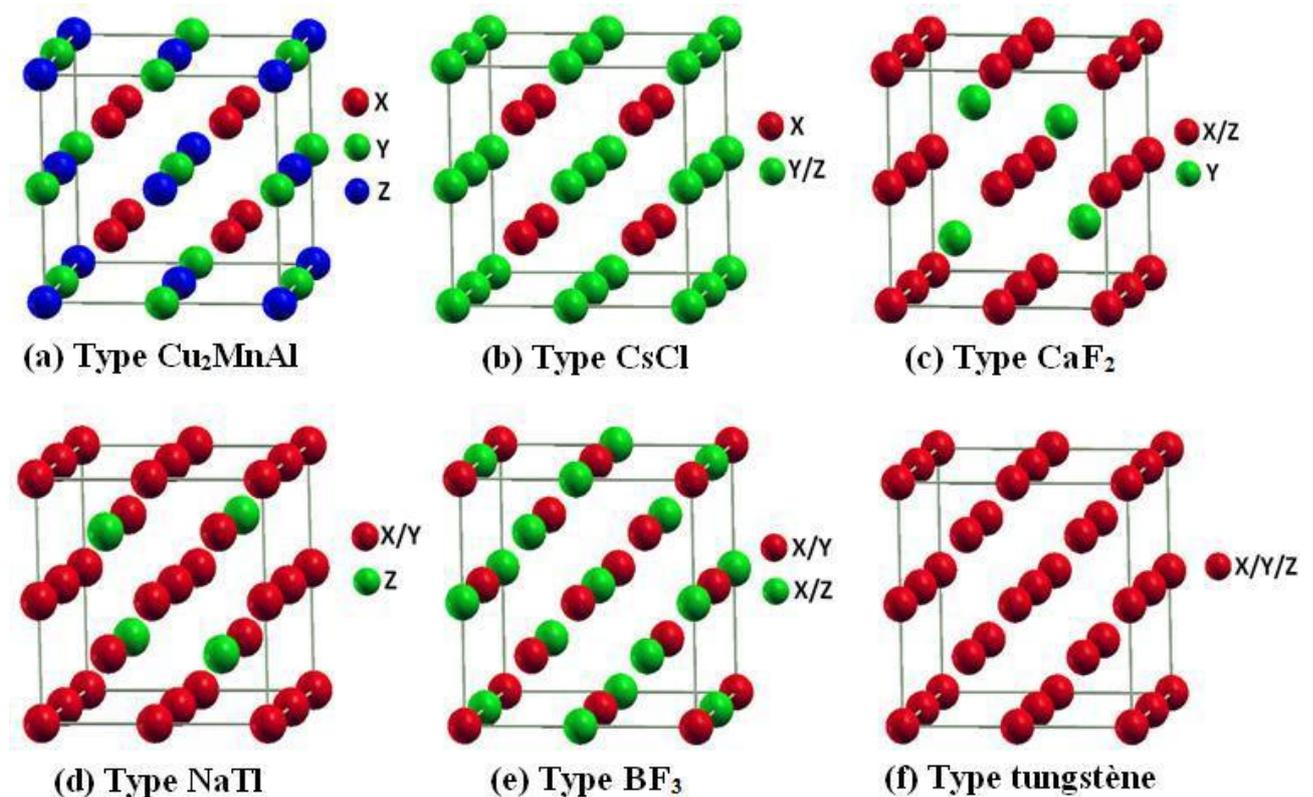
**Figure I.6 :** Structure cristalline du quaternaire-Heusler (Type I, Type II, Type III).

### **I.3. Propriétés des alliages Heusler :**

Les propriétés des alliages Heusler sont décrites par leurs arrangements atomiques, et leur modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Différents types de turbulence atomique peuvent être observés dans la structure des alliages

Heusler, et ces types de perturbations sont illustrés par les différents mélanges de positions Wyckoff, et les différentes étapes possibles sont énumérées ci-dessous :

- La première phase :  $C_{1b}$  groupe d'espace  $Fm-3m$ , où des atomes de même nature occupent les positions 4a et 4b.
- La deuxième phase :  $L_{21}$  groupe d'espace  $Fm-3m$  obtenue par un mélange entre les positions 4c et 4d.
- La troisième phase : B2 groupe d'espace  $Pm-3m$  obtenue par un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b.
- La quatrième phase : B32 a groupe d'espace  $Fd-3m$  obtenue par un mélange entre les positions 4a, 4c d'une part, et 4b, 4d d'autre part.
- La cinquième phase : W groupe d'espace  $Im-3m$ , où les atomes sont de même nature chimique occupent toutes les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d)



**Figure I.7 :** Différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler : (a) désordre de type  $Cu_2MnAl$ , (b) désordre de type  $CsCl$ , (c) désordre de type  $CaF_2$ , (d) désordre de type  $BF_3$ , (e) désordre de type  $NaTl$  et (f) désordre de type tungstène.

Les différents types de désordre atomique peuvent être observés pour :

- Structure demi-Heusler : trouble  $CaF_2$ , perturbation  $NaTl$ , perturbation  $Cu_2MnAl$ , perturbation  $CsCl$  et perturbation de type tungstène.

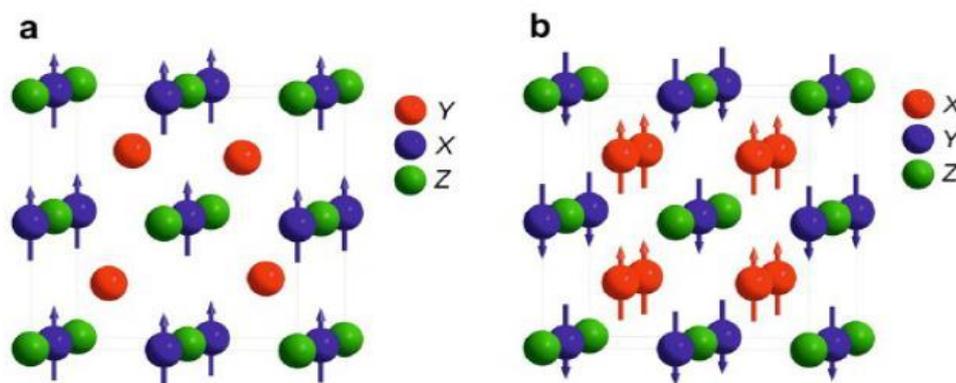
- Structure de Heusler : perturbation CsCl, perturbation BiF<sub>3</sub> pour perturbation NaTl et trouble tungstène [17].

#### I.4. Magnétisme et alliages Heusler :

En 1903, F. Heusler à découvert que Cu<sub>2</sub>MnAl devient un ferromagnétique, même si ses éléments constitutifs ne sont pas ferromagnétiques [1,2]. Cependant, il a fallu trois décennies pour que la structure cristalline soit déterminée comme étant une cubique à faces centrées [12,13]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli au cours des décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés dans les années 1970 [18,19].

Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans le MnNiSb par de Groot et al [3]. Et dans Co<sub>2</sub>MnSn de Kübler et al [20]. En 1983, les matériaux Heusler retrouvent un intérêt technologique. Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique car seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme la montre la **Figure. I.8**.

Les matériaux Half Heuslers (XYZ) affichent un sous-réseau magnétique car seuls les atomes des sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique atomique. Dans les composés Heuslers complets (X<sub>2</sub>YZ), la situation est complètement différente du fait de la présence de deux atomes X occupant les sites tétraédriques et permettant l'interaction magnétique entre les deux derniers, formant ainsi un réseau magnétique secondaire indéterminé du fait de ces deux matrices magnétiques différentes, Les composés Heusler X<sub>2</sub>YZ présentent toutes sortes de phénomènes et d'ordres magnétiques, où plusieurs types de magnétisme sont connus, tels que: le ferrimagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et ferromagnétisme demi- métallique.



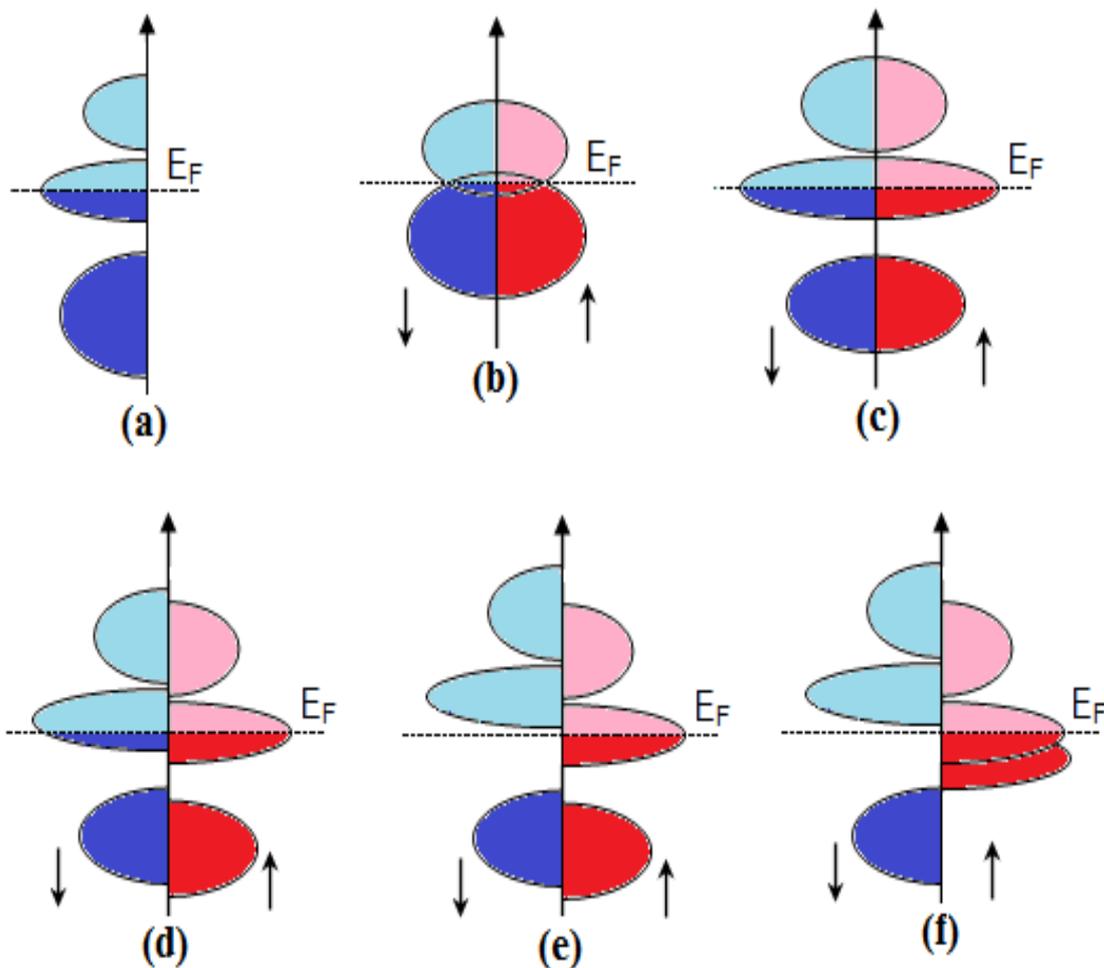
**Figure I.8 :** (a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (structure C<sub>1b</sub>) (b) composé full-Heusler de formule X<sub>2</sub>YZ (structure L<sub>21</sub>) [21].

#### I.5. Ferromagnétisme demi-métallique :

Dans les années 1980, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés full-Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, conduisant à un résultat inattendu.

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans un sens de rotation («spin-up» ou «spin-down») et comme un isolant électrique ou semi-conducteur dans le sens opposé [22]. Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme demi-métallique [23 ,24]. Bien que la moitié des métaux soient ferromagnétiques, la plupart des matériaux ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux.

Le terme demi-métallique a été introduit pour la première fois par Groot et al au début des années 1980 [3], intéressés par le calcul de la structure de bande de l'alliage demi-Heusler NiMnSb [4], seuls les électrons avec une direction de spin spécifique ("vers le haut" ou "vers le bas") avaient le caractère métallique, tandis que les électrons avec le sens du spin L'autre a un comportement isolant ou semi-conducteur.



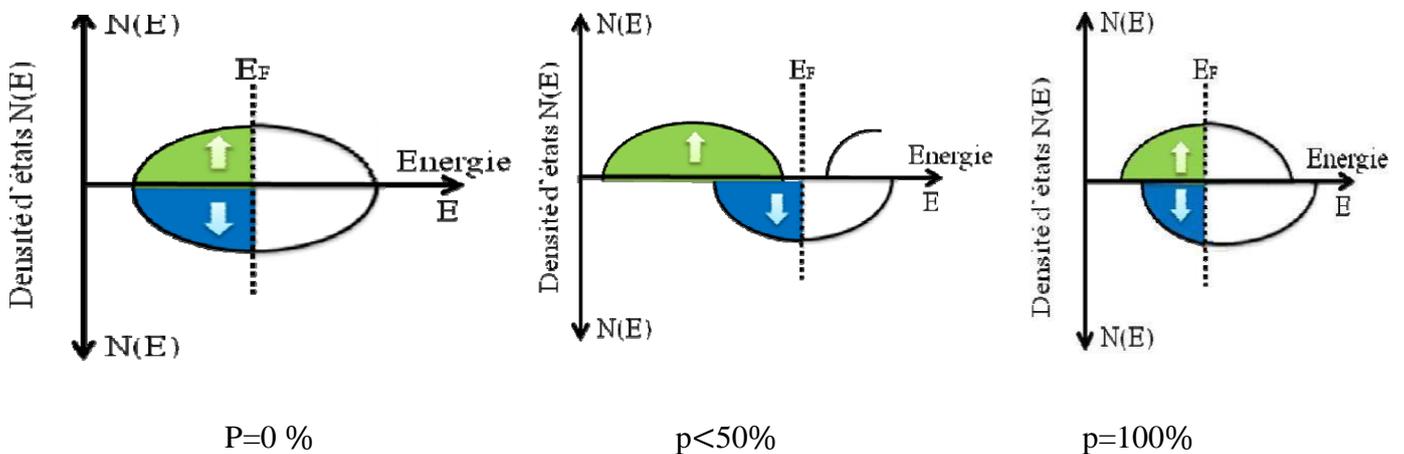
**Figure I.9 :** Illustration schématique de la densité d'états pour : (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. ( $\uparrow$ ) Spin majoritaire, ( $\downarrow$ ) spin minoritaire

La figure I.9 représente la densité d'états (DOS) dans les cas suivants: (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement des densités d'états autour du niveau de Fermi, (c) une représentation d'un métal tenant compte de la polarisation en spin des deux états sont identiques suivants les deux directions de spin, (d) montre la densité d'états d'un matériau ferromagnétique dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, cela est expliqué par la naissance d'une aimantation mesurable, et (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un isolant ou un semi-conducteur pour une direction privilégiée de spin et comme un métal pour la direction qui s'oppose; les matériaux HMF sont polarisés en spin à 100% , où ils ont un vaste potentiel d'application en spintronique et optoélectronique. Enfin (f) est le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.

En d'autres termes, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque l'un de ses deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires ( $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires ( $N\downarrow(E_F)$ ).

La définition de la polarisation en spin ( $P$ ), est la mesure de l'asymétrie en spin, elle est donnée par la relation suivante [21] :

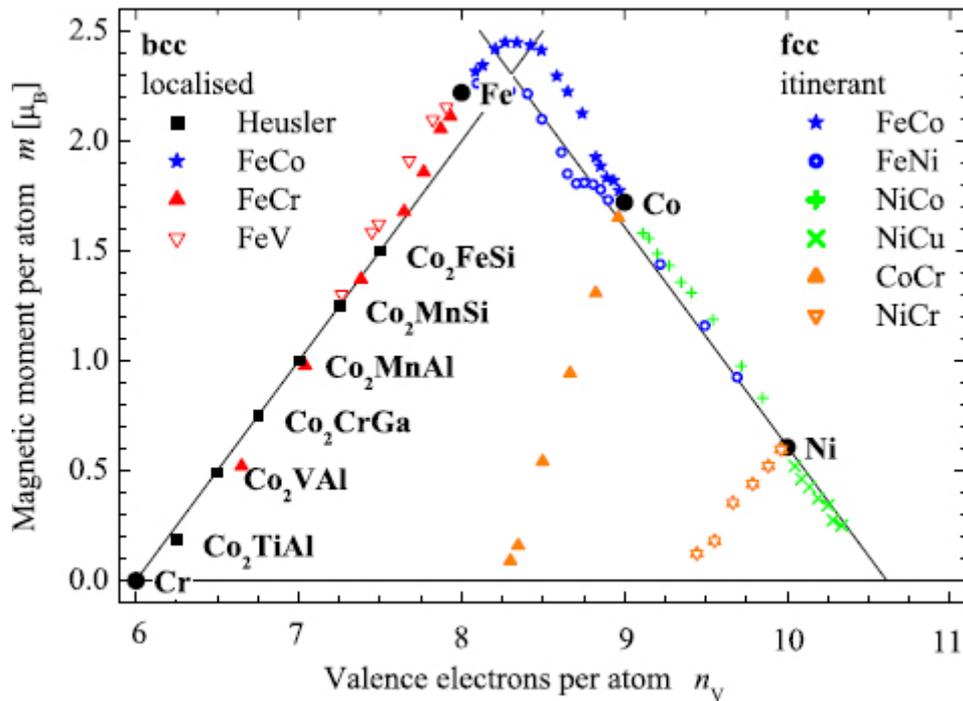
$$P = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)} \times 100 \quad (I.1)$$



**Figure I.10** : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique

## I.6. Règle de Slater-Pauling :

Slater [25] et [26] Pauling ont découvert indépendamment que le moment magnétique total ( $M_t$ ) des éléments 3D et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence ( $Z_t$ ) par atome. Ainsi, il existe une courbe, appelée le Slater Courbe de Pauling, qui représente la variation du moment magnétique en fonction du nombre total d'électrons de valence. En fonction de  $M_t(Z_t)$ , les matériaux sont divisés en deux classes. La première partie de la courbe de Slater-Pauling, est la zone de magnétisme itinérant et de nombre élevé d'électrons de valence ( $Z_t \geq 8$ ). La deuxième partie est la zone de magnétisme localisé et de faible nombre d'électrons de valence ( $Z_t \leq 8$ ). Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant. (Figure I.11)



**Figure I.11** : Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition 3D et certains de leurs alliages.

Le nombre total d'électrons de valence dans la maille élémentaire est donné par la somme du nombre d'électrons de spin-up ( $N_\uparrow$ ) et de spin-down ( $N_\downarrow$ ), tandis que le moment total  $M_t$  est donné par la différence entre eux. Ceci est résumé par les relations ci-dessous :

$$Z_t = N_\uparrow + N_\downarrow \quad (\text{I.2})$$

$$M_t = N_\uparrow - N_\downarrow \quad (\text{I.3})$$

$$M_t = Z_t - 2N_\downarrow \quad (\text{I.4})$$

Slater et Pauling ont montré que dans le cas de composés magnétiques binaires, lorsque nous ajoutons un électron de valence dans le composé, celui-ci n'occupe que des états de spin-down et le moment magnétique de spin total diminue d'environ  $1\mu_B$  [27,28]. Fait intéressant, un comportement similaire peut également être trouvé dans les composés Heusler semi-métalliques, où l'électron de valence supplémentaire occupe maintenant des états de spin-up augmentant le moment magnétique de spin total d'environ  $1\mu_B$ . Il a été montré que dans le cas des composés demi-Heusler tels que NiMnSb, le spin magnétique total dans la maille élémentaire,  $M_t$ , varie en fonction du nombre total d'électrons de valence  $Z_t$ , suivant la relation :  $M_t = Z_t - 18,28$  alors que dans le cas du full-Heusler cette relation devient  $M_t = Z_t - 24,29$ . Ces règles de Slater-Pauling (SP) relient les propriétés électroniques (l'apparition du comportement demi-métallique) directement aux propriétés magnétiques (spin magnétique total moments) et offrent ainsi un outil puissant à l'étude des composés de Heusler demi-métalliques. Il a été montré que les composés Heusler quaternaires ou demi-métalliques obéissent également au SP.

$$M_t = Z_t - 18 \quad (I.5)$$

$$M_t = Z_t - 24 \quad (I.6)$$

## Reference:

- [1] Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, Magnetisch-chemische studien. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903. 5: p. 219-232.
- [2] Heusler, F., Über magnetische manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1903. 5: p. 219
- [3] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [4] K.Watanabe, Trans.Jpn.Inst.Met, 17, pp. 220–226(1976).
- [5] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31, 1540, (1976).
- [6] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8,560, (2006)
- [7] Webster, P., et al., Magnetic order and phase transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa. Philosophical Magazine B, 1984. 49(3): p. 295-310
- [8] Paufler, P., P. Villars, LD Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986. Vols. 1–3. 3258 pp, US \$495.00 ISBN 0-87170-217-7. Crystal Research and Technology, 1987. 22(11): p. 1436-1436.
- [9] Nowotny, H. and W. Sibert, Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer (Silber)- Arsen (Antimon, Wismut)-Magnesium. Z. Metallkd, 1941. 33: p. 391-394
- [10] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, Phys. Rev. Lett, 57, pp. 2442–2445(1986).
- [11] S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, Phys. Rev. Lett, 64, pp. 2304–2308 (2004).
- [12] Heusler, O., Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. Annalen der Physik, 1934. 411(2): p. 155-201.
- [13] Bradley, A.J. and J. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys. Proceedings of the royal society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1934. 144(852): p. 340-359.
- [14] Winterlik, J., et al., Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn<sub>2</sub>CoSn. Physical Review B, 2011. 83(17): p. 174448
- [15] J. Drews, U. Eberz and H. Schuster, J. Less-Common Met, 116, pp. 271–278 (1986).
- [16] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H.Liu, J. Appl. Phys, 105, pp. 07E901 (1–3) (2009)
- [17] BENAYED, S., Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP. 2017

- [18] Brooks, J. and J. Williams, Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  Studied by Means of the Mössbauer Effect in  $^{119}\text{Sn}$ . *physica status solidi (a)*, 1975. 32(2): p. 413-417.
- [19] Webster, P., Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1971. 32(6): p. 1221-1231.
- [20] Kübler, J., A. William, and C. Sommers, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Physical Review B*, 1983. 28(4) : p. 1745
- [21] M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl, " Magnéto-résistance géante et électronique de spin ", *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10- Nov-2002
- [22] C.M. Fang, G.A. Wjis and R.A. Groot, *J.Appl. Phys*, 91, pp. 8340–8344 (2002).
- [23] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, *Phys.Rev, B* 69, pp. 144413(1–7) (2004).
- [24] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, *Nat. Mat*, 9, pp. 541– 545 (2010).
- [25] Slater, J.C., The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects. *Physical Review*, 1936. 49(12): p. 931.
- [26] Pauling, L., The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review*, 1938. 54(11): p. 899
- [27] Cuevas-Saavedra, R. and V.N. Staroverov, Exact expressions for the Kohn–Sham exchange correlation potential in terms of wave-function-based quantities. *Molecular Physics*, 2016. 114(7-8): p. 1050-1058.
- [28] Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 1998. 80(4) : p. 891.

# Chapitre II

## Résultats et discussions

## II.1 Introduction :

La DFT (théorie fonctionnelle de la densité) est une méthode de calcul quantique qui permet d'étudier la structure électronique, en principe, de manière actuellement précise, compte tenu de son application potentielle à des systèmes quantiques de tailles très variables allant de quelques atomes à plusieurs centaines, DFT est l'une des méthodes les plus utilisées, et aussi la plus prometteuse approche, pour les calculs "ab initio" de la structure des atomes, des molécules, des cristaux et des surfaces [1].

Les méthodes de type ab initio sont basées sur la solution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de quantifier les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique et son énergie d'ionisation.

La résolution de l'équation de Schrödinger à multiples particules est très complexe, et sa simplification en un système d'équations à une seule particule est plus facile à résoudre numériquement, en particulier grâce à certaines approximations [2].

### L'équation de Schrödinger :

$H\Psi = E\Psi$  Dans la structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent de la structure électronique du système étudié à « N électrons » et « M noyaux » compliquent de plus en plus le système étudié, en conséquent la mécanique classique reste incapable à traiter ce système, en revanche, il faut faire appel à la mécanique quantique dont sa base est de résoudre l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique sera évidemment déduite de l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps :

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

Où H est l'hamiltonien du système et E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre  $\psi$ . Généralement

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n}$$

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{n-n}$ , l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux  $V_{n-n}$ ,  $V_{e-n}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{e-e}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons [3].

Sous cette forme l'équation est trop complexe pour pouvoir résoudre le problème à N corps exactement, et afin de trouver des solutions acceptables, on a besoin de faire des approximations [4].

## **L'approximation de Born-Oppenheimer :**

Cette approximation est basée sur une approximation statique [5] qui déclare une grande différence de masse entre les électrons et le noyau [6], Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois), donc le mouvement des noyaux est négligeable par rapport au mouvement des électrons, Donc ses énergies cinétiques sont égales à zéro Ainsi les énergies d'interaction potentielles entre les noyaux deviennent constantes [7].

Cette approche aboutit à un hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par la configuration statique du noyau [8].

Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{Ne} \quad (\text{II.2})$$

Avec :  $T_e$  : L'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

$V_{ee}$  : L'opérateur de l'énergie répulsive entre les électrons.

$V_{Ne}$  : L'opérateur de l'énergie d'attraction noyaux – électrons.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps.

## **Approximation de Hartree :**

Douglas Hartree (1927) a proposé une méthode pour calculer les fonctions d'onde et les énergies approximatives des ions et des atomes. L'idée de base de cette approximation est que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres. L'hamiltonien de tel système écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (\text{II.3})$$

Où  $H_i$  est le Hamiltonien mono-électronique.

## **Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

Les fondements de la DFT ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et Kohn en 1964, et ces fondements peuvent être résumés en deux théories.

### **Premier théorème :**

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après Hohenberg et Kohn en considérant un système de Ne électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$ . L'Hamiltonien du système est alors défini comme suit :  $H_{el} = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^{Ne} V_{\text{ext}}(r_i \rightarrow)$  (II.4)

Où  $T$  et  $V_{ee}$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons. Rappelons que pour un système électronique est décrit par le Hamiltonien  $H_{el}$  où l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle  $[\Psi]$ . Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons  $N$  du système, nous pouvons déterminer de façon unique le Hamiltonien, en accédant facilement la détermination de l'énergie et de la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il y a deux façons de regarder un système atomique, soit à partir de son nuage d'électrons via la densité électronique, soit à travers les noyaux via une tension externe.

Il semble très clair qu'il existe une relation étroite entre ces deux grandeurs, et le résultat obtenu par Hohenberg et Kohn montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel externe et la densité électronique, c'est-à-dire ce qui semble être l'image de l'autre côté.

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

Une conséquence immédiate de ce théorème montre que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien. Ainsi, dans le cas où la densité électronique est connue, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé à travers cette dernière, où les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées.

### **Deuxième théorème :**

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.6})$$

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.

### **Les équations de Kohn- Sham :**

L'approche de Kohn et Sham (publiée en 1965) [9] propose de remplacer un système (gaz d'électrons) en interaction qui est impossible de le résoudre par un autre équivalent fictif où les particules évoluent dans un potentiel effectif (ces particules n'interagissent pas). Ce nouveau système a la même densité  $\rho(r)$  que le système réel (en interaction).

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + Vh[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.7})$$

## L'approximation du gradient général :

Le problème qui se pose pour un système d'électron réel, est que les densités de charge ne sont pas toujours homogènes, elles varient localement, et sachant que l'approximation de la densité locale n'était pas capable de résoudre ce problème car leurs calculs basés sur une fonctionnelle d'échange et de corrélation définie pour un gaz homogène d'électrons et transformée à des cas réels où le potentiel  $V_{xc}(\mathbf{r})$  ne dépend qu'à la densité locale et ne prend pas en compte les variations locales de cette densité [10]. Cela nécessite l'introduction des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation afin de traiter le problème d'inhomogénéité de la densité électronique. Cette approximation est connue sous le nom GGA (Generalized Gradient Approximation) qui repose sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité, le terme  $E_{xc}$  dans ce cas s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient est sous la forme [11] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II.8})$$

Où  $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Il existe plusieurs paramétrisations de la fonction en GGA [12-13], qui dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales et électroniques, structure de bande, ...etc.). La fonctionnelle la plus utilisée par les physiciens est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (notée PBE) [11, 14].

## Résolution des équations de Kohn et Sham :

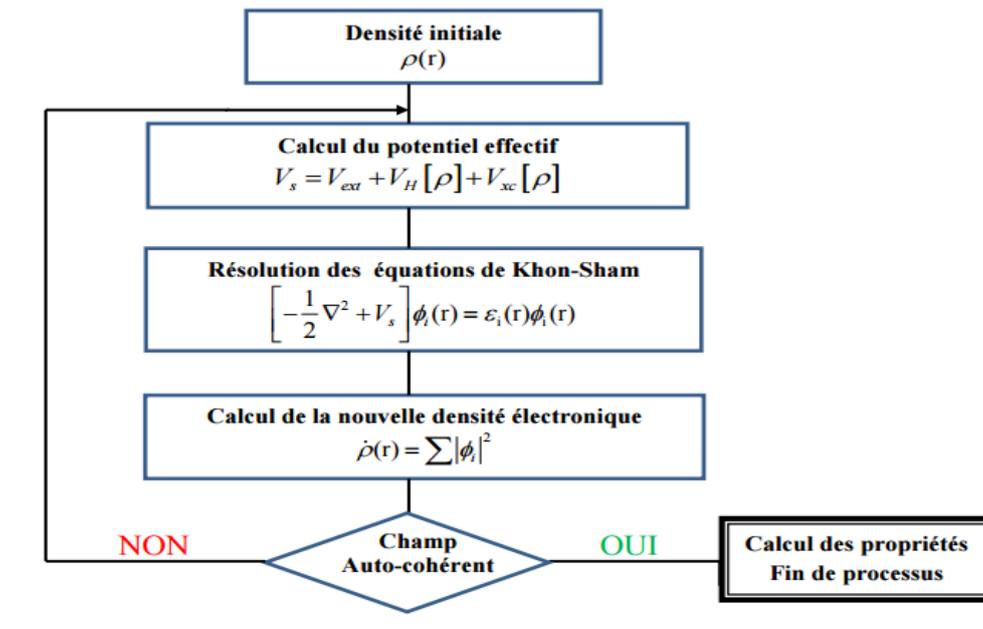
La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite de choisir une base pour les fonctions d'onde qui peut être considérée comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) qui peut s'écrire comme suit :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Où les  $\phi_j(\vec{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  sont les coefficients de développement

La solution aux équations de Kohn et Sham est de déterminer les coefficients  $C_{ij}$  des orbitales occupées qui sont supposés réduire l'énergie totale. La résolution des équations KS en fonction des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

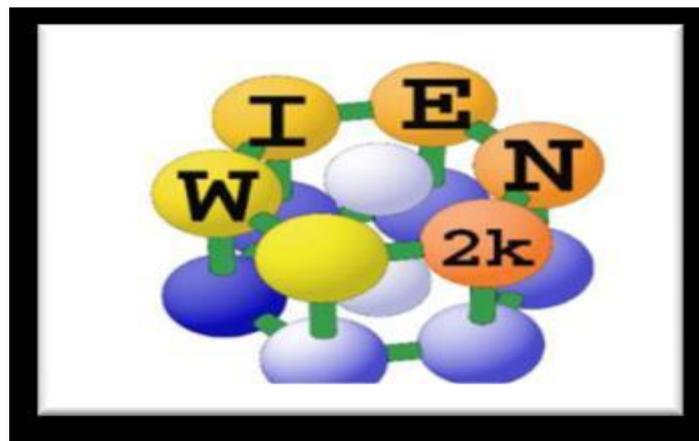
## Cycle auto-cohérent :



**Figure II.1** Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## II.2. Description et utilisations du code WIEN2k :

Wien2k est un programme de simulation informatique composé de plusieurs programmes indépendants, Il a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha et al [15]. Package Wien2k écrit en FORTRAN et fonctionne sous le système d'exploitation UNIX, Wien2k est utilisé pour effectuer des calculs quantiques pour étudier les différentes propriétés structurales, mécaniques, électriques, magnétiques. Etc. des solides périodiques. Les calculs sont effectués par ce code.



Des nombreuses propriétés des matériaux peuvent être déterminées avec ce code, parmi lesquelles on cite :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.

- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins
- La polarisation des spins (structures Ferro, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- La polarisation des spins (structures Ferro, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode (FP-LAPW). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto cohérents et pour chaque calcul nous préciserons les procédures importantes et qui sont les suivantes :

### II.2.1 Insérer les paramètres importants :

Dans cette étape, nous remplissons un fichier d'entrée appelé **case.struct** (ce qui signifie : **Nom du matériau. Structure**) avec les paramètres atomiques suivants :

- Le type de réseau.
- Le groupe d'espace.
- Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- Les angles ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ).
- Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- Les rayons de muffin-tin (Rmt), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

### II.2.2 Initialisation :

Commande **Init\_lapw** pour démarrer plusieurs programmes et exécuter à partir d'un seul programme Après avoir créé ce fichier "**case.struct**", On effectue l'initialisation par la manière successive ; ces programmes sont les suivants [16] :

- **NN** : C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Ainsi il permet de déterminer le Chapitre II : Résultats et discussions 30 rayon atomique de la sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est dénommé **cas.output nn**

- **SGROUP** : Ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier `cas.struct`, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé **cas.struct-sgroup**.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé « **case.struct\_st** », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et met en évidence les nombres quantiques (**l**, **m**) pour les harmoniques sphériques matérialisé en fichier « **case.in2\_st** ».
- **LSTART** : ce programme effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées ensuite par **DSTART**, ainsi il détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande et où on doit choisir le potentiel d'échange corrélation (LSDA ou GGA), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (**cut-off**) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise en Rydberg (Ry)
- **KGEN** : génère une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B et où cette mesh est inscrite dans le fichier « **case.klist** »
- **DSTART** : ce programme génère une densité de charge initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou « self-consistent ») par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**, l'information sera écrite dans le fichier « **case.clmsum** », mais pour le cas des systèmes à spin polarisé, « **DSTART** » doit être spécifié avec la commande `-up` (`-dn`) pour générer les fichiers « **case.clmup (dn)** ».

### Calcul auto-cohérent

Quand les étapes d'initialisation sont terminées, les processus de cycle SCF « Self Consistent Field » est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne « **run\_lapw** », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « **runsp\_lapw** ». Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}$  et où il utilise la densité d'électrons totale comme input.
- **ORB** : Ce programme est à exécuter seulement à DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.

- **LAPW1** : Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Il détermine le niveau de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées de densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- **LCORE** : Calcule les états de cœur à l'intérieur des sphères M, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER** : calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Ces principales étapes de calcul en utilisant le code de Wien2k sont illustrées sur l'organigramme de la figure II.2 ci-dessous.

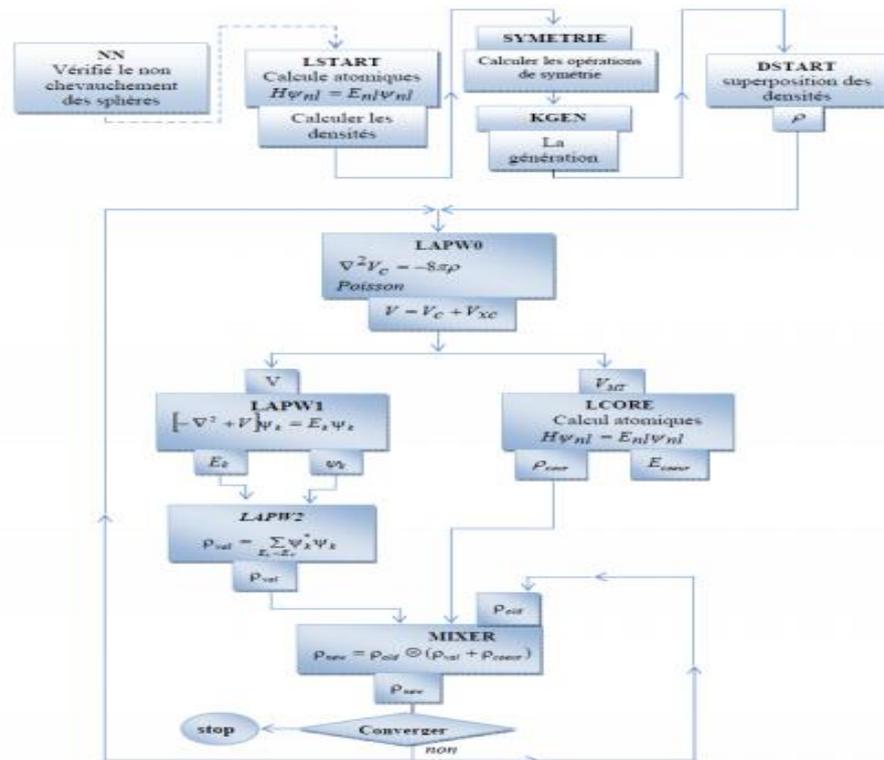


Figure II.2 : Organigramme des programmes du code wien2k

### II. 3. Détails du calcul :

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [17, 18,19]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [20,21]

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinant d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Le paramètre  $R_{MT} * K_{max}$  est choisi égale à 8, où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et  $K_{max}$  le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin.

Le tableau II.1 montre les rayons des sphères  $R_{MT}$  des différents atomes pris en considération durant les calculs par le code WIEN2k. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points.

**Tableau II.1 :** Valeurs des RMT en u.a pour les différents atomes Co, Fe, Ti, et As.

Atome	Co	Fe	Ti	As
$R_{MT}$	2.15	2.15	2.15	2.15

Le choix des rayons des sphères muffin-tin valeurs doit répondre aux critères suivants :

- Éviter le chevauchement des sphères muffin-tin,
- Éviter la fuite de la charge des électrons de cœur de la sphère,
- Etre plus larges possibles pour économiser le temps de calcul,
- Les  $R_{MT}$  des éléments s et p doivent être plus petits que ceux des éléments d.
- Le volume des sphères les plus larges ne doit pas dépasser 50% de celui des sphères les plus petites. Le tableau II.2 donne l'état de valence de chaque atome du composé CoFeTiAs

**Tableau II.2 :** Etat de valence pour chaque atome du composé CoFeTiAs.

Atome	Co	Fe	Ti	As
Etat de Valence	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup> 3d <sup>10</sup>

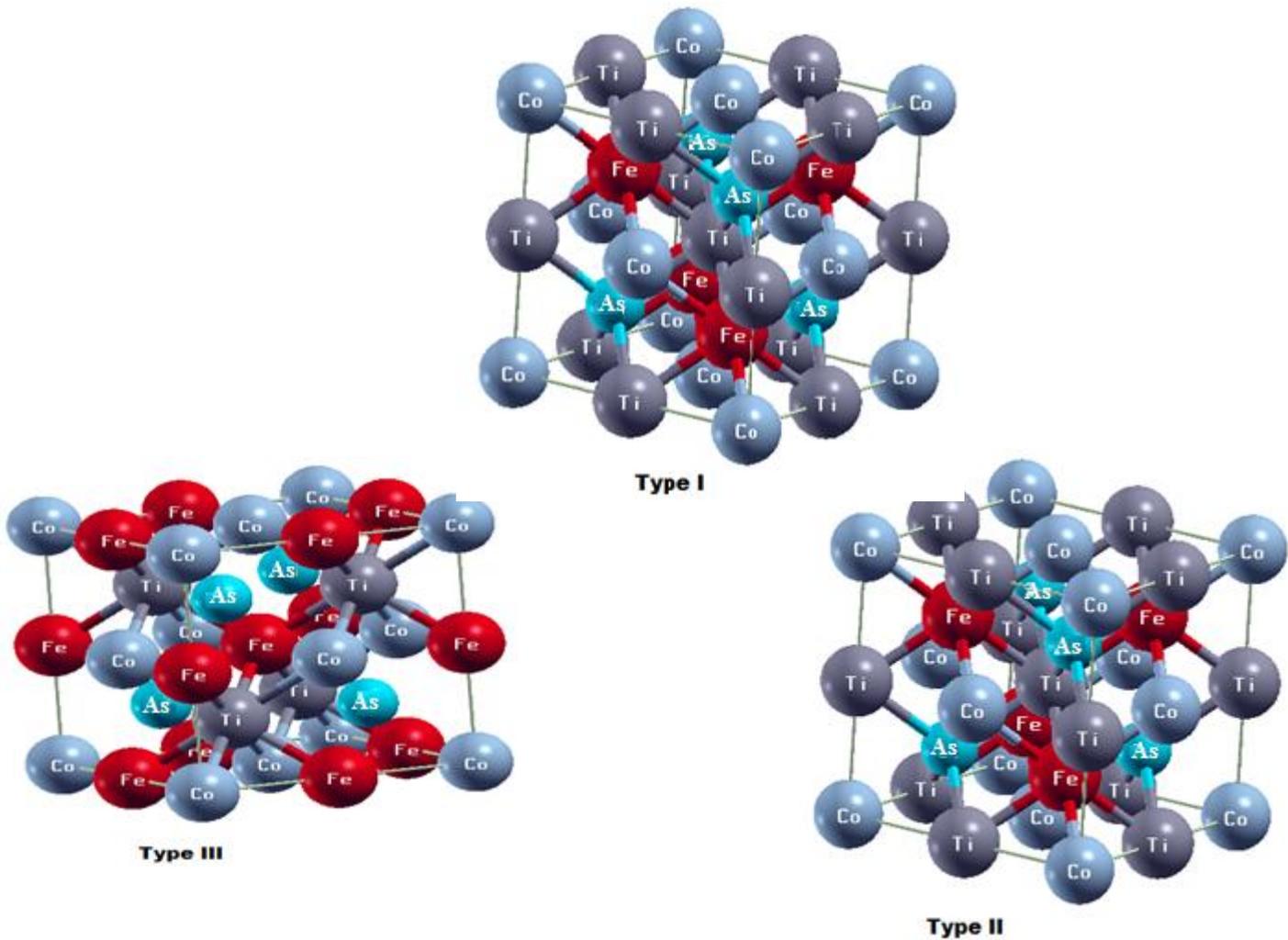
#### II.4. Propriétés structurales :

Dans un calcul de premiers principes (ab-initio) l'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental, qui vers la suite vont nous permettre de connaître d'autres propriétés physiques importantes. Les alliages Heusler quaternaires ont structure chimique  $XX'YZ$  avec la stœchiométrie de 1:1:1:1, où X, X' et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Ces composés cristallisent dans la structure cristalline de LiMgPdSn avec le groupe d'espace F43m. L'alliage Heusler quaternaire CoFeTiAs peut avoir trois types différents de structures comme les montrent dans la figure. II.1 et le tableau II.3. Ces types sont les suivantes :

**Tableau II.3** : Les différents types de la structure pour le composé CoFeTiAs.

	(0, 0,0)	(1/4,1/4,1/4)	(3/4,1/4,1/4)	(1/2, 0,0)
Type I	Co	Fe	Ti	As
Type II	Co	As	Fe	Ti
Type III	Co	Ti	As	Fe

Les différents types de structure étudiée :



**Figure II.3.** Différents types de structure pour le composé CoFeTiAs.

#### II.4.1. Energie totale et paramètres de maille :

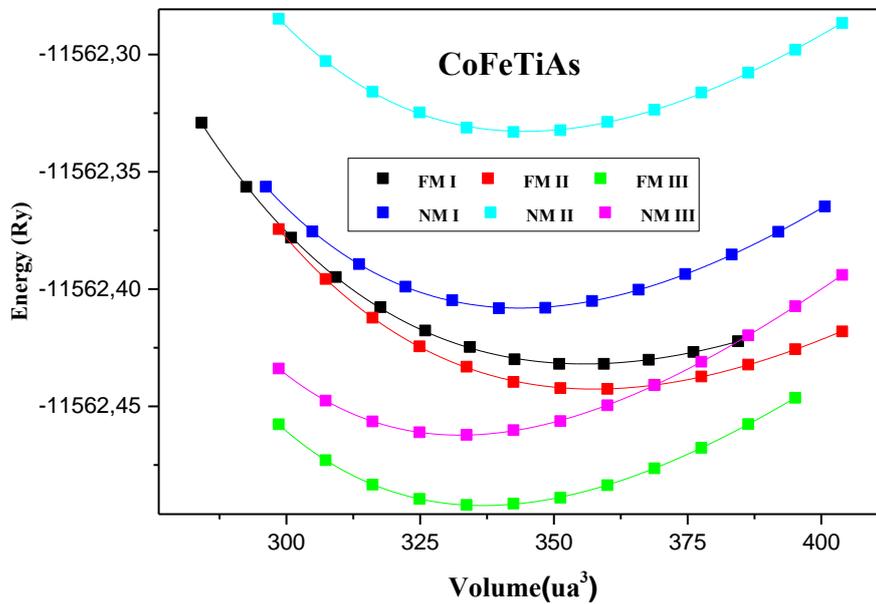
Afin d'obtenir la structure de l'état fondamental de notre alliage et l'état magnétique favorable, nous avons effectué des calculs d'énergie totale en fonction du volume pour les trois différentes types de structures possibles pour les phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM). La structure de l'alliage quaternaire a été optimisée en calculant l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les données à l'équation d'état de Birch-Murnaghan :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{II.10})$$

Où  $E(V)$  représente l'énergie totale en fonction de volume de maille élémentaire  $V$  et  $V_0$  le volume de la maille primitive à une pression nulle  $B_0$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement. Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \quad (\text{II.11})$$

Les courbes  $E(V)$  sont représentées dans la figure II.4



**Figure II.4.** Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA.

D'après la figure II.4. Nous observons que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique de type III parce que l'énergie correspondante est la plus basse. Les paramètres d'équilibre tels que le paramètre du réseau a le volume  $V_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivé  $B'$  qui correspond à l'état d'équilibre sont calculés en utilisant l'approche GGA et ils sont groupés dans le tableau suivant :

**Tableau II.4 :** Paramètre de maille  $a$  (Å), Volume de la maille, Module de compressibilité  $B$  (GPa), sa dérivée  $B'$  et  $L$ 'énergie totale (eV) de l'alliage CoFeTiAs.

Les types alliage CoFeTiAs	$a$ (Å)	$V_0$	$B$ (GPa)	$B'$	$E_0$
FM-I	5.8495	355.6636	139.5955	4.4370	-11562.431885
FM- II	5.8535	357.5238	149.9660	4.3122	-11562.442606
<b>FM- III</b>	<b>5.7370- 5.71 [22]</b>	<b>336.8043</b>	<b>184.5370</b>	<b>4.9633</b>	<b>-11562.492266</b>
NM- I	5.7991	343.6202	177.6876	4.3831	-11562.408063
NM- II	5.7971	344.5441	177.7184	4.4644	-11562.332726
NM- III	5.7240	332.4630	194.0557	5.0829	-11562.462237

## II.5. Propriétés élastiques :

Afin de confirmer la stabilité de notre matériau, nous avons étudié leurs propriétés élastiques qui nous fournissent des informations sur la rigidité, l'anisotropie des matériaux, la dilatation thermique, et la température de Debye

Le comportement élastique des matériaux est généralement décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, dite loi de Hooke. Le calcul des constants élastiques pour notre alliage est élaboré récemment par la méthode de Thomas Charpin implémentée dans le code WIEN2k [22].

Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , suite à certaines considérations de symétrie, leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre, qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation Le calcul des constants élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode de M. Mehl, qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression [23].

En utilisant le modèle de Mehl [24] , nous calculons le module ( $C_{11} - C_{12}$ ) par le tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{II.12})$$

Où  $\delta$  est la déformation appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$(\delta) = (-\delta) = (\mathbf{0}) + (C_{11} - C_{12}) V_0 \delta^2 + \mathbf{O}(\delta^4) \quad (\text{II.13})$$

Avec  $E_0$  est l'énergie du système prise dans l'état initial (sans contrainte) et  $V$  est le volume conservé de la maille élémentaire. D'après la courbe, on obtiendra la formule suivante :

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0) \quad (\text{II.14})$$

$B$  est le coefficient de la pente du graphe  $E(\delta)$  (II.15)

Où  $\delta$  est la déformation appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale

$$C_{11} - C_{12} = \frac{b}{v_0} \quad (\text{II.16})$$

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

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{II.17})$$

Enfinement, pour déterminer la troisième constante élastique  $C_{44}$ , on exerce une déformation monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivant :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \text{ après diagonalisation } \bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{II.18})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} v_0 \delta^4 + 0(\delta^4) \quad (\text{II.19})$$

Et l'équation de l'énergie totale a la forme suivante :

$$E(\delta) = b\delta^4 + E(0) \quad (\text{II.20})$$

En remplaçant l'équation II.9 dans l'équation II.10 on peut déterminer par identification le constant élastique  $C_{44}$  par la relation suivante :

$$C_{44} = \frac{2b}{v_0} \quad (\text{II.21})$$

Où  $b$  indique la pente. Les critères de stabilité sont définis comme suit :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11}$$

A partir des constantes élastiques on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes telles que :

-L'anisotropie A qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{II.22})$$

-Le module de cisaillement G qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ce dernier [25]:

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (\text{II.23})$$

-Le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{II.24})$$

-Le coefficient de Poisson  $\nu$  qui permet de caractériser la contraction du solide Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [26].

$$\nu = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (\text{II.25})$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  et les paramètres E, G,  $\nu$ , A et le rapport B/G de notre composé sont listées dans les Tableaux II.5-6.

**Tableau II.5 :** Les constants élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) et Module de compressibilité B pour le composé CoFeTiAs.

	Structure	Phase	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	B	Nature
CoFeTiAs	Type III	FM	225.7986	164.3191	83.7694	184.812	Stable

**Tableau II.6 :** Le module de Young, module de cisaillement G, coefficient de poisson  $\nu$ , paramètre d'anisotropie A et le rapport B/G pour le composé CoFeTiAs.

STRUCTURE	G	E	A	B/G	$\nu$
Stable	56.061	152.739	2.725	2.2966	.362

D'après les deux tableaux ci-dessus, Il est clair que les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11}$$

### I.5.1. Température de Debye :

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion et l'énergie de vibration à point zéro. Nous avons estimé la température de Debye en utilisant la vitesse du son moyenne  $V_m$ , par l'équation suivant :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3m}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (\text{II.26})$$

Où  $h$  est la constante du Planck,  $k$  la constante du Boltzmann,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $n$  le nombre d'atomes par unité de la formule,  $M$  la masse moléculaire par unité de la formule, la densité  $\rho = \left(\frac{M}{V}\right)$ . La vitesse moyenne du son donne par l'équation :

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.27})$$

Où  $v_l$  et  $v_t$ , est la vitesse longitudinale et transversale respectivement, et sont données par les expressions suivantes :

$$V_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{II.28})$$

Notre calcul est représenté dans le tableau (II-7) pour notre composée CoFeTiAs en utilisant l'approximation GGA. Les vitesses longitudinale  $v_l$ , transversale  $v_t$  et moyenne  $v_m$  sont calculées à partir des modules élastiques alors que la température de Deby (K) est calculée à partir de la vitesse moyenne du son.

**Tableau II.7** : vitesses de propagation du son longitudinal, transversal et moyenne ( $v_t$ ,  $v_l$  et  $v_m$  respectivement en m/s, et la température de Debye  $\theta_D$  en K, la température de fusion  $T_m$  en K).

$V_m$	$V_l$	$V_t$	$\theta_D$	$T_m$
2999.14	5730.29	2663.1	384.984	1887.4697+300

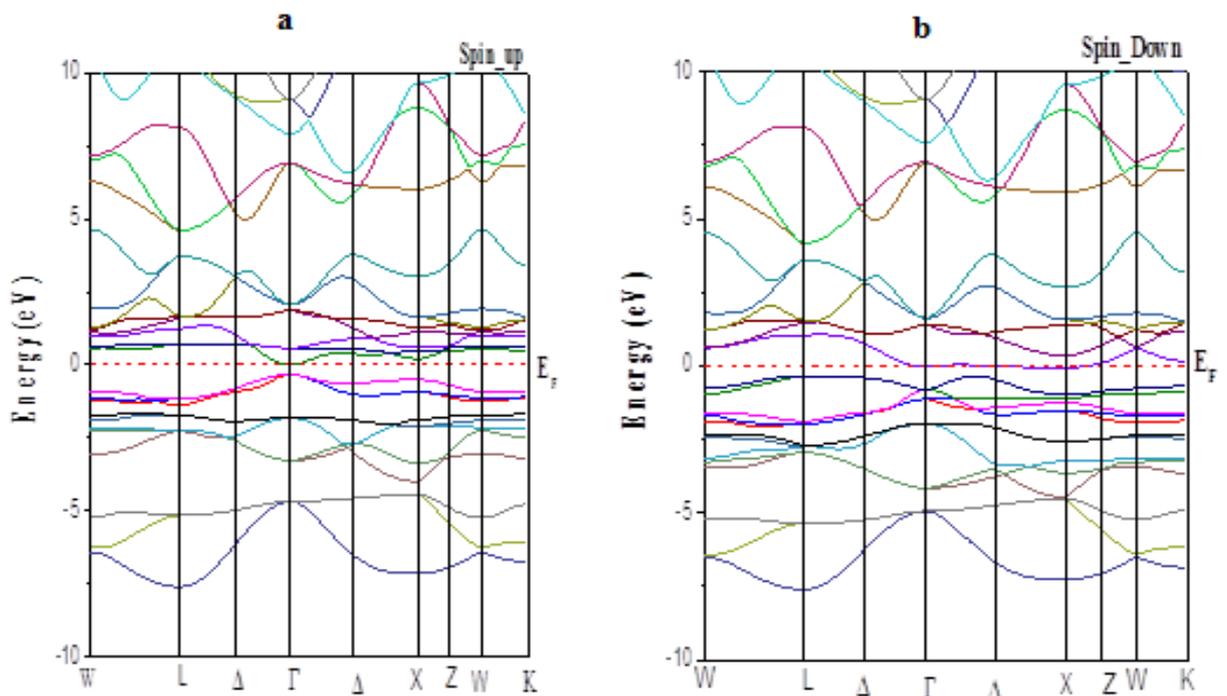
### II.6. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, et les densités d'états.

## II.6.1. Structure de bande :

La structure de bande est une représentation dans l'espace réciproque soumis à la relation de dispersion, qui nous aide à mieux comprendre le phénomène de la demi-métallicité dans un alliage. Dans cette partie nous avons étudié la structure de bande électronique de l'alliage Heusler quaternaire où nous utiliserons le paramètre de maille d'équilibre correspond à la phase FM.

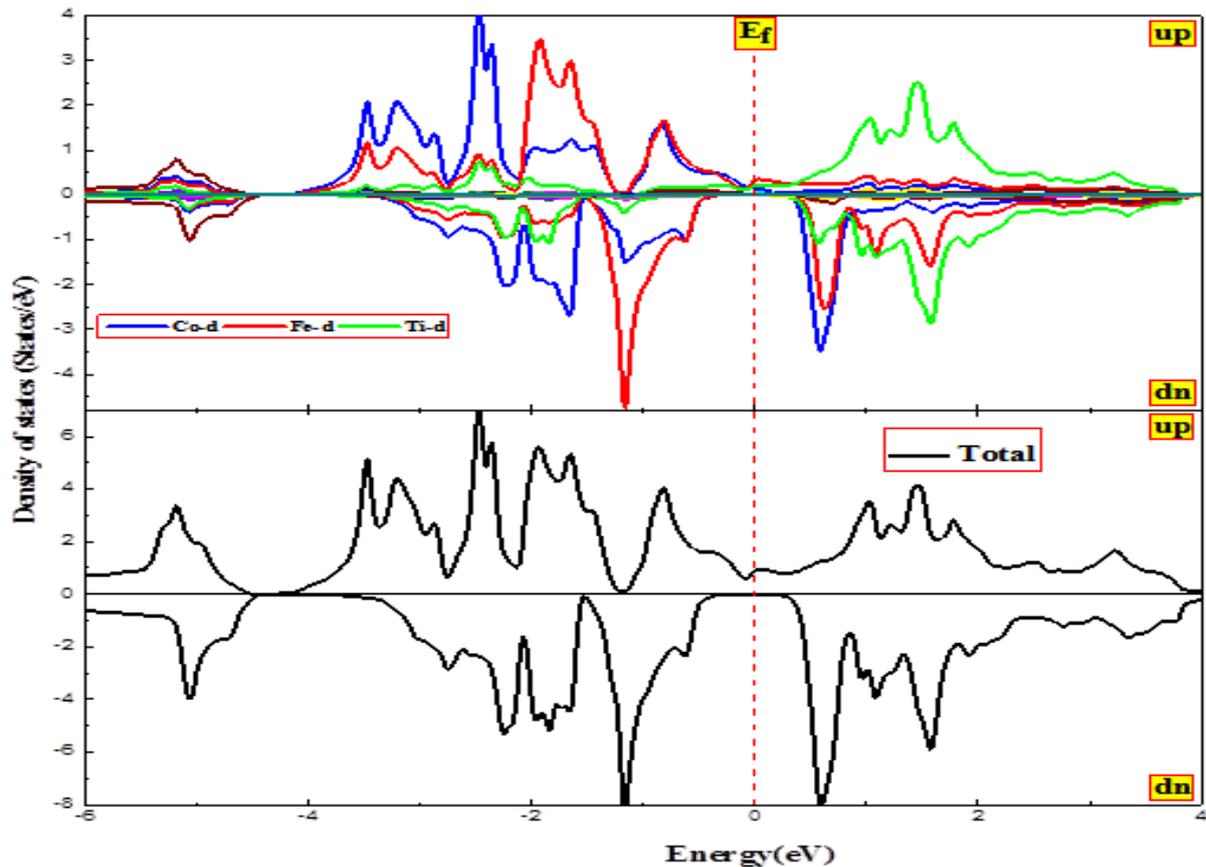
Les structures de bandes polarisées en spin (spin-up et spin-down) sont calculées en utilisant la méthode GGA. Les figures II-(5a-5b) présentent les structures de bandes de l'alliage étudié aux points et le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les deux cas de spin-up et de spindown, respectivement. À partir de la figure 5.II (a), nous voyons une interférence de niveau de Fermi ( $E_F$ ) pour la majorité des spins, qui montre un comportement semi-conducteur où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncident le même point de symétrie, ce qui signifie qu'il a un gap direct autour du niveau de Fermi de valeur  $E_{Gap} = 0.327$  eV. D'autre part d'après la Figure II.5(b), notre composé CoFeTiAs possède un caractère métallique (c'est-à-dire que le gap est nul) dans la direction des spins minoritaires



**Figure II.5 ((a),(b)):** Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Heusler quaternaire CoFeTiAs.

## II.6.2. Densité d'états électroniques :

La densité d'états est utilisée généralement pour comprendre la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down), les densités d'état totale et partielles de l'alliage CoFeTiAs dans la phase ferromagnétique sont calculées à leur état d'équilibre par l'approximation GGA, dont elles sont illustrées dans la Figure II.6.



**Figure II.6 :** Densités d'état total et partiel des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Heusler quaternaire CoFeTiAs avec le paramètre de maille d'équilibre.

D'après la figure II.6, il est clair que les électrons majoritaires (spin-up) ont un caractère semi conducteur, d'après l'apparition d'un gap au niveau de Fermi. tandis que des spins minoritaires ont un comportement métallique, confirme la propriété de demi-métallicité. La contribution des états électroniques diffère d'un atome à un autre. Autour du niveau de Fermi, la contribution vient essentiellement de l'atome Co des états 3d-Co. Les graphes confirment une forte hybridation des orbitales d-Fe et d-Co décrites ci-dessus, dans la gamme d'énergie entre -2 et 2 eV

Pour notre composé, il est clair que la densité totale des états est principalement dominée par les états d des atomes Co, Fe, pour les états de l'atome Ti on voit qu'il ya une petite contribution, alors que pour l'atome As on voit que la contribution de ces états son négligeables l'état p de l'atome As dans la gamme d'énergie de -6. à -2.5 eV.

## II.6. Propriétés magnétiques:

Les moments magnétiques total  $M_{Tot}$ , interstitiel  $M_{intet}$  atomiques du composé Heusler quaternaire **CoFeTiAs** ont été calculés en utilisant l'approximation GGA; les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.8.

**Tableau II.8 :** Moments magnétiques total, partiels en ( $\mu_B$ ) et polarisation de spin pour le composé Heusler quaternaire **CoFeTiAs** :

	$M_{Co}$	$M_{Fe}$	$M_{Ti}$	$M_{As}$	$M_{int}$	$M_{Tot}$	$P \times 100$
<b>CoFeTiAs</b>	1.083	1.144	-0.151	0.038	-0.097	2.000	100%

Le moment magnétique de notre composé est de  $1\mu_B$ , satisfaisant la règle de SlaterPauling:

$$M_t = Z_t - 24$$

$Z_t$ : est le nombre totale des électrons de valence:

$$Z_t = 26$$

$$M_t = 26 - 24 = 2\mu_B$$

Par conséquent, ce composé est un matériau demi-métallique et obéit à la règle (Slater–Pauling). La contribution de chaque atome nous donne le phénomène magnétique. Nous observons que la contribution des éléments Fe, de Co est très importante, nous constatons aussi que les deux éléments Ti et de Si, possèdent des moments magnétiques négligeables. À partir des valeurs obtenues, le moment magnétique total de ce composé est dû principalement de l'atome Fe et Co à cause de la forte contribution des états 3d-Fe autour du niveau de fermi  $E_F$ . En l'absence de résultats expérimentaux pour ce compose.

## Reference:

- [1] KHELFAOUI, F., Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des composés Full-Heusler  $X_2\text{CeAl}$  ( $X = \text{Ag}, \text{Cu}$  et  $\text{Au}$ ), 2018.
- [2] ABBOUD, N.E. and I. BOBBOU, Etude des Propriétés Structurales, Électroniques, Magnétiques et Thermodynamiques des alliages Semi-Heusler. 2019.
- [3] Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 1926. 28(6): p. 1049.
- [4] Burrau, O., *Kgl. Danske Videnskab. Selskab*, 1927. 7(1).
- [5] R.G.Parr and W.Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules ", ed. Oxford Sciences Publications, Oxford, pp. 1-325 (1989).
- [6] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.*, 71, pp. 1253-1266 (1999).
- [7] F.Jensen, "Introduction to Computational Chemistry ", ed. John Wiley & Sons Ltd (2nd ed), pp. 1-620 (2007).
- [8] J.M.Thijssen, "Computational Physics ", ed. Cambridge University press (2nd Ed), pp. 1-638 (1999).
- [9] Olevano, V. and L. Reining, Excitonic effects on the silicon plasmon resonance. *Physical review letters*, 2001. 86(26): p. 5962.
- [10] R. Arras, « Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$  », Université Toulouse III-Paul Sabatier, Thèse Doctorat, (2010).
- [11] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015)
- [12] J. P. Pedrew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46(11) (1992) 6671-6687.
- [13] A. D. Becke, « Density function exchange energy approximation with correct asymptotic behavior ». *Phys. Rev. A*, 38(6), (1988) 3098-3100.
- [14] J. P. Pedrew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (18), (1996) 3865-3868.
- [15] D.J. Shaughnessy, GR. Evans and M.I. Drby. *J. phys.* F14, 1671(1987).
- [16] Blaha, P., et al., J luitz. WIEN2k User's Guide Vienna University of Technology (June 2013), 2001.
- [17] Blaha, P., et al., wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [18] Berri, S., et al., A first-principle study of half-metallic ferrimagnetism in the  $\text{CoFeTiSb}$  quaternary Heusler compound. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2014. 354: p. 65-69.

- [19] Halder, M., et al., Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NiCoMnZ (Z= Al, Ge, and Sn). *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2015. 377: p. 220-225.
- [20] Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical review letters*, 1998. 80(4): p. 891.
- [21] Zhao, Y., N.E. Schultz, and D.G. Truhlar, Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions, 2005, American Institute of Physics.
- [22] Khenata, R., et al., Full-potential calculations of structural, elastic and electronic properties of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compounds. *Physics Letters A*, 2005. 344(2-4): p. 271-279.
- [23] Nye, J.F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* 1985: Oxford university press.
- [24] Hamza, A., *CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICOCIMIQUES DES ALLIAGES D'HEUSLER*, 2015.
- [25] Reuss, A., Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Z. Angew. Math. Mech*, 1929. 9: p. 49-58.
- [26] Yakoubi, A., O. Baraka, and B. Bouhafs, Structural and electronic properties of the Laves phase based on rare earth type BaM<sub>2</sub> (M= Rh, Pd, Pt). *Results in Physics*, 2012. 2: p. 58-65.

*Conclusion*

*générale*

## Conclusion générale :

Ce mémoire nous a permis de mieux apprendre les aspects structuraux, élastiques, électroniques, magnétiques du matériau **CoFeTiAs** appartenant à la famille des alliages Heusler quaternaire.

Ce mémoire contribue à expliquer le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K. Les simulations de type ab-initio pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret

### ➤ □ **Les propriétés structurales:**

Elles sont étudiées pour déterminer les paramètres structuraux de l'équilibre, dans les trois types de structures: type I , type II , et type III , pour les phases, magnétiques: ferromagnétique, et non magnétique. Les résultats montrent que la phase ferromagnétique type-III est la plus stable pour tous les types étudiés, ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre correspondants tels que la constante du réseau  $a$ , le volume  $V_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivé  $B'$ .

### ➤ □ **Les propriétés élastiques:**

Par ailleurs, nous avons calculé les constants élastiques de CoFeTiAs dans l'approximation GGA. On a calculé aussi le coefficient de poisson  $\nu$  , module de Young  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , la vitesse de son le facteur d'anisotropie  $A$ , le rapport  $B/G$  est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ( $\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$ ), et la température de Debye  $\theta_D$  de ce composé. Alors on peut classer notre composé comme un matériau ductile.

### ➤ □ **Les propriétés électroniques et magnétiques:**

D'après le calcul de la structure de bande électronique et de la densité d'états totale polarisée en spin (DOS), nous avons constaté la présence d'un gap direct dans le spin majoritaire. De plus, d'après les propriétés magnétiques, nous avons calculé le moment magnétique total de CoFeTiAs ainsi que le moment magnétique de chaque atome, les interactions magnétiques sont ferrimagnétiques entre Co , entre Fe .On peut dire que la présence de Fe et Co fait augmenter le moment magnétique total, la polarisation de spin est 100% en plus la règle de Slater-Pauling  $M_t = 26 - 24 = 2 \mu_B$  est vérifiée .Toutes ces propriétés permet de dire que l'alliage à un caractère demi-métallique

## Résumé:

Nous avons présenté dans ce travail, une étude théorique par modélisation des propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques du composé Heusler quaternaire CoFeTiAs. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k qui se base sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les résultats trouvés sont en accord avec d'autres calculs théoriques. Nos résultats ont montré que ce composé est un matériau demi-métallique et obéit à la règle (Slater-Pauling)  $M_{tot} = (ZT - 24)$ . Mots clés : Heusler quaternaire, Demi-métallicité; DFT ; magnétisme.

## Abstract:

In this work, we presented a theoretical study by modeling the structural, electronic, elastic and magnetic properties of the Heusler compound Quaternary CoFeTiAs. The calculations were performed by the augmented plane wave method (FP-LAPW) implemented in the WIEN2k code which is based on density functional formalism (DFT), using generalized gradient (GGA) approximation. The results found are in agreement with other theoretical calculations. Our results showed that this compound is a Half-metallic material and obeys the rule (Slater -Pauling)  $M_{tot} = (ZT - 24) \mu_B$ .

**Key Word :** Heusler quaternaire ; Half-metallicity; DFT, magnétisme.

## ملخص

الهدف من هذه الاطروحة هو دراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية، المغناطيسية، والديناميك الحرارية لمركب الهوسلر الرباعي CoFeTiAs، حيث تم اجراء الحسابات باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة (FP-LAPW) والمنفذة في كود WIEN2k الذي يعتمد على نظرية الدالية للكثافة (DFT) وباستخدام التقريب التدريجي المعمم (GGA). النتائج التي تم العثور عليها تتفق مع الحسابات النظرية وأظهرت أن هذا المركب عبارة عن مادة نصف معدنية ويخضع لقاعدة (سلاتر باولينج)

$$M_{tot} = (ZT - 24) \mu_B.$$

**الكلمات المفتاحية:** رباعي هوسلر- نصف معدنية- نظرية الدالية للكثافة – الخصائص المغناطيسية.