

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN



MEMOIRE



Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

DIVISION ETUDE ET PRÉDICTION DES MATÉRIAUX
UNITÉ DE RECHERCHE MATÉRIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par :

M^{elle} HACHEMI Sabrina

Sur le thème :

Prédiction des propriétés semi-métalliques des alliages semi-Heusler $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ pour des applications spintroniques

Soutenu publiquement le 19 Juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. BABA AHMED Nassim	MCA	Université de Tlemcen	Président
Mr. BENABADJI Mostafa Kerim	MCA	Ecole ESGEE - CPST - Oran	Examineur
Mme. Si ABDELKADER Hayet	MCA	C.U. Maghnia - Tlemcen	Encadrant

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

Remerciements

Tout d'abord, louange à Allah pour tous ses bienfaits innombrables

*Ce travail a été réalisé au sein de la Division Etude et Prédiction des Matériaux
(DEPM) affiliée à l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables
(URMER) de l'Université de Tlemcen.*

*En premier lieu, Je tiens à exprimer au fond du cœur mes sincères remerciements à **Madame Si Abdelkader Hayet** pour sa patience, sa disponibilité et pour le soutien d'accompagnement qu'elle m'a accordé. Aussi pour ses encouragements, ses orientations et ses conseils.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à **Mr. Baba Ahmed Nassim** pour l'honneur d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je tiens à remercier, également, **Mr. Benabadji Mostafa Kerim** pour l'honneur d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier **Mr BENAISSA Mohammed** pour son grand cœur et de m'avoir aidé dans ce travail.*

Un grand merci à mes chers enseignants chacun à son nom qu'ils m'ont enseigné durant les cinq dernières années.

Je remercie tous les membres de ma famille pour leur soutien et leurs encouragements particulièrement, mes parents et grands parents.

Enfin, merci à mes collègues pour les moments agréable et inoubliable passés ensemble.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A la femme la plus chère de ma vie, mon bonheur, la meilleure grand mère au monde SEDIRI SADJIA qui m'a toujours guidé depuis mes premiers pas jusqu'à ici. Merci Grand mère, c'est ton amour qui m'a permis d'attendre cette étape de ma vie que Dieu te protège.

A mon cher grand père HACHEMI ABDELKADER qu'il m'a tout donné sans rien attendre en retour, qui a tout fait pour me permettre la réussite dans ma vie, merci d'être à mes côtés et de m'avoir donné le courage et la force. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi, que Dieu te protège.

A mon père mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, qui m'a aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui.

A ma chère mère qui n'a pas cessé de m'encourager.

A ma chère tante HAKIMA

A toute ma famille

A mes camarades

A tous ceux que j'aime

Sabrina

Table des matières

Introduction générale	2
Références	4
Chapitre I : Généralité sur la spintronique	
I.1. Introduction	6
I.2. La magnétorésistance	6
I.2.1. La magnétorésistance géante (GMR)	6
I.2.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)	9
I.3. Les applications de la spintronique	10
I.4. Les différentes formes du magnétisme	11
I.4.1. Diamagnétisme	12
I.4.2. Paramagnétisme	13
I.4.3. Ferromagnétisme	14
I.4.4. Antiferromagnétisme	14
I.4.5. Ferrimagnétisme	15
Références	16
Chapitre II : Généralités sur les alliages Heusler et semi-Heusler	
II.1. Introduction	19
II.2. Alliages Heusler (Full-Heusler)	19
II.2.1. Structure cristalline	20
II.3. Alliages Heusler inverse	20
II.4. Alliages Heusler quaternaires	21
II.5. Alliages Semi-Heusler (Half-Heusler)	22
II.5.1. Structure cristalline	22
II.6. Magnétisme et alliages Heusler	23
II.7. Ferromagnétisme demi-métallique ou semi-métallique	24
II.8. Règle de Slater-Pauling.....	25
Références	28

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	30
III.2. Méthode de calcul	30
III.2.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	30
III.2.1.1. L'équation de Schrödinger	30
III.2.1.2. Théorème de Hohenberg et Kohn	31
III.2.1.3. Les équations de Kohn-Sham	32
III.2.1.4. Les approximations d'échange-corrélation	33
III.2.2. La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes	34
III.3. Détails de calcul	35
III.4. Étude des alliages semi-Heusler CoVAs et CoMnAs	35
III.4.1. Structure cristalline	35
III.4.2. Test de convergence	36
III.4.2.1. Choix du nombre de Kpoints	36
III.4.2.2. Choix de l'énergie de coupure	37
III.4.3. Propriétés structurales	38
III.4.4. Propriétés électroniques	40
III.4.5. Propriétés magnétiques	43
III.4.6. Propriétés mécaniques	43
III.4.6.1. Les constants élastiques	43
III.4.6.2. Les modules de compression, de Young, de cisaillement, le facteur d'anisotropie et le coefficient de poisson	45
III.5. Étude des composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$)	47
III.5.1. Structure cristalline	47
III.5.2. Propriétés structurales	49
III.5.3. Propriétés magnétiques	49
III.5.4. Propriétés électroniques	51
III.5.5. Propriétés mécaniques	55
Références	57
Conclusion générale	60

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La science des matériaux et la physique des solides sont au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques. Elles jouent un grand rôle dans le développement actuellement en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques.

Les dispositifs qui s'appuient sur le spin d'un électron pour effectuer leurs fonctions constituant le fondement de la « Spintronique », qui est également connu sous le nom de magnéto-électronique. La spintronique est une nouvelle branche de l'électronique dans laquelle le spin électronique, en plus de la charge, est manipulé pour produire un résultat souhaité. Tous les dispositifs spintroniques fournis selon le schéma simple : (1) l'information est stockée (écrite) en spins comme un spin d'orientation particulier (haut ou bas), (2) les spins, étant attachés aux électrons mobiles, portant l'information le long d'un fil, et (3) l'information est lue à un terminal. L'orientation de spin des électrons de conduction survit relativement longtemps, ce qui rend les dispositifs spintroniques particulièrement intéressants pour les applications de stockage de mémoire et de capteurs magnétiques [1]. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques, Une classe très importante connue sous le nom d'alliage Heusler.

Les alliages Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903, a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la semi-métallicité, par de Groot et al. en 1983, de l'alliage NiMnSb , l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de NiMnSb , plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des semi-métaux (100% de taux de polarisation en spin).

Aujourd'hui, il existe deux types des alliages Heusler: les alliages Semi-Heusler ou Half-Heusler de formule générale XYZ et les alliages Heusler complets ou Full-Heusler avec la formule X_2YZ . Les éléments X et Y proviennent du groupe de métal de transition, tandis que le composant Z est l'élément du groupe III-V. Les alliages Half-Heusler ou Full-Heusler sont caractérisés respectivement par les structures C1_b et L2_1 . Ces composés présentent un comportement magnétique très riche [2].

Les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide, et qui est une méthode dite de premier principe car elle repose sur des fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre très limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

L'objectif de ce travail est de mener une étude théorique pour déterminer des propriétés structurales, électroniques, magnétique et mécaniques des composés CoVAs et CoMnAs et leurs alliages $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) et de comparer leurs propriétés afin de montrer l'effet de concentration, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce mémoire est composé de trois chapitres. Ils sont structurés comme suit :

- **Le premier chapitre** comporte la spintronique, les applications de la spintronique, ainsi que les différentes formes du magnétisme.
- **Le deuxième chapitre** présente les alliages Heusler (full-Heusler X_2YZ et half-Heusler XYZ), leurs structures et leurs propriétés.
- **Le troisième chapitre** est consacré aux résultats et discussions, où nous rappelons dans la première partie la méthode et le code de calcul utilisés dans ce travail. Dans la deuxième partie, nous présentons l'interprétation des résultats des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des deux composés CoVAs et CoMnAs étudiés. Dans la troisième partie, nous avons étudiés les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des alliages $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) et comparés leurs propriétés afin de montrer l'effet de concentration.

Enfin, nous allons terminer ce travail par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus.

Références

- [1] M. Guezlane, « Contribution a l'étude théorique des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux demi-métalliques », Université de Batna, thèse de doctorat (2017).
- [2] I. Asfour, « Étude des propriétés physique des alliages Heusler et Half-Heusler », Université de Sidi Bel Abbès, thèse de doctorat (2018).

Chapitre I :
Généralités sur la
spintronique

I.1. Introduction

Actuellement, la spintronique est devenue incontournable dans le domaine de stockage de l'information. Bien que l'objectif de ce travail se focalise principalement à la recherche des matériaux semi-métalliques magnétiques pour les applications technologiques. Ce chapitre est réservé à la présentation de la spintronique en raison de l'importance de ce domaine dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques.

La spintronique est généralement définie comme un nouveau type d'électronique manipulant des électrons en agissant non seulement sur la charge des électrons mais aussi sur leur spin. Son développement a été déclenché par la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) des multicouches magnétiques en 1988 par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grunberg en Allemagne [1, 2]. Dans les expériences de ces premiers temps de spintronique, les courants polarisés en spin ont été générés en utilisant l'influence de l'orientation du spin sur les propriétés de transport des électrons dans les conducteurs ferromagnétiques. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [3], avait été démontrée expérimentalement et théoriquement décrit dans les premiers travaux [4, 5] plus de dix ans avant la découverte du GMR.

I.2. La magnétorésistance

I.2.1. La magnétorésistance géante (GMR)

La magnétorésistance géante (MRG en français et GMR en anglais pour *Giant MagnetoResistance*) est la première manifestation d'un effet caractéristique de la spintronique. Elle a été découverte en 1988 à Orsay par l'équipe du Pr. Albert Fert en France et Pr. Peter Grünberg Pr. Fert en Allemagne [1], elle est basée sur un empilement de deux couches ferromagnétiques, séparées par une couche métallique non magnétique, par exemple un empilement alterné de couches ultrafines de fer et de chrome (Fe/Cr). Un changement de résistance important est observé lorsque sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné.

Afin d'illustrer le principe de fonctionnement de l'effet GMR, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle (fig. I.1.b) et antiparallèle (fig. I.1.a) séparées par une couche conductrice non-magnétique [6]. Les électrons qui participent à la conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire \uparrow) ou opposé (minoritaire \downarrow) par rapport à l'aimantation des couches. Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé à la magnétisation et plus faible dans le cas contraire. Dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle, les électrons de spin majoritaire (e^{up}) passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que les électrons de spin minoritaire (e^{down}) sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée [7].

En absence du champ magnétique extérieur, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques successives sont opposés et la résistance est maximale. Dans le cas de la présence d'un champ magnétique, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques s'alignent progressivement dans l'axe du champ magnétique appliqué et la résistance électrique de la structure diminue.

Dans ce phénomène, on peut écrire la résistance équivalente de ce système dans des orientations parallèle (R_P) et antiparallèle (R_{AP}) :

$$R_P = \frac{2Rr}{R+r} \quad (\text{I.1})$$

$$R_{AP} = \frac{R+r}{2} \quad (\text{I.2})$$

r : Résistance des électrons où le spin est orienté avec l'aimantation de la couche.

R : Résistance des électrons de spin opposé ($R > r$).

La résistance de la couche non magnétique est négligeable.

On constate que $R_P < R_{AP}$ et que ces deux états de résistivité correspondent à une configuration magnétique différente. Cette différence peut alors être traduite sous la forme d'un écart relatif entre les deux valeurs de résistance (l'équation I.3). Cette différence est appelée Magnétorésistance Géante (GMR).

$$\text{GMR} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (\text{I.3})$$

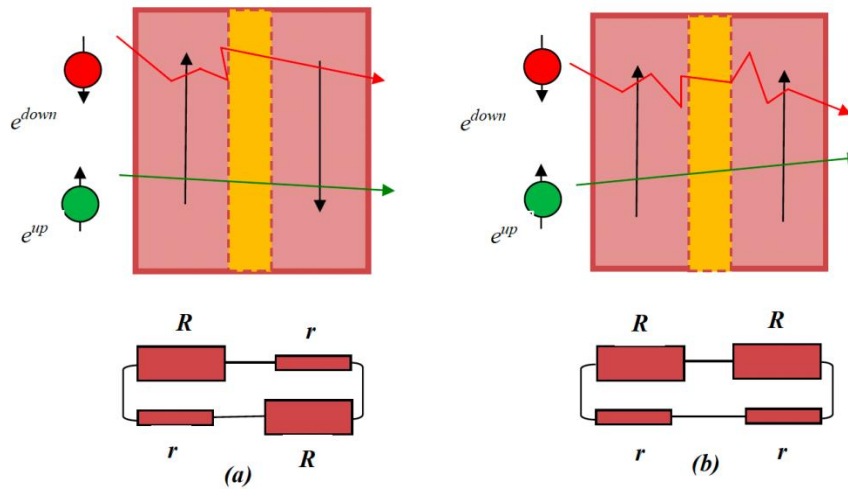


Figure I.1- Principe de fonctionnement de la magnéto-résistance géante (a) Magnétisation antiparallèle et (b) Magnétisation parallèle.

La Figure I.2 est un exemple typique du résultat expérimental de la magnéto-résistance géante sur des multicouches Fe/Cr, empilements alternés de couches de fer et de chrome ultrafines. L'épaisseur d des couches de Cr varie de 0,9nm à 1,8nm, correspond à trois couches d'atomes de Cr.

Dans ces multicouches, et pour certaines épaisseurs de Cr, les aimantations des couches voisines de Fe sont orientées dans des directions opposées par des interactions d'échange à travers le Cr [7].

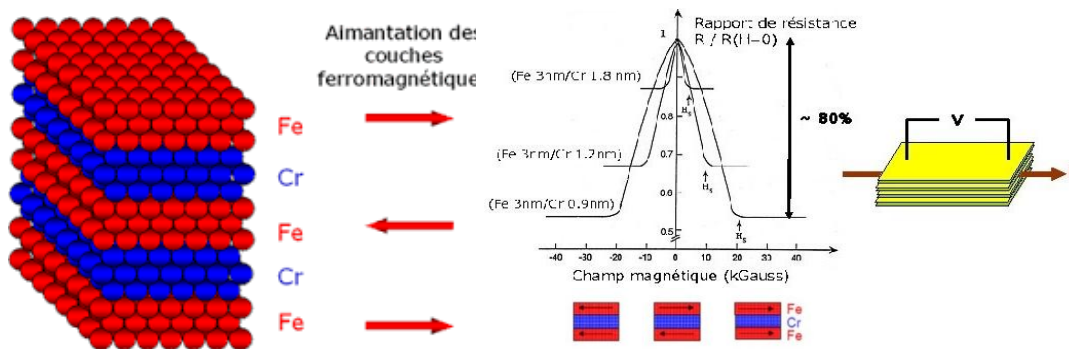


Figure I.2 -Variation de la résistivité en fonction du champ magnétique pour des multicouches Fe/Cr

Le passage d'une configuration antiparallèle AP à parallèle P est se fait par l'application d'un champ magnétique. Dans la configuration magnétique parallèle P, les

électrons d'une direction de spin peuvent traverser facilement toutes les couches magnétiques et le court-circuit par ce canal conduit à une faible valeur de la résistance. Dans la configuration antiparallèle AP, les électrons de chaque canal sont ralentis une fois sur deux en traversant les couches magnétiques, et la résistance est élevée. Cette magnétorésistance a été appelée géante car elle est beaucoup plus grande que dans la plupart des conducteurs.

I.2.2. Magnétorésistance tunnel (TMR)

La magnétorésistance tunnel (TMR : *Tunneling Magnetoresistance*) est un phénomène semblable à la magnétorésistance géante, observé dans les jonctions tunnels puis développé par IBM-Almaden afin d'augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, pour pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs [8].

La forme la plus simple d'une jonction tunnel est constituée de deux couches ferromagnétiques de coercivités magnétiques différentes (couche libre et couche piégée), séparées par une fine couche isolante (appelée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre (figure I.3). Ainsi, des électrons injectés perpendiculairement au plan de la jonction tunnel magnétique (MTJ : *Magnetic Tunnel Junction*), se polarisent au passage des couches magnétiques et peuvent traverser la barrière isolante par effet tunnel. Cette transmission tunnel n'est possible que pour certaines orientations des aimantations des deux électrodes et de spins des électrons.

La couche piégée joue le rôle de couche de référence, son aimantation étant figée soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé). L'autre couche ferromagnétique conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué.

Une variation importante de la résistance de la jonction est observée lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient. C'est pour un alignement parallèle que le courant aura plus tendance à traverser l'isolant, l'effet Tunnel étant plus probable. Mais lorsque les aimantations sont antiparallèles, c'est la résistance qui est alors maximale. L'application d'un champ magnétique permet de modifier individuellement l'orientation de l'aimantation d'une couche. Ainsi on peut passer d'un maximum de résistance à un minimum.

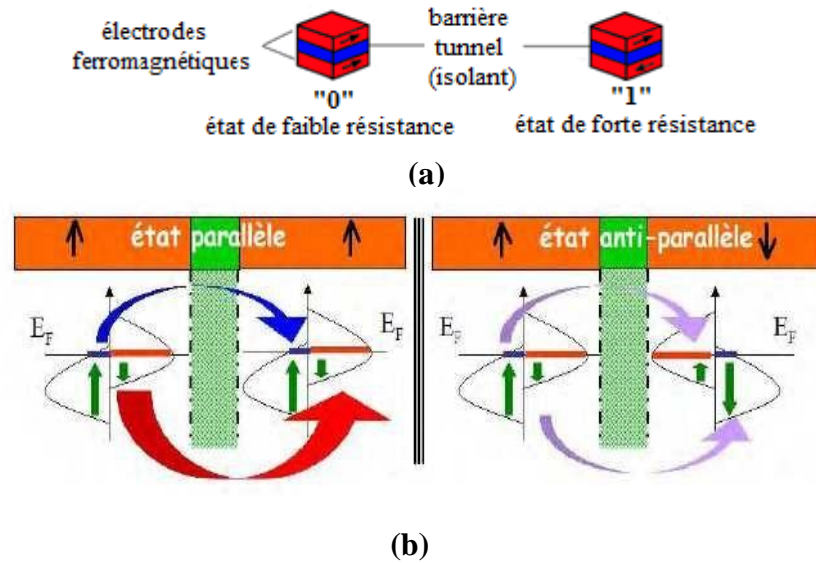


Figure I.3 - (a) Représentation des cellules mémoires constituées d'une jonction tunnel magnétique (MTJ). **(b)** principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique (JTM).

I.3. Les applications de la spintronique

La spintronique est présente actuellement autour de nous, dès la découverte de la magnétorésistance géante, les industriels de l'enregistrement magnétique ont lancé des programmes de recherche très actifs pour voir s'il était possible d'utiliser ce nouveau phénomène dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateur. C'est ainsi que les premières applications de la magnétorésistance ont vu le jour en introduisant des vannes de spin par IBM en 1998 [9].

Les vannes de spin sont des multicouches GMR, présentant une variation de résistance relativement forte (typiquement une dizaine de %) dans des champs faibles (quelques mT) et sont composées de deux couches ferromagnétiques ayant de champs coercitifs différents, séparées par une couche non magnétique suffisamment épaisse pour éviter tout couplage antiferromagnétique entre les deux couches magnétiques.

Le stockage magnétique est l'une des applications de la magnétorésistance tunnel, ainsi la mise au point des jonctions tunnel magnétiques, présentant des effets importants de magnétorésistance à température ambiante, a ouvert de nouvelles perspectives d'applications très importantes dans divers composants intégrant technologies CMOS (CMOS : *Complementary Metal Oxide Semiconductor*) et magnétisme. Les jonctions tunnel de taille submicronique utilisent, pour coder l'information, une série de « 0 » et de « 1 » correspondant

à la configuration parallèle et antiparallèle, respectivement. La rapidité de la lecture, la non volatilité et l'économie d'énergie de ces MTJ les a rendues d'une grande fiabilité dans le domaine des mémoires magnétiques non volatiles des dispositifs MRAM (MRAM : *Magnetic Random Access Memories*) [8].

La figure I.4 représente l'architecture d'une MRAM où chaque point mémoire, constitué d'une MTJ, se trouve à l'intersection de lignes de « bit » et de lignes de « word ». L'écriture est effectuée en faisant passer un courant à travers ces lignes afin de créer deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction qui vont changer à leurs tours l'orientation de l'aimantation.

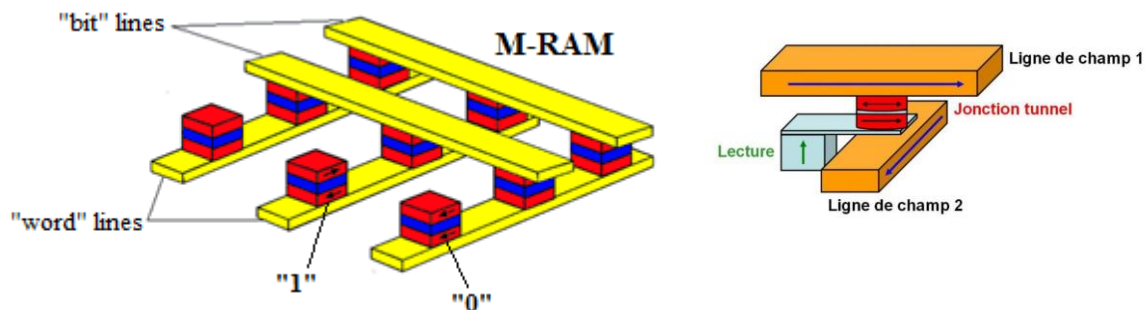


Figure I.4 - Schéma d'une MRAM construite à partir des MTJ connectées à un réseau de lignes conductrices appelées « bit » line et « word » line [10].

I.4. Les différentes formes du magnétisme

Le magnétisme est un phénomène physique, par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un matériau sur un autre. A l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique s'il possède un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques soit magnétiques ; dans ce dernier cas, la direction et parfois le module du moment magnétique peuvent dépendre de l'environnement particulier de chaque atome (nature et position des atomes voisins, température, champs magnétiques appliqués). Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume [8].

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique $\vec{\chi}$ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad (\text{I.4})$$

D'une manière générale, $\vec{\chi}$ est un vecteur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire χ .

A présent, les différentes catégories de matériaux magnétiques sont présentées comme suit :

I.4.1. Diamagnétisme

Dans ce cas, les matériaux magnétiques sont des substances qui n'ont pas de moments magnétiques en l'absence d'un champ magnétique appliqué ($H=0$).

Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur, ces matériaux acquièrent une polarisation magnétique dans la direction opposée à celle du champ appliqué (Figure I.5(a)). Une autre explication suppose que l'origine de ce phénomène provient de la distorsion des orbites atomiques et elle peut être décrite par l'application de la loi de Lenz. Par conséquent, un tel matériau est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative (Figure I.5 (b, c)) [11].

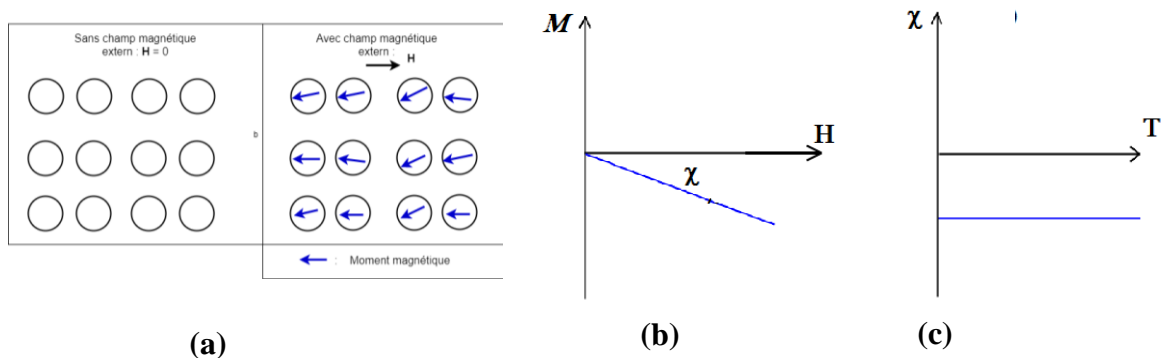


Figure I.5 - (a) Représentation sommaire d'un matériau diamagnétique **(b)** Variation sous champ magnétique H de l'aimantation M , **(c)** Variation thermique de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T

I.4.2. Paramagnétisme

Dans les solides paramagnétiques et en absence d'un champ magnétique externe, les atomes possèdent des moments magnétiques permanents, orientés aléatoirement et donnant une aimantation nulle, qui est le moment magnétique par unité de volume. Lorsqu'on applique un champ magnétique externe, les moments s'orienteront suivant ce champ et il en résulte une aimantation non nulle (Figure I.6(a)), et donc une susceptibilité positive (Figure I.6(b)). Ce phénomène se rencontre dans les atomes, les molécules et les défauts cristallins possédant un nombre impair d'électrons, les atomes et les ions avec une couche interne incomplète : l'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques [12, 13].

Le paramagnétisme est une propriété qui n'est pas intrinsèque à un matériau, mais c'est une réponse à l'application d'un champ magnétique. C'est un comportement qui dépend de la température, par exemple la matière perd son aimantation permanente au-dessus d'une certaine température critique appelée la température de Curie. La susceptibilité magnétique χ_r de ces matériaux est comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} et diminue avec la température T selon la loi de Curie. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité varie proportionnellement à la température (c'est la loi de Curie) (Figure I.6(c)) [12, 13]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (I.5)$$

C : est une constante, appelée constante de Curie.

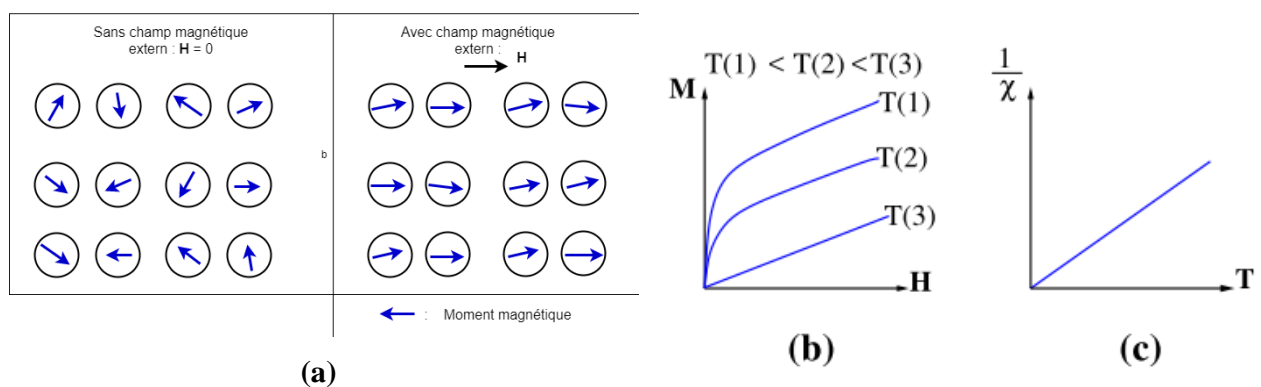


Figure I.6 - (a) Représentation sommaire d'un matériau paramagnétique. **(b , c)** Paramagnétisme des atomes libres.

I.4.3. Ferromagnétisme

Dans ce type de matériau, tous les moments magnétiques sont orientés parallèlement. Il existe alors une aimantation spontanée même en l’absence d’un champ magnétique appliqué. La plupart des solides ferromagnétiques sont des métaux tels que les métaux de transition (Fe, Co, Ni) et leurs alliages. Les éléments de transition sont les éléments de la classification périodique qui possèdent des orbitales d partiellement occupées par des électrons (Figure I.7). Le premier corps ferromagnétique connu est la magnétite (roche qui a la propriété d’attirer les métaux) [14, 15].

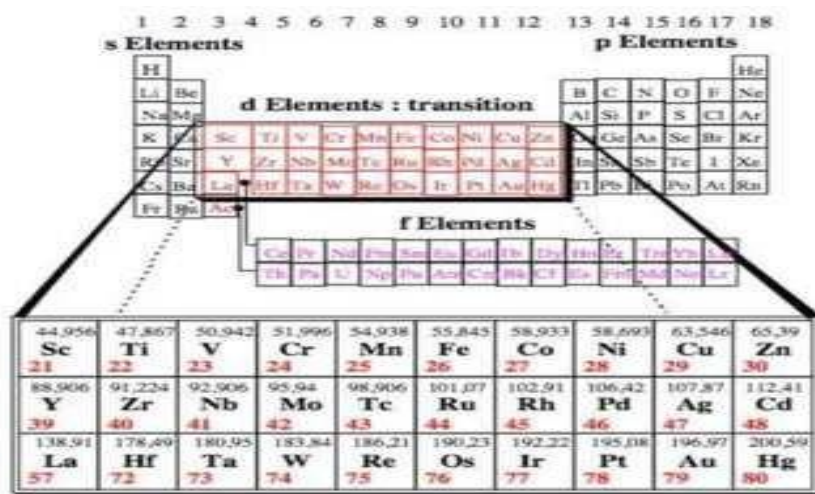


Figure I.7 - Classification périodique des éléments, les orbitales d des éléments de transition sont à l’origine des propriétés magnétiques, électriques et optiques de ces éléments et de leurs composés.

I.4.4. Antiferromagnétisme

Grâce à ce que nous avons déjà étudié, il est possible de dire que dans les matériaux antiferromagnétiques, l’interaction d’échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux ces derniers, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel θ_N , ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Si le couplage des spins d’électrons aboutit à un alignement

antiparallèle, les spins s'annuleront et aucun moment magnétique se produira. C'est ce qu'on appelle l'antiferromagnétisme (figure I.8(b)) [16].

I.4.5. Ferrimagnétisme

Nous remarquons que les moments magnétiques des atomes ne sont pas égaux et ils sont alignés de manière antiparallèle, donc le moment magnétique total dans un sens est supérieur à celui de l'autre sens, alors le moment magnétique total du matériau n'est pas nul. La susceptibilité magnétique reste élevée jusqu'à la température de Néel θ_N [17].

La Figure I.8 montre un arrangement des moments magnétiques: Ferromagnétique, Antiferromagnétique, Ferrimagnétique.

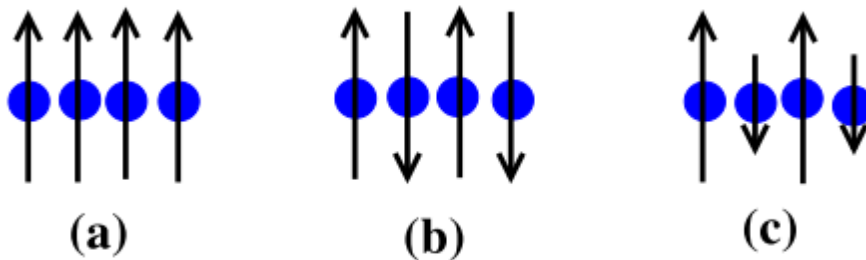


Figure I.8 - Arrangement des moments magnétiques:(a) Ferromagnétique, (b) Antiferromagnétique, (c) Ferrimagnétique.

Références

- [1] M. N. Baibich et al., “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, pp. 2472–2475, Nov. 1988.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 7, pp. 4828–4830, Mar. 1989.
- [3] “The electrical conductivity of transition metals,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.*, vol. 153, no. 880, pp. 699–717, Feb. 1936.
- [4] A. Fert and I. A. Campbell, “Two-Current Conduction in Nickel,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, no. 16, pp. 1190–1192, Oct. 1968.
- [5] A. Fert and I. A. Campbell, “Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 6, no. 5, pp. 849–871, May 1976.
- [6] M. marins de castrosuza, « Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire ». Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [7] S. Bandiera, « Jonctions tunnel magnétiques à anisotropie perpendiculaire et écriture assistée thermiquement ». Thèse de doctorat. Université de Grenoble (2006).
- [8] Bekri Djalal Eddine, « Étude computationnelle des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l’alliage Full-Heusler Sc_2VGe ». Mémoire de Master. Université de Saida (2020).
- [9] B. Dieny et al., *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1297.
- [10] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, « Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From. rst junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip ». *IBM J. Res. & Dev.* 50 (2006), 1-5.

- [11] Y. Aoki, Y. Orimoto, A. Imamura, “Quantum Chemical Approach for Organic Ferromagnetic Material Design”, First Edition, (2017), ISBN : 978-3-319-49827-0.
- [12] F. Leprince-Ringuet, “Matériaux ferromagnétiques usuels”, Article techniques de l'ingénieur, (1994).
- [13] S. Zhang, “Electric-Field Control of Magnetization and Electronic Transport in Ferromagnetic/Ferroelectric Heterostructures”, First Edition, (2014), ISBN: 978- 3-64254838-3.
- [14] R.A. McCurrie, “Ferromagnetic Materials, Structure and Properties”, (1994), ISBN: 012-482495-1.
- [15] K. Hoselitz, “Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys”, First Edition, (1952).
- [16] D. Jiles, “Introduction to Magnetism and Magnetic Materials”, (1991), ISBN: 978-0-41238640-4.
- [17] Perez, Carles, Fleckinger, “Electromagnetisme : fondements et applications”, Fourth Edition, (2002), ISBN: 2-10-005574-7.

Chapitre II :

Généralités sur les alliages Heusler et semi-Heusler

II.1. Introduction

En 1903, L'ingénieur allemand Friedrich Heusler a découvert dans ses travaux un alliage contenant du cuivre, du manganèse et de l'aluminium de formule moléculaire Cu_2MnAl [1, 2]. Cet alliage se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétiques [3, 4].

Les alliages Heuslers sont des composés constitués de matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec une structure cristalline cubique à faces centrées, et ils sont classés en deux grandes catégories selon leur composition chimique. La première famille est la famille Heusler (Full-Heusler) avec une stoechiométrie de type 2:1:1. Les alliages appartenant à cette famille ont une composition chimique de la forme X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un semi-conducteur ou un métal non magnétique. La seconde famille est de type 1:1:1, appelée Half-Heusler de formule chimique XYZ. Un grand nombre d'alliages Heusler de ces deux séries peuvent être formés en combinant les différents éléments selon le schéma de couleurs illustré à la Figure II.1 [5].

Composés Heusler X_2YZ

H																	He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																															
Fr	Ra																																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		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
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 II.1 – Répartition des éléments composants des alliages dans le tableau périodique. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert.

II.2. Alliages Heusler (Full-Heusler)

Les alliages Heusler (Full-Heusler) sont des alliages ternaires (La formule générale est X_2YZ) composés de deux métaux de transition X, Y et Z est un élément du groupe III, IV, V du tableau périodique. Dans certains cas, l'élément Y peut être remplacé par une terre rare ou un métal alcalino-terreux. L'emplacement du double atome X est toujours au début de la formule, tandis que l'atome Z est placé à la fin de la formule.

II.2.1. Structure cristalline

Ces composés sont connus par la formule chimique X_2YZ , et la maille conventionnelle cubique avec un groupe d'espace $Fm-3m$ (N° 225) [6]. X_2YZ cristallise dans la structure Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$) comme prototype. Les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff 8c, 4a et 4b. Les atomes X occupent les sites tétraédriques 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y sont placés aux sites octaédriques 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et les atomes Z sont situés au sommet 4a ($0, 0, 0$) et aux centres des faces. La structure de l'alliage Heusler est illustrée dans la Figure II.2.

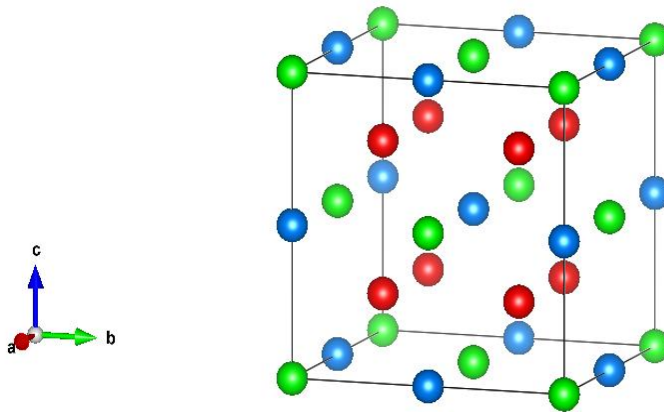


Figure II.2 - Structure de l'alliage Heusler (full-Heusler). Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert.

II.3. Alliages Heusler inverse

Les alliages Heusler inverse sont caractérisés par un nombre de valence de Y est supérieur à que celui de X dans la même période ($Z(Y) > Z(X)$), ce type de structure inverse est moins fréquemment observée [7]. Ces composés sont désignés dans la littérature par X, avec le prototype $CuHg_2Ti$. Cette structure est présentée dans le groupe d'espace N°216 (groupe d'espace cubique $F-43m$) [7].

Cette structure est décrite par quatre sous-réseaux cfc interpénétrant, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Les atomes X sont placés sur les positions 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4c ($1/4, 1/4, 1/4$)

et 4a (0, 0, 0) respectivement. La Figure II.3 montre la différence entre les deux structures des alliages Heusler régulière et inverse.

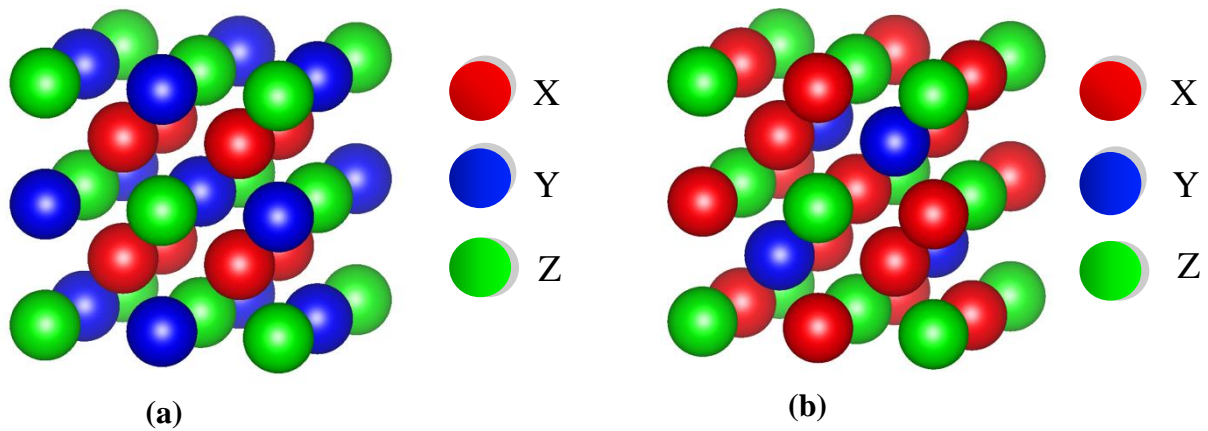


Figure II.3 - Les deux structures Heusler (Full-Heusler) : (a) régulière et (b) inverse.

II.4. Alliages Heusler quaternaires

Il existe une autre famille des alliages Heusler, c'est le cas de composés Heusler quaternaires où leur formule générale est $XX'YZ$ [6], les deux éléments différents X et X' occupent les positions 4a et 4d respectivement tel que la valence des atomes X est supérieur à la valence des atomes X', et la valence de Y est strictement inférieur à celle des deux (X et X'). L'élément Y est situé aux positions 4b tandis que l'élément Z est placé sur les positions 4c. Cette structure cristallise dans la structure cubique de type LiMgPbSn (groupe d'espace N°216) [8]. La Figure II.4 montre la structure des alliages Heusler quaternaire.

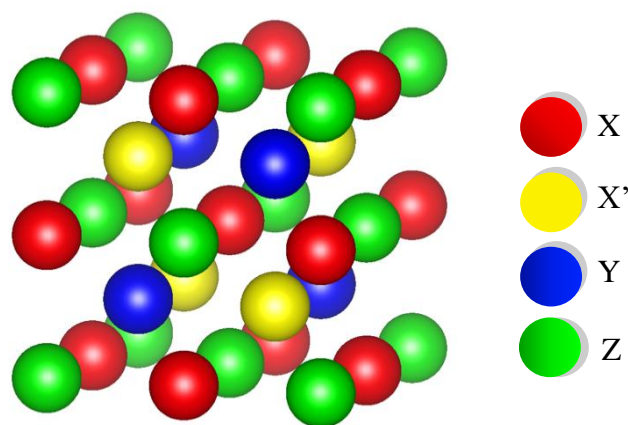


Figure II.4 - Structure des alliages Heusler quaternaire.

II.5. Alliages Semi-Heusler (Half-Heusler)

Les alliages semi-Heusler (Half-Heusler) sont des intermétalliques ternaires définies par la formule générale XYZ, ces composés sont constitués de deux parties, une partie est covalente et l'autre ionique. Les atomes qui occupent les sites X et Y possèdent un caractère cationique, alors que le site Z est considéré comme l'équivalent anionique [9].

II.5.1. Structure cristalline

Les alliages semi-Heusler XYZ cristallisent dans une structure cubique, groupe d'espace F-43m (N° 216) [4] connue sous la structure $C1_b$. La structure semi-Heusler peut être considérée comme trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les éléments X, Y et Z, qui occupent respectivement les positions de Wyckoff 4c ($1/4, 1/4, 1/4$), 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4a (0, 0, 0). La structure de l'alliage semi-Heusler est représentée dans la Figure II.5.

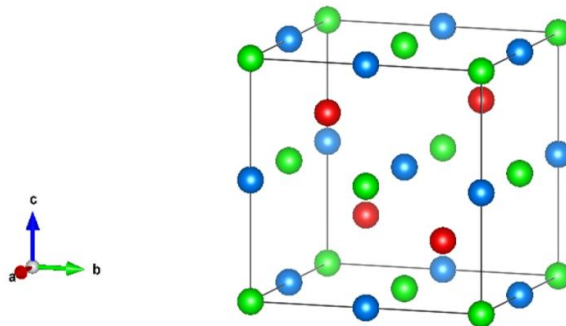


Figure II.5 - Structure de semi-Heusler (Half-Heusler). Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert.

En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure comme indiquant dans le tableau II.1. La structure semi-Heusler $C1_b$ peut être considérée comme un sous-réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, et même les sites octaédriques 4b sont occupés. Cette description explique l'interaction de la liaison covalente entre deux éléments contenus et qui définit les propriétés électroniques du matériau. Selon cette description, les atomes sur les sites 4a et 4b forment un sous-réseau de type Rock-Salt (NaCl), dont l'ordre ionique dépend de la nature chimique des éléments.

Atome	X	Y	Z
1 ^{er} arrangement	4a	4b	4c
2 ^{eme} arrangement	4b	4c	4a
3 ^{eme} arrangement	4c	4a	4b

Tableau II.1 - Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.

II.6. Magnétisme et alliages Heusler

En 1903, Friedrich Heusler découvre que le composé Cu_2MnAl devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas ferromagnétiques [1, 2]. Malheureusement, il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans $MnNiSb$ par De Groot et al. et dans Co_2MnSn par Kübler et al. en 1983, pour que les matériaux Heusler ont retrouvé un intérêt scientifique.

Les composés semi-Heusler XYZ présentent un sous-réseau magnétique car seuls les atomes en position octaédriques portent des moments magnétiques locaux, comme le montre la Figure II.6 (a). Dans le composé Heusler X_2YZ , la situation est assez différente, car deux atomes X occupent des positions tétraédriques ; cela permet des interactions magnétiques entre les atomes X et forme un deuxième sous-réseau magnétique plus délocalisé, comme le montre la Figure II.6 (b), il existe deux sous-réseaux magnétiques dans lesquels on peut trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique. En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X_2YZ peuvent présenter divers phénomènes magnétiques, dont plusieurs types sont connus aujourd'hui, tels que le ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique [9].

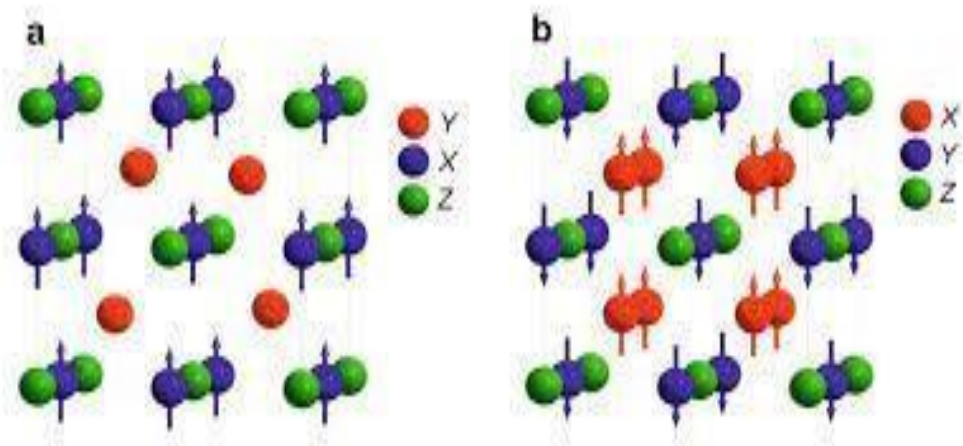


Figure II.6 - (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ (b) Alliages Heusler de X_2YZ

II.7. Ferromagnétisme demi-métallique ou semi-métallique

Le terme de semi-métallicité a été introduit pour la première fois par De Groot et al. qui s'intéresse au calcul de la structure de bande de l'alliage semi-Heusler NiMnSb, uniquement les électrons d'une orientation de spin donnée («up » ou « down ») ont des propriétés métallique, tandis que les électrons de l'autre direction de spin ont un comportement isolant ou celui d'un semi-conducteur. Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme semi-métallique [8]. Autrement dit, un semi-métal a une polarisation en spin de 100 % car l'une des 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:

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

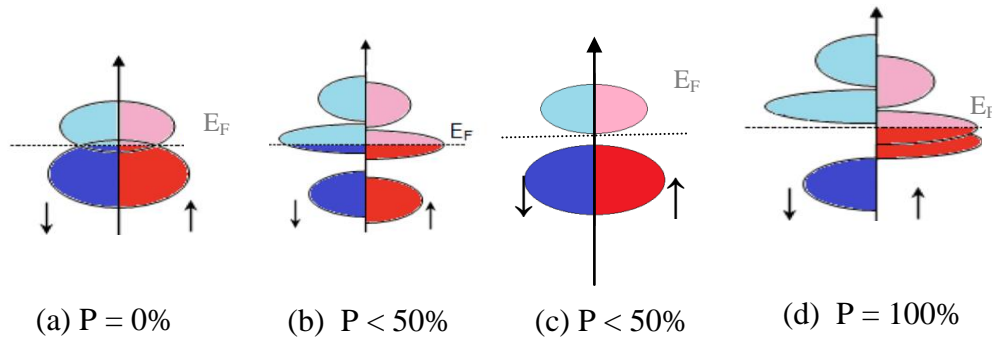


Figure II.7 - Représentation schématique de la densité d'états d'un : (a) métal non magnétique, (b) métal magnétique, (c) semi-conducteur non magnétique et (d) demi ou semi-métal.

II.8. Règle de Slater-Pauling

Dans les alliages Heusler, le moment magnétique varie régulièrement en fonction du nombre d'électrons de valence et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé " Slater-Pauling " [10]. Il peut être estimé à partir du nombre moyen d'électrons de valence (N_V) par atome. En général, dans les alliages Full-Heusler semi-métallique avec la formule chimique X_2YZ , la bande minoritaire est occupée par 12 électrons. Si Z représente le nombre total d'électrons de valence, et M le moment total par unité de formule (mesuré en magnéton de Bohr), alors Z est donné par la somme du nombre d'électrons majoritaires (N_\uparrow) et minoritaires (N_\downarrow), tandis que M est donné par leur différence :

$$Z = N_\uparrow + N_\downarrow; M = N_\uparrow - N_\downarrow \quad (\text{II.2})$$

D'où, $M = Z - 2 N_\downarrow$

Par définition, les semi-métaux ferromagnétiques présentent un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi.

En général, dans les alliages Full-Heusler semi-métallique avec la formule chimique X_2YZ , la bande minoritaire est occupée par 12 électrons donc $N_\downarrow = 12$ et le moment magnétique total M est donné par :

$$M(X_2YZ) = N_V - 24 \quad (\text{II.3})$$

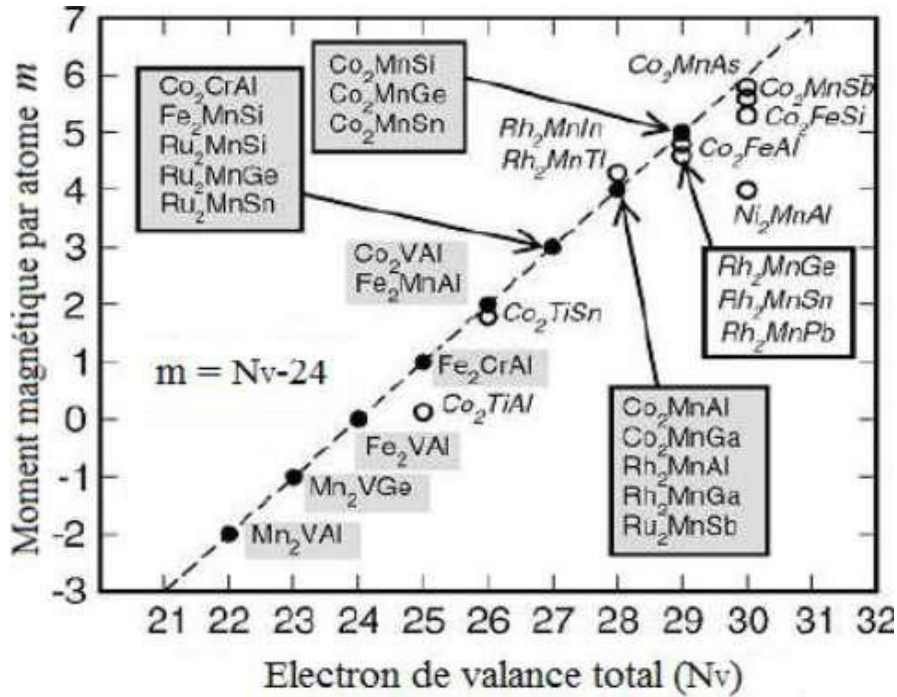


Figure II.8 - Courbe de Slater-Pauling représentant le moment magnétique total en fonction du nombre d'électron de valance total (N_v) pour les alliages Full-Heusler.

Comme le montre la figure II.8, les moments magnétiques totaux en fonction du nombre total d'électrons de valance suit cette règle de "Slater-Pauling" représentée par la ligne en pointillée sur le graphe pour certains alliages Full-Heusler étudié par I. Galanakis et al [5]. Nous remarquons qu'un certain nombre d'alliages Full-Heusler symbolisés par des points noirs sur ce même graphe, obéissent à cette règle de Slater-Pauling. Nous apercevons aussi que le moment magnétique augmente de $1\mu_B$ lorsque le nombre d'électrons de valance augmente de 1 dans ces alliages. Alors que les composés qui s'écartent légèrement de la ligne en pointillée ne suivent pas exactement cette règle.

Pour les composés semi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire XYZ, la bande minoritaire contient 9 électrons de valance donc $N_{\downarrow} = 9$ et le moment magnétique total M est donné par :

$$M(XYZ) = N_v - 18 \quad (II.4)$$

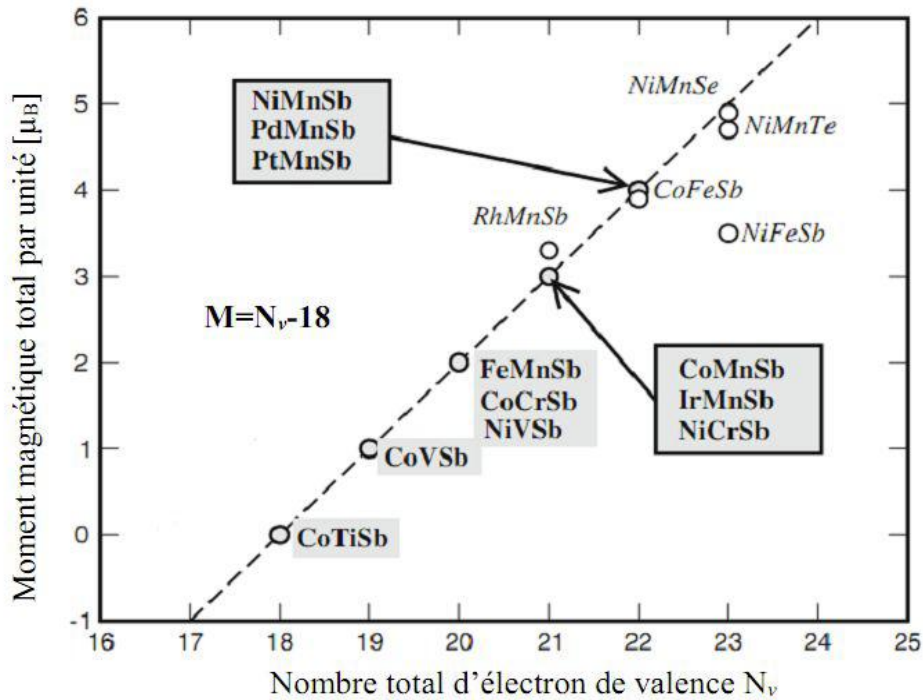


Figure II.9 -Moments de spin totaux calculés pour tous les alliages semi-Heusler étudiés.

La Figure II.9 illustre les moments magnétiques totaux calculés [4] en fonction du nombre total d'électrons de valence pour les alliages semi-Heuslers. Les composés situés sur la diagonale pointillée suivent la règle $M = N_v - 18$, où M est le moment magnétique total en une quantité entière, et N_v le nombre d'électron total compris dans la valence du composé semi-Heusler. D'après la courbe, on remarque que la valeur du moment magnétique total est comprise dans l'intervalle entre 0 et 5 μ_B si N_v est supérieur ou égale à 18 électrons. Il est important de noter que la valeur 0 μ_B correspond à la phase semi-conductrice et la valeur 5 μ_B correspond au cas où tous les 10 états d majoritaires sont complètement remplis.

Références

- [1] F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt, Verh DPG 5, (1903)220.
- [2] F. Heusler, Verh. DPG 5, (1903)219.
- [3] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [4] H. Abbassa, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse de doctorat (2015).
- [5] A. Bahnes, « Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes », Université de Mostaganem, Thèse de doctorat (2018).
- [6] F. Faid, « Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe », Université d'Oran, Thèse de doctorat (2018).
- [7] T. Hellal, « Etude premier principes du ferromagnétisme dans les alliages à base de terres rares et métaux de transition », Université de Sidi Bel Abbes, Thèse de doctorat (2019).
- [8] D. Bentaifour, « Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire $\text{NiCoMnGe}_x\text{Sn}_{1-x}$ », Université de Mostaganem, Thèse de doctorat (2017).
- [9] H. Zenasni, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse de doctorat (2013).
- [10] A. Cherifi, « Etude de premier-principes des matériaux intermétalliques », Université de Sidi Bel Abbes, Thèse de doctorat (2017).

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Notre travail vise à prédire les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des deux alliages semi-Heusler CoVAs, CoMnAs et leur composé $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), alors nous allons examiner l'effet de l'addition du Mn sur certaines propriétés de l'alliage semi-Heusler CoVAs.

III.2. Méthode de calcul

Les méthodes ab initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

III.2.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT) est une méthode de calcul quantique. Elle est introduite au milieu des années soixante par les chercheurs Hohenberg, Kohn [1], et Sham [2, 3], et utilisée dans le cadre de la simulation numérique en physique et en chimie. Selon la théorie de la fonctionnelle de la densité, il est possible de décrire les propriétés de l'état fondamental d'un solide à partir de sa densité électronique [4].



La DFT devient plus vite une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs ab initio de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces.

III.2.1.1. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger indépendante du temps d'un système de N électrons dans l'état stationnaire, cette équation est donnée par la formule suivante :

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

Où :

-  H : l'hamiltonien du système.
-  E : l'énergie de l'état fondamental.

✚ ψ : la fonction d'onde de ce système.

Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_{n+} V_{n-n+} V_{n-e+} V_{e-e+} T_e \quad (\text{III.2})$$

✚ T_n est l'énergie cinétique des noyaux.

✚ V_{n-n} : l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

✚ V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

✚ V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

✚ T_e : l'énergie cinétique des électrons.

III.2.1.2. Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est fondée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(r)$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants [1, 3].

Théorème 1: « Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ » [5].

Théorème 2: « L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho(r)]$ et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \rho_0(r)$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental » [5].

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{III.3})$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{III.4})$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si elle est connue, alors il est facile d'utiliser le principe de variation pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Mais malheureusement, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucune indication concernant la forme de $F[\rho]$ [4]. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment permettant de traiter ce problème.

III.2.1.3. Les équations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont publié une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. L'approche de Kohn et Sham 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 $\rho(\mathbf{r})$ que le système réel (en interaction). Les équations de Kohn-Sham est donnée par la formule suivante [6]:

$$H_{KS}\psi_i = [T_e(\mathbf{r}) + V_{eff}] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{III.5})$$

Où :

- ✚ ε_i l'énergie de l'état $\psi_i(\mathbf{r})$.
- ✚ $T_e(\mathbf{r})$ est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction.

Les particules fictives subissent un potentiel effectif V_{eff} , qui est la somme de trois potentiels:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.6})$$

- ✚ V_{xc} : est le potentiel d'échange-corrélation.
- ✚ V_H : est le potentiel de Hartree.

Ces deux potentiels s'expriment en fonction de la densité électronique :

$$\mathbf{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (\text{III.7})$$

$$\mathbf{V}_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{III.8})$$

III.2.1.4. Les approximations d'échange-corrélation

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement pour décrire l'énergie d'échange-corrélation $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ d'un système électronique est l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation des gradients généralisés (GGA) [7]:

➤ L'approximation de la densité locale(LDA)

L'approximation de la densité locale est basée sur le modèle d'un gaz homogène électronique en interaction [8] et consiste à supposer que le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale [4]. Pour cette approximation, Kohn et Sham ont proposé que le système étudié se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons et ils ont proposé aussi que la densité varie assez lentement à l'intérieure de ce système, elle est supposée être localement [3, 4]. L'énergie totale d'échange-corrélation peut s'écrire :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{III.9})$$

✚ $E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}$: est l'énergie d'échange et corrélation calculée en LDA.

✚ ϵ_{xc} : est l'énergie d'échange et corrélation par électron baignant dans un gaz de densité uniforme ρ [7].

La méthode LDA a tendance à sous-estimer le terme d'échange alors qu'elle surestime le terme de corrélation, ce qui à cause de la compensation entre ces deux termes donne au final d'assez bon résultat. Néanmoins le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations

électroniques. De plus, certaines erreurs du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas uniformes localement, sont systématiques [7].

➤ **L'approximation des gradients généralisés (GGA)**

L'approximation GGA est une correction des défauts de la LDA en implémentant une dépendance au gradient de $\rho(r)$ au terme d'échange-corrélation. Cela dans le but de décrire les variations purement locales de la densité électronique [7].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dr \quad (\text{III.10})$$

✚ E_{XC}^{GGA} est l'énergie d'échange et corrélation calculée en GGA.

✚ ε_{xc} est l'énergie d'échange et corrélation par électron baignant dans un gaz de densité uniforme ρ [7].

III.2.2. La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

L'idée fondamentale d'un pseudo-potentiel est le remplacement d'un potentiel avec un autre. L'application primaire en structure électronique est de remplacer le potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœurs) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [9]. L'approche pseudo-potentielle (PP) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiel au moyen d'une technique de transformée de Fourier [10].

Cette méthode apparaît comme extrêmement précise et raisonnablement rapide pour la simulation des matériaux et a déjà démontré son efficacité dans l'étude de divers types de matériaux [11]. Le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons et d'autre part du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d (notre cas de simulation). Le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles, ce qui induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale, c'est-à-dire du nombre d'ondes planes, avec le nombre d'électrons [12]. Il est maintenant bien connu que la combinaison de la puissance de

la technologie d'ondes planes et du concept pseudo-potentiel est extrêmement utile pour la description de la liaison chimique [13].

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes, utilisée depuis 30 ans, on la retrouve dans de nombreux codes: CASTEP, CPMD, Abinit, VASP,...

III.3. Détails de calcul

Tous les calculs de ce travail ont été effectués à l'aide du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew-Burke Ernzerhof (PBE) pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Nous avons utilisé aussi les pseudo-potentiels PAW qui sont les plus performants pour les systèmes magnétiques. La configuration électronique des éléments dans les pseudo-potentiels PAW est donnée dans le tableau III.1.

Atome	Configuration électronique
Co	$3d^8 4s^1$
V	$3d^4 4s^1$
Mn	$3d^5 4s^2$
As	$4s^2 4p^3$

Tableau III.1- Configuration électronique des composés CoVAs et CoMnAs.

III.4. Étude des alliages semi-Heusler CoVAs et CoMnAs

III.4.1. Structure cristalline

Les deux alliages semi- Heusler CoVAs et CoMnAs cristallisent dans une structure cubique, groupe d'espace F-43m (N° 216) connue sous la structure $C1_b$ (Figure III.1). La structure peut être considérée comme trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X (Co), Y (V, Mn) et Z(As). Les positions occupées sont respectivement 4c (1/4, 1/4, 1/4), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4a (0, 0, 0).

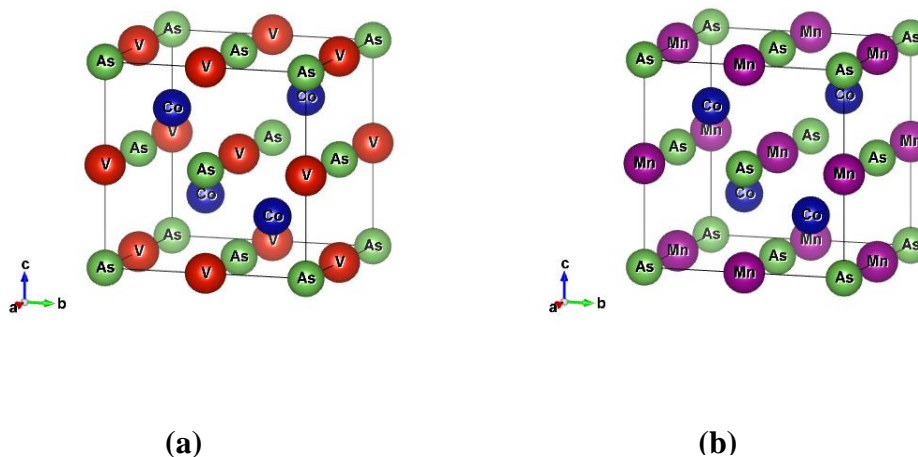


Figure III.1- Structure cristalline des composés semi-Heusler (a) CoVAs, (b) CoMnAs.

III.4.2. Test de convergence

III.4.2.1. Choix du nombre de Kpoints

La première étape de cette étude consiste à optimiser le nombre de points « k » pour le maillage de la première zone de Brillouin en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack [14]. La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k des composées CoVAs et CoMnAs est représentée sur la Figure III.2. L'analyse des deux courbes $E = f(Kpoints)$ montre qu'une stabilité de convergence est atteinte une mèche de $13 \times 13 \times 13$ pour les deux composés CoVAs et CoMnAs.

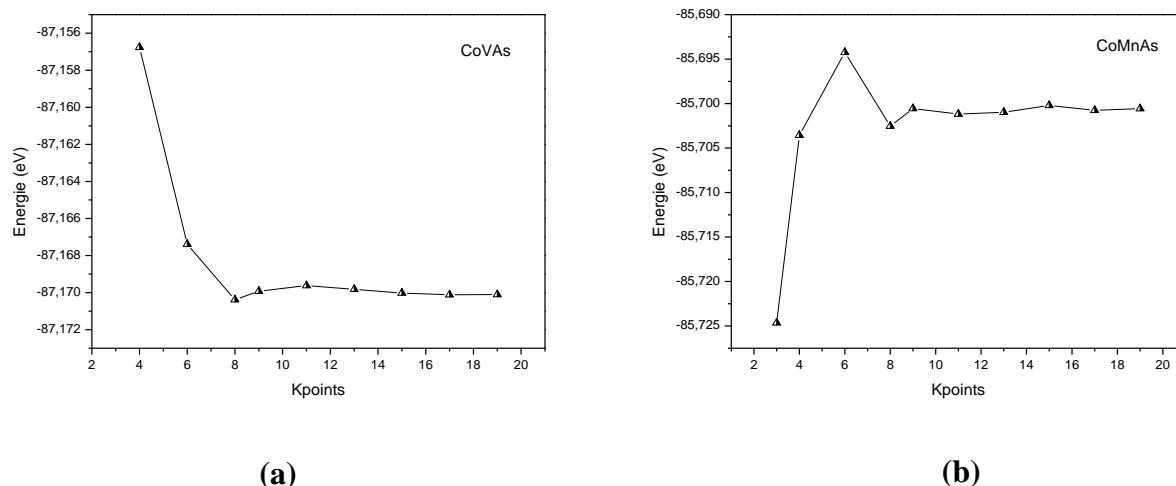


Figure III.2- Variation de l'énergie totale en fonction du nombre du K-points pour (a) CoVAs, (b) CoMnAs.

III.4.2.2. Choix de l'énergie de coupure

L'étape suivante consiste à fixer le nombre des k-points nécessaire à la valeur trouvée précédemment, et à faire varier la valeur de l'énergie de coupure de 200 à 550 par un pas de 50. Pour chacune de ces valeurs l'énergie totale E est calculée. L'énergie de coupure (E_{cut}) doit être ajustée afin d'obtenir la précision souhaitée sur les calculs. Comme le temps de calcul est proportionnel au nombre d'ondes planes utilisées, un compromis doit être trouvé entre la précision et le coût calculatoire. Les courbes de la variation de E en fonction des valeurs de l'énergie de coupure sont reportées sur la Figure III.3. Les courbes $E = f(E_{\text{cut}})$ nous montrent une stabilité de convergence à la limite de $E_{\text{cut}} = 450$ eV pour les deux matériaux CoVAs et CoMnAs.

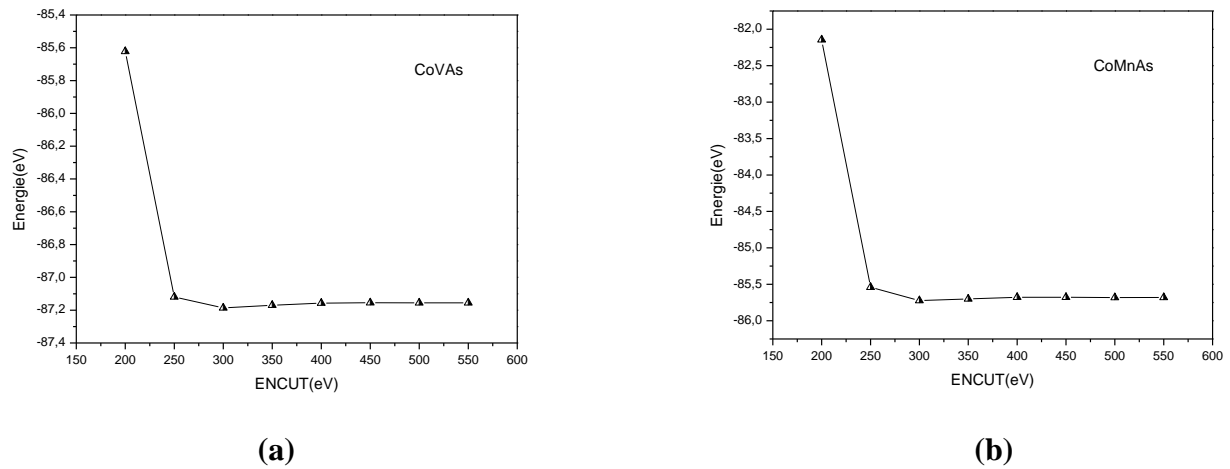


Figure III.3- Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour (a) CoVAs, (b) CoMnAs.

III.4.3. Propriétés structurales

Avant d'accéder à l'étude des propriétés physiques notamment (les propriétés électroniques, magnétiques et mécaniques) d'un matériau, il est nécessaire d'optimiser d'abord ses propriétés structurales. C'est une étape très importante pour obtenir des informations sur ses paramètres de structures, en particulier son paramètre de maille (a), son module de compressibilité B et sa dérivé B' . Cette première procédure permet de prédire la phase la plus stable dont le matériau se cristallise.

La détermination des paramètres d'équilibre a été effectuée en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V . La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés CoVAs et CoMnAs est illustrée sur la Figure III.4. Les deux courbes ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [15] donnée par la relation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.11})$$

- ✚ E_0 : l'énergie de l'état fondamental.
- ✚ B_0 : le module de compression à l'équilibre.
- ✚ B'_0 : la dérivée du module de compression.
- ✚ V_0 : le volume à l'équilibre.

Les valeurs des paramètres de maille a , des volumes V et des modules de compression B sont reportées dans le tableau III.2. Les paramètres de maille calculés sont en bon accord avec les valeurs théoriques disponible dans la littérature [16].

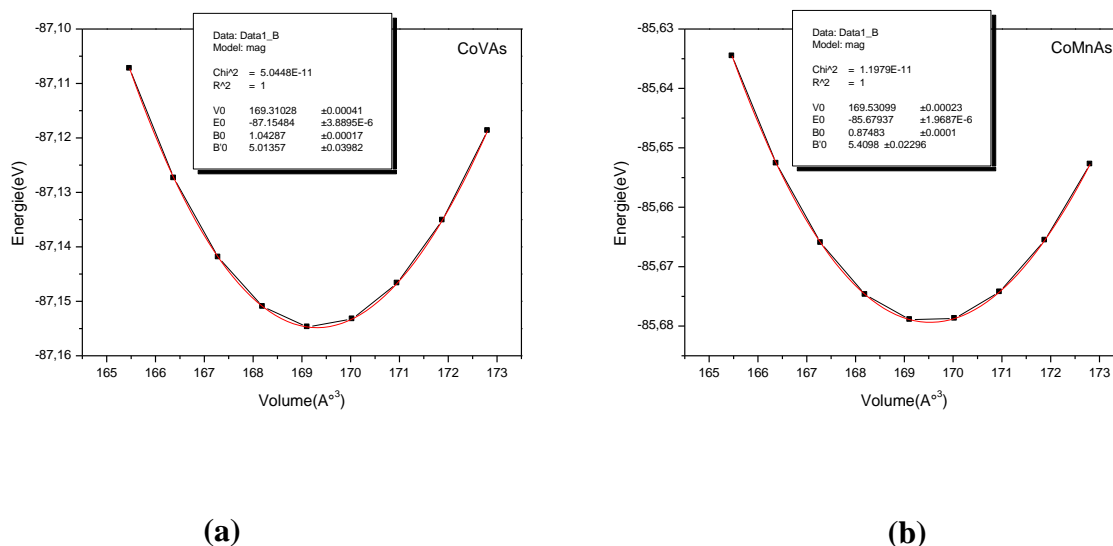


Figure III.4 - Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les composés (a) CoVAs, (b) CoMnAs.

Composés	a (Å)	V (Å ³)	B (GPa)	E_f (eV /atome)
CoVAs	5.532	169.310	166.859	-0.350
	5.530 ^a			
CoMnAs	5.534	169.530	139.972	-0.232
	5.530 ^a			

Réf (a) [16]

Tableau III.2 - Les paramètres de maille, les modules de compression et les énergies de formation des composés CoVAs et CoMnAs.

Énergie de formation

Dans le but d'estimer la stabilité structurale et examiner la possibilité de synthétiser les composés CoVAs et CoMnAs expérimentalement, nous avons calculé l'énergie de formation E_f . Cette énergie est définie comme étant la différence entre l'énergie totale de

l'alliage à l'équilibre et la somme des énergies totales des constituants atomiques pures de ce composé à température nulle. L'énergie de formation reflète la force qui lie les atomes entre eux à l'état solide. Elle est calculée à partir de la relation suivante:

$$E_{f(\text{CoYAs})} = E_{\text{Tot}} - (E_{\text{Co}} + E_{\text{Y}} + E_{\text{As}}) \quad (\text{III.12})$$

E_{tot} : représente l'énergie totale de la maille unitaire et E_{Co} , E_{Y} ($\text{Y} = \text{V}, \text{Mn}$) et E_{As} sont les énergies par atome.

Une E_f négatif indique que la phase formée est stable. Les énergies de formation calculées des deux composées à partir de l'équation (III.12) sont données dans le tableau III.2. D'après ce tableau, les énergies de formation des deux composés prennent des valeurs négatives, ceci signifie l'existence et la stabilité de ces composés. Nous pouvons noter que CoVAs est le plus stable.

III.4.4. Propriétés électroniques

Les densités d'états (DOS) totales et partielles des deux composés CoVAs et CoMnAs sont représentées dans les figures III.5 et III.6. Nous pouvons remarquer un caractère semi-métallique. Où dans les spins majoritaires (spin-up), il y a un caractère métallique dû aux états 3d de Co, V et Mn. Dans les spins minoritaires (spin-down), nous remarquons la présence d'un gap qui sépare la bande de valence BV de la bande de conduction BC. Les valeurs d'énergies de gap des spins minoritaires sont affichées dans le tableau III.3.

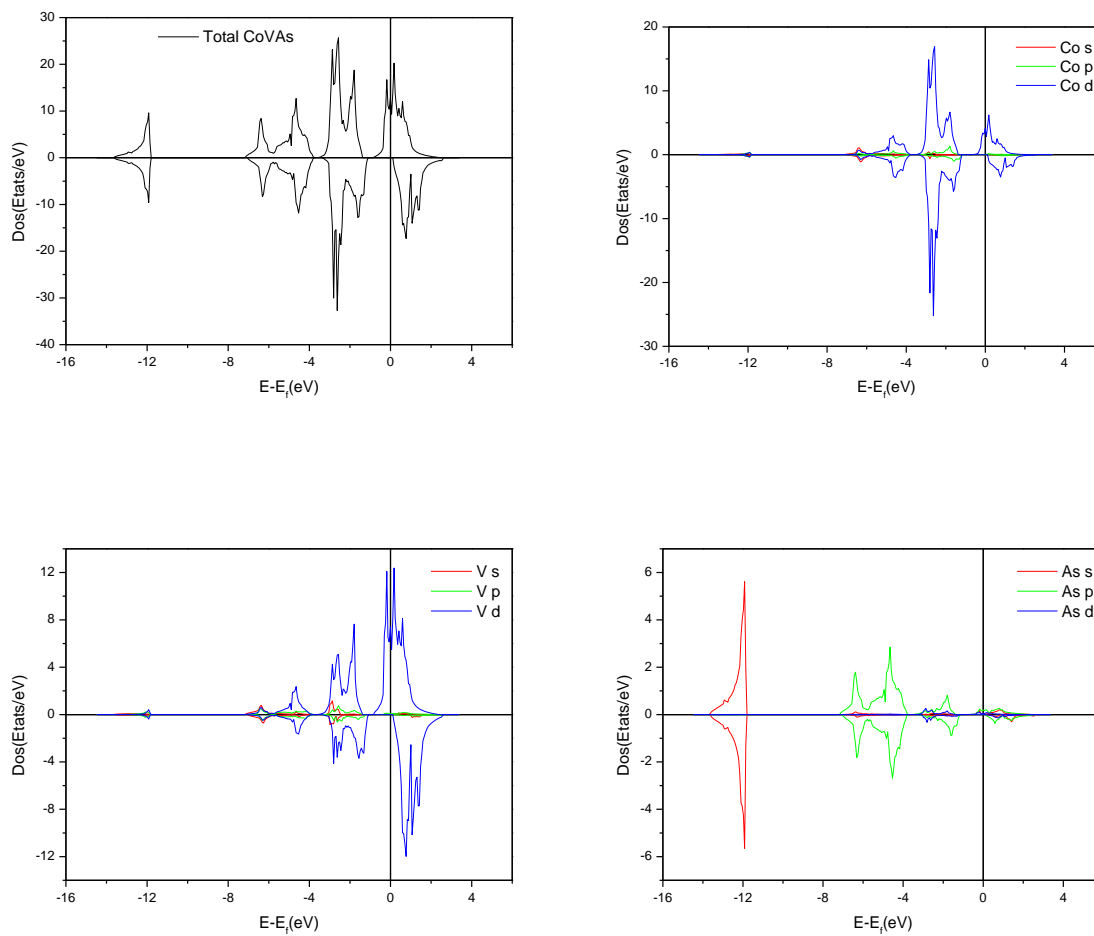


Figure III.5 - Densité d'états totale et partielle du CoVAs.

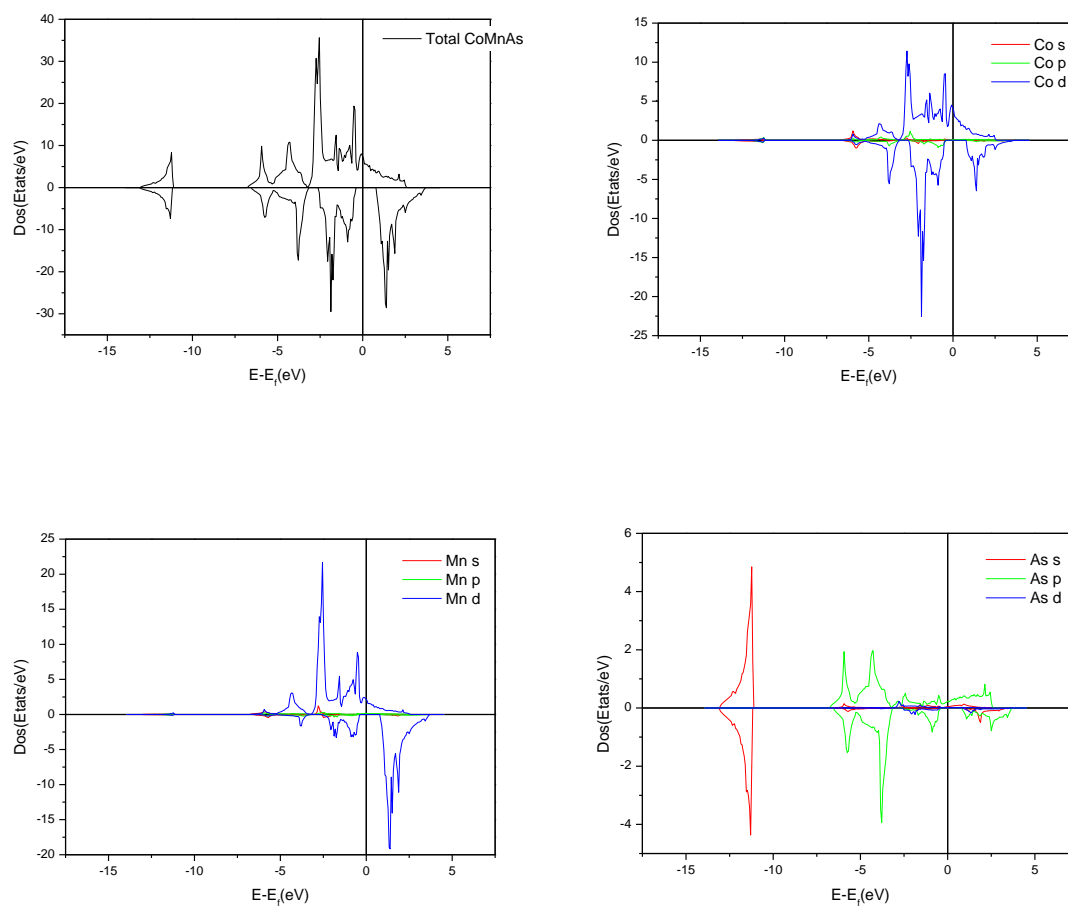


Figure III.6 - Densité d'états totale et partielle du CoMnAs.

Composés	Spin up ↑	Spin down ↓	Energie de gap E_g (eV)
CoVAs	Métallique	Semi-conducteur	1.191
CoMnAs	Métallique	Semi-conducteur	1.168

Tableau III.3 - Les énergies de gap des composés CoVAs et CoMnAs.

III.4.5. Propriétés magnétiques

Le tableau III.4 regroupe les résultats et les valeurs obtenues des moments magnétiques total et partiels en (μ_B) à l'équilibre pour les composés CoVAs et CoMnAs. Nous pouvons observer que la contribution des atomes Co et As aux moments magnétiques totaux est faible, par contre la principale contribution au moment magnétique total de chaque composé provient des atomes V et Mn, ce qui est en accord avec le caractère semi-métallique des composés.

Composés	CoVAs	CoMnAs
$M_{Co}(\mu_B)$	-0.129	-0.072
$M_V(\mu_B)$	1.118	3.075
$M_{As}(\mu_B)$	-0.027	-0.075
$M_{total}(\mu_B)$	0.962	2.928

Tableau III.4 - Les valeurs calculées des moments magnétiques total et partiels en μ_B des composés CoVAs et CoMnAs.

III.4.6. Propriétés mécaniques

III.4.6.1. Les constants élastiques

Afin d'assurer la stabilité des composés étudiés, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés élastiques des composés présentant de bonnes propriétés mécaniques. La réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite est déterminée par les constantes élastiques [17]. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}).

Afin de déterminer les constantes élastiques d'un cristal à l'aide du calcul de l'énergie totale, on déforme la maille élémentaire en changeant le vecteur du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée $R = (a, b, c)$ en une autre, déformée $R' = (a', b', c')$ et cela en utilisant une matrice de contrainte δ telle que :

$$R' = R(1 + \delta) \quad (\text{III.13})$$

Où 1 présente la matrice unité.

La matrice de contrainte δ est définie comme suit :

$$\delta = \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} \end{pmatrix}$$

L'énergie de déformation est donnée dans la notation de Voigt par :

$$E(\mathbf{v}, \boldsymbol{\delta}) = E(\mathbf{V}_0, \mathbf{0}) + \mathbf{V}_0 \times \sum_{K=2}^n \sum_{i_1, \dots, i_K} \frac{1}{K!} C_{i_1 \dots i_K} \delta_{i_1 \dots i_K} \quad (\text{III.14})$$

- ✚ $(\mathbf{V}_0, \mathbf{0})$ représente l'énergie du cristal non déformé.
- ✚ \mathbf{V}_0 et \mathbf{V} représente volumes du cristal avant et après l'application de la contrainte, respectivement.
- ✚ $C_{i_1 \dots i_K}$ étant à la $K^{\text{ième}}$ constante élastique du cristal.

Les composantes de déformation sont définies par :

$$\begin{cases} \delta_K = \delta_{ij} \text{ pour } K = 1, 2, 3 \\ \delta_K = 2 \delta_{ij} \text{ pour } K = 4, 5, 6 \end{cases}$$

L'énergie $E(\mathbf{v}, \boldsymbol{\delta})$ est évaluée en utilisant de calculs du premier principe. Un développement aux limites de Taylor de second ordre est employé pour l'ajustement des données numériques. Pour chacune des contraintes appliquées, l'énergie totale du système a été calculée pour huit déformations différentes ($x = \pm 0.01 * n$; $n = 1, 4$). La relaxation des positions internes a été également effectuée pour l'ensemble des calculs.

Les énergies E_i sont ensuite ajustées en fonction de la déformation x_i en utilisant le polynôme :

$$E(\mathbf{x}) = \mathbf{a} + \mathbf{b}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2 + \mathbf{c}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^3 + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^4 \quad (\text{III.15})$$

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}
CoVAs	417.980	77.207	109.016
CoMnAs	207.274	107.371	65.690

Tableau III.5 - Les constantes élastiques des composés CoVAs et CoMnAs.

Le tableau III.5 regroupe les constantes élastiques des composés CoVAs et CoMnAs. D'après le tableau, les constantes élastiques calculées C_{ij} obéissent aux critères de stabilité de

Born-Huang [18] ci-dessous (l'équation III.16), ces critères exigent que C_{12} soit inférieur à C_{11} . Par conséquent, les deux composés sont mécaniquement stables.

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

III.4.6.2. Les modules de compression, de Young, de cisaillement, le facteur d'anisotropie et le coefficient de poisson

Le module de compression et de cisaillement écrivent souvent le comportement élastique du matériau. Dans le cas des cristaux simples, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre des approximations de Voigt (ν) [19].

Pour le cas de la structure cubique, le module de compression B et de cisaillement G ont été calculés à partir des formules suivantes :

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

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.18})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (\text{III.19})$$

Et la résultante du module de cisaillement G est obtenue à partir de l'expression suivante:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III.20})$$

Le module de Young E se présente comme suit :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.21})$$

Le coefficient de poisson ν et le facteur d'anisotropie A peuvent être calculés en fonctions des constantes élastiques à partir des expressions suivantes :

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.22})$$

$$A = 2 \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.23})$$

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des composés étudiés, nous avons calculé le module de compression B (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa), le facteur d'anisotropie A , le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G . Les résultats de nos calculs sont reportés dans le tableau III.6.

Nous remarquons que les valeurs des indicateurs de mesure de dureté (le module de compression B et le module de cisaillement G) du matériau CoVAs sont plus élevés que les valeurs des indicateurs de mesure de dureté du matériau CoMnAs. Nous en concluons que CoVAs présente une bonne dureté. Le rapport B/G nous informe sur la ductilité du matériau, si le rapport $B/G > 1.75$, le matériau est ductile sinon le rapport $B/G < 1.75$, le matériau est fragile. Le rapport B/G de composé CoMnAs est nettement supérieur à la valeur critique de 1.75 donc le composé CoMnAs est ductile. Par contre le rapport B/G de composé CoVAs est nettement inférieur à la valeur critique de 1.75 donc le composé CoVAs est fragile.

Le module de Young E renseigne sur la rigidité du matériau, nous pouvons remarquer qu'il est faible pour le composé CoMnAs et grand pour le composé CoVAs.

La valeur critique du facteur d'anisotropie A est $A = 1$, si $A > 1$ le matériau est anisotrope sinon $A < 1$, le matériau est isotrope [17]. Dans notre cas, nous pouvons déduire que le composé CoMnAs est anisotrope car $A > 1$ et le composé CoVAs est isotrope car $A < 1$.

Le coefficient de poisson ν proche de 0.26 ($\nu \approx 0.26$) est le seuil de ductilité, et les valeurs inférieures à 0.26 ($\nu < 0.26$) pour les matériaux fragiles. Nous notons que le composé CoMnAs a un coefficient de poisson supérieur à 0.26. Ce qui indique que le composé est ductile. Par contre le composé CoVAs a un coefficient de poisson inférieur à 0.26. Cela veut dire que le composé est fragile. Ces résultats sont en bon accord avec le rapport B/G des composés.

composés	Propriétés mécaniques	Voigt
CoVAs	Module de compression B(GPa)	190.798
	Module de cisaillement G(GPa)	133.564
	Module de Young E(GPa)	324.883
	Facteur d'anisotropie A	0.6398
	Coefficient de Poisson ν	0.216
	Rapport B/G	1.429
CoMnAs	Module de compression B(GPa)	140.672
	Module de cisaillement G(GPa)	59.394
	Module de Young E(GPa)	156.200
	Facteur d'anisotropie A	1.315
	Coefficient de Poisson ν	0.315
	Rapport B/G	2.368

Tableau III.6 - Les propriétés mécaniques des composés CoVAs et CoMnAs par l'approximation de Voigt.

III.5. Étude des composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$)

L'étude comparative des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des composés CoVAs et CoMnAs montre que le composé CoVAs a un caractère semi-métallique très prononcé mais il est fragile. Par contre le composé CoMnAs a une bonne ductilité. Pour cela, nous avons proposé dans cette partie de doper le composé CoVAs par Mn afin d'améliorer la ductilité de ce dernier.

III.5.1. Structure cristalline

Pour déterminer une meilleure compréhension des propriétés structurales, mécaniques, électroniques, magnétiques des alliages $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, nous avons étudié trois concentrations ($x = 0.25, 0.50, 0.75$). La figure III.7 illustre les structures cristallines des composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$.

- Pour $\text{CoV}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As}$, on remplace un atome de V par un atome de Mn en position (0.5, 0.5, 0.5).

- Pour $\text{CoV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$, on remplace deux atomes de V par deux atomes de Mn en position $(0.5, 0, 0)$; $(0, 0.5, 0)$.
- Pour $\text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$, on remplace trois atomes de V par trois atomes de Mn en position $(0.5, 0, 0)$; $(0, 0.5, 0)$; $(0, 0, 0.5)$.

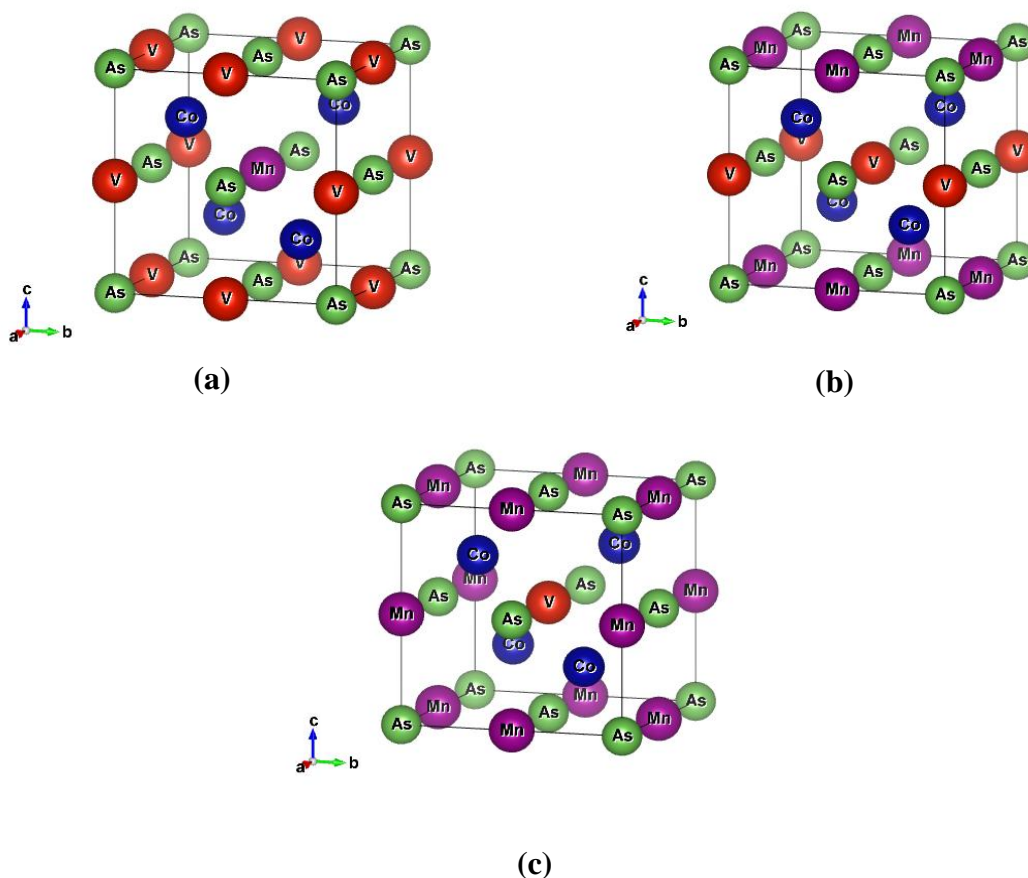


Figure III.7 - Structure cristalline des composés (a) $\text{CoV}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As}$, (b) $\text{CoV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$, (c) $\text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$.

Avant d'exposer nos résultats, nous allons, tout d'abord, fixer l'énergie de coupure à 450 eV et choisir une mèche de $13 \times 13 \times 13$ points spéciaux, puis nous avons effectué une relaxation à toutes les structures.

III.5.2. Propriétés structurales

Nous avons calculé les paramètres de maille et les énergies de formation pour les trois concentrations ($x = 0.25$, $x = 0.5$, $x = 0.75$). Les résultats sont regroupés dans le tableau III.7.

Pour les trois concentrations, on observe que les composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ gardent presque les mêmes paramètres de mailles que les composés purs puisque le rayon atomique du Mn ($r_{\text{Mn}} = 1,4 \text{ \AA}$) est proche du rayon atomique du V ($r_{\text{V}} = 1,35 \text{ \AA}$). Les calculs des énergies de formation des trois composés prennent des valeurs négatives, ceci signifie la stabilité des composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$).

Composés	$x = 0.25$	$x = 0.50$	$x = 0.75$
$a \text{ (\AA)}$	5.536	5.5432	5.5431
$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	169.677	170.323	170.318
$E_f \text{ (eV/atome)}$	-0.371	-0.339	-0.290

Tableau III.7 - Les paramètres de maille et les énergies de formation des composés $\text{CoV}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As}$, $\text{CoV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$ et $\text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$.

III.5.3. Propriétés magnétiques

Les valeurs calculées des moments magnétiques total et partiels des composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) sont représentées dans le tableau III.8. On remarque que la principale contribution aux moments magnétiques totaux de chaque composé provient des atomes V et Mn.

Pour les composés Semi-Heusler semi-métallique de structure $C1_b$, le moment magnétique total suit la règle de Slater Pauling $M_{\text{tot}} = N_V - 18$, où N_V est le nombre total des électrons de valence. La Figure III.8 illustre les moments magnétiques calculés (M_{tot}) en fonction du nombre total des électrons de valence pour les composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Où la ligne droite représente la courbe Slater-Pauling. Nos calculs confirment cette règle, ce qui indique que ces composés ont un caractère semi-métallique parfait. On observe aussi que les moments magnétiques totaux augmentent de $\text{CoVAs} < \text{CoV}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As} < \text{CoV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As} < \text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As} < \text{CoMnAs}$.

x = 0.25	$M_{Co}(\mu_B)$	0.077
	$M_{Co}(\mu_B)$	0.049
	$M_{Co}(\mu_B)$	0.048
	$M_{Co}(\mu_B)$	0.055
	$M_V(\mu_B)$	0.735
	$M_V(\mu_B)$	0.623
	$M_V(\mu_B)$	0.442
	$M_{Mn}(\mu_B)$	3.742
	$M_{As}(\mu_B)$	-0.033
	$M_{As}(\mu_B)$	-0.011
	$M_{As}(\mu_B)$	-0.008
	$M_{As}(\mu_B)$	-0.011
	$M_{total}(\mu_B)$	1.427
	x = 0.50	$M_{Co}(\mu_B)$
$M_{Co}(\mu_B)$		0.134
$M_{Co}(\mu_B)$		0.150
$M_{Co}(\mu_B)$		0.150
$M_V(\mu_B)$		0.075
$M_V(\mu_B)$		0.075
$M_{Mn}(\mu_B)$		3.507
$M_{Mn}(\mu_B)$		3.507
$M_{As}(\mu_B)$		-0.001
$M_{As}(\mu_B)$		-0.032
$M_{As}(\mu_B)$		-0.032
$M_{As}(\mu_B)$		-0.001
$M_{total}(\mu_B)$		1.916
x = 0.75		$M_{Co}(\mu_B)$
	$M_{Co}(\mu_B)$	0.045
	$M_{Co}(\mu_B)$	0.013
	$M_{Co}(\mu_B)$	-0.014
	$M_V(\mu_B)$	-0.146
	$M_{Mn}(\mu_B)$	3.262
	$M_{Mn}(\mu_B)$	3.291
	$M_{Mn}(\mu_B)$	3.307
	$M_{As}(\mu_B)$	-0.014
	$M_{As}(\mu_B)$	-0.040
	$M_{As}(\mu_B)$	-0.051
	$M_{As}(\mu_B)$	-0.055
	$M_{total}(\mu_B)$	2.415

Tableau III.8 - Les valeurs calculées des moments magnétiques total et partiels en μ_B des composés $CoV_{0.75}Mn_{0.25}As$, $CoV_{0.5}Mn_{0.5}As$ et $CoV_{0.25}Mn_{0.75}As$.

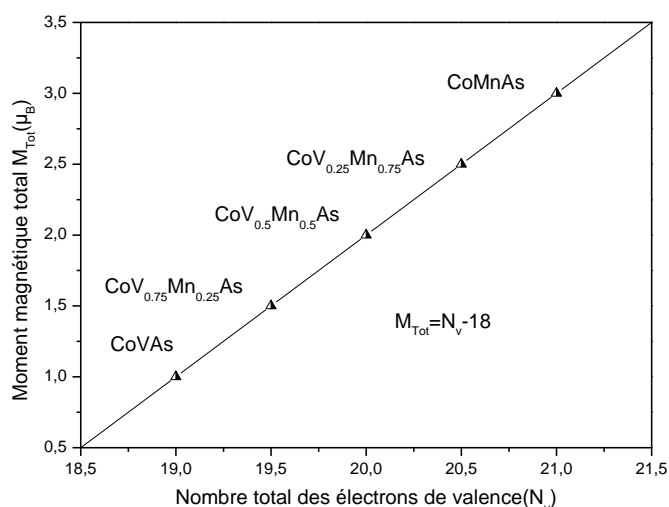


Figure III.8 - Les moments magnétiques calculés en fonction du nombre total des électrons de valence pour les composés $CoV_{0.75}Mn_{0.25}As$, $CoV_{0.5}Mn_{0.5}As$ et $CoV_{0.25}Mn_{0.75}As$. La ligne droite représente la courbe Slater-Pauling.

III.5.4. Propriétés électroniques

Afin d'examiner les propriétés électroniques des composés $CoV_{1-x}Mn_xAs$, nous avons calculé les densités d'états totales et partielles (Figures III.9, III.10, III.11).

D'après les figures des DOSs, nous pouvons remarquer qu'il y a un caractère métallique en spin majoritaire dû principalement aux états 3d de Co et V pour le composé $CoV_{0.75}Mn_{0.25}As$ et aux états 3d de Co, V et Mn pour les deux composés $CoV_{0.5}Mn_{0.5}As$ et $CoV_{0.25}Mn_{0.75}As$. Il y a aussi un caractère semi-conducteur en spin minoritaire dû à la présence d'un gap ; la valeur d'énergie de gap de spin minoritaire est affichée dans le tableau III.9. Ceci indique que les composés $CoV_{1-x}Mn_xAs$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) ont un caractère semi-métallique. Ces résultats confirment la règle de Slater-Pauling.

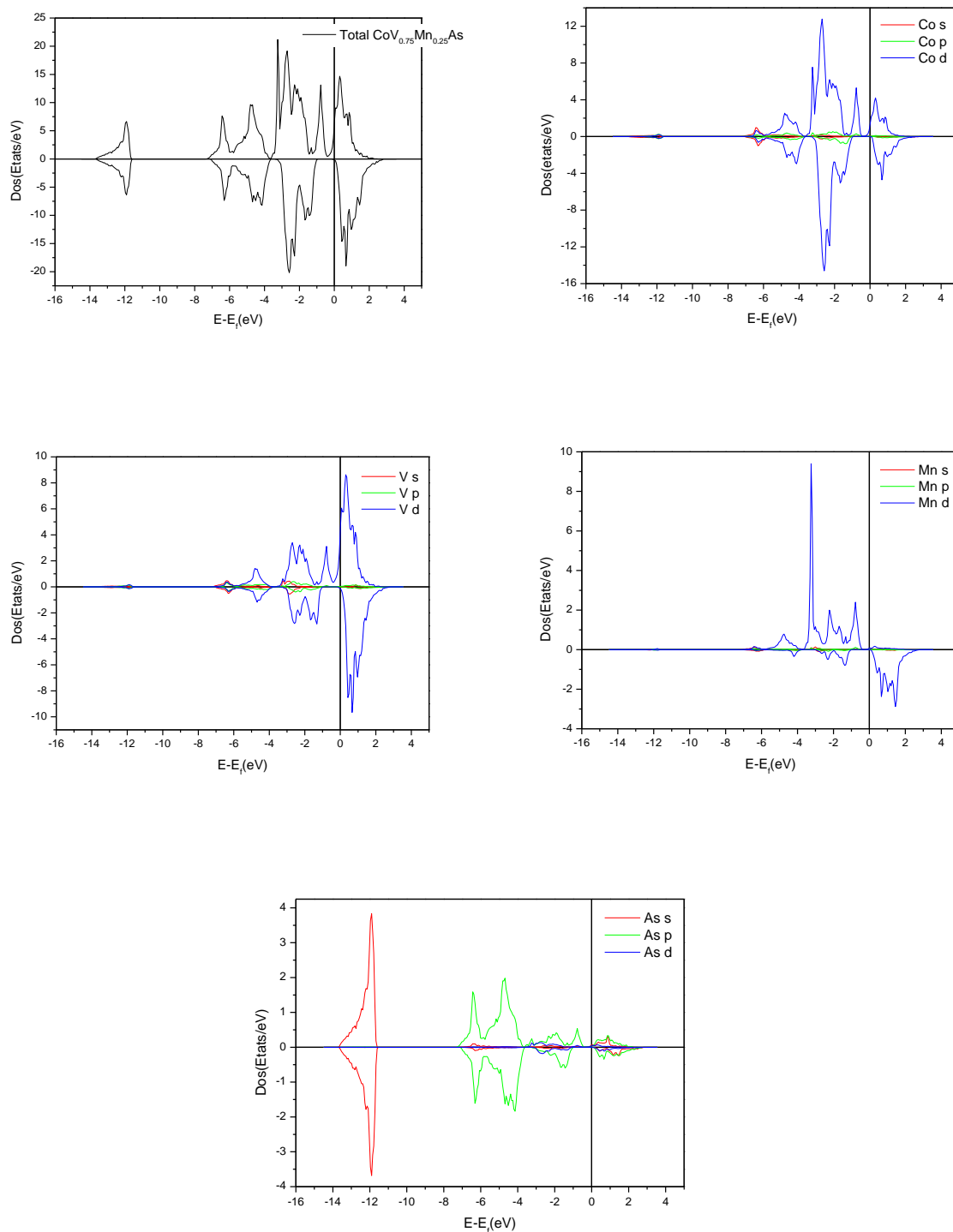


Figure III.9 - Densité d'états totale et partielle du $\text{CoV}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As}$.

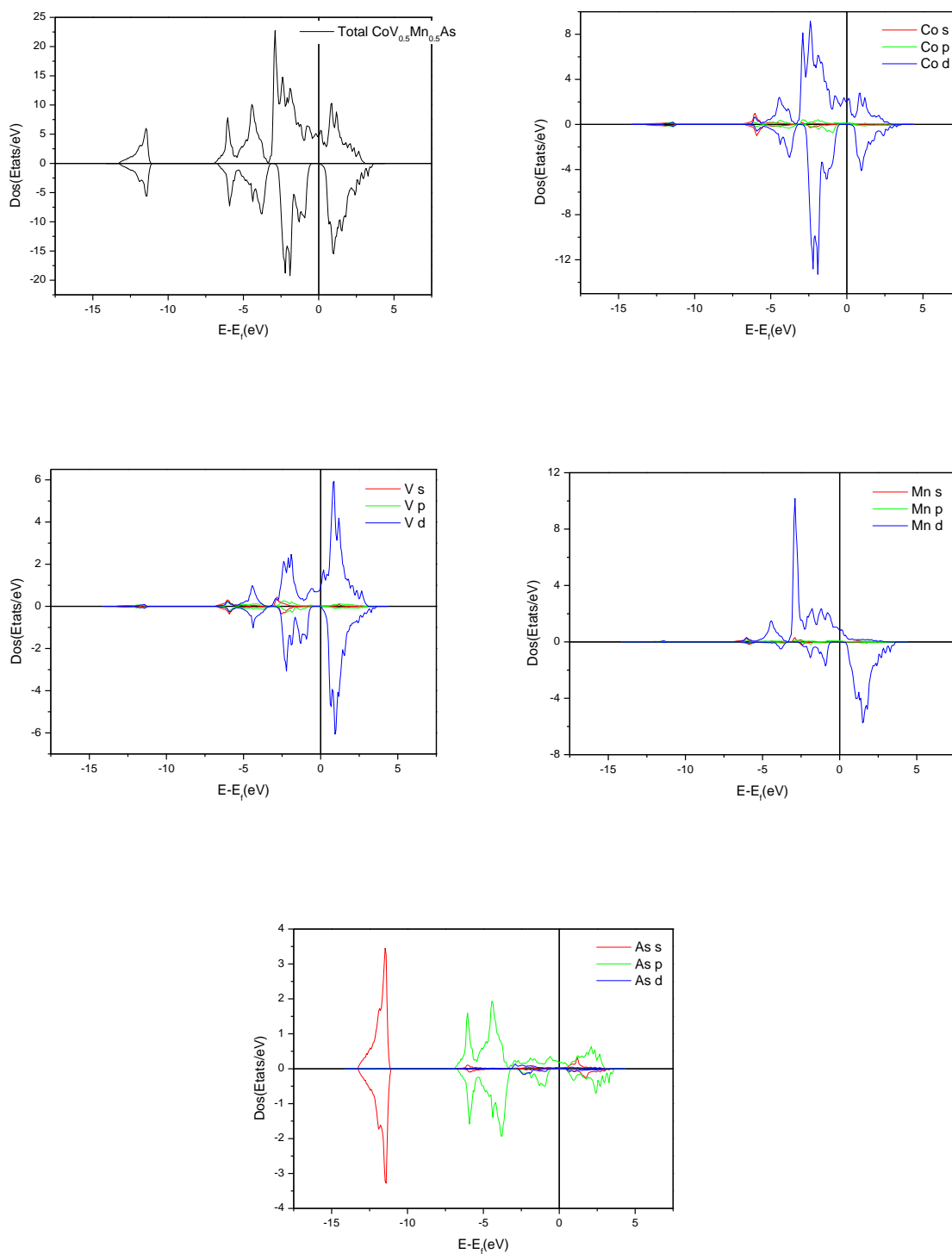


Figure III.10 - Densité d'états totale et partielle du $\text{CoV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$.

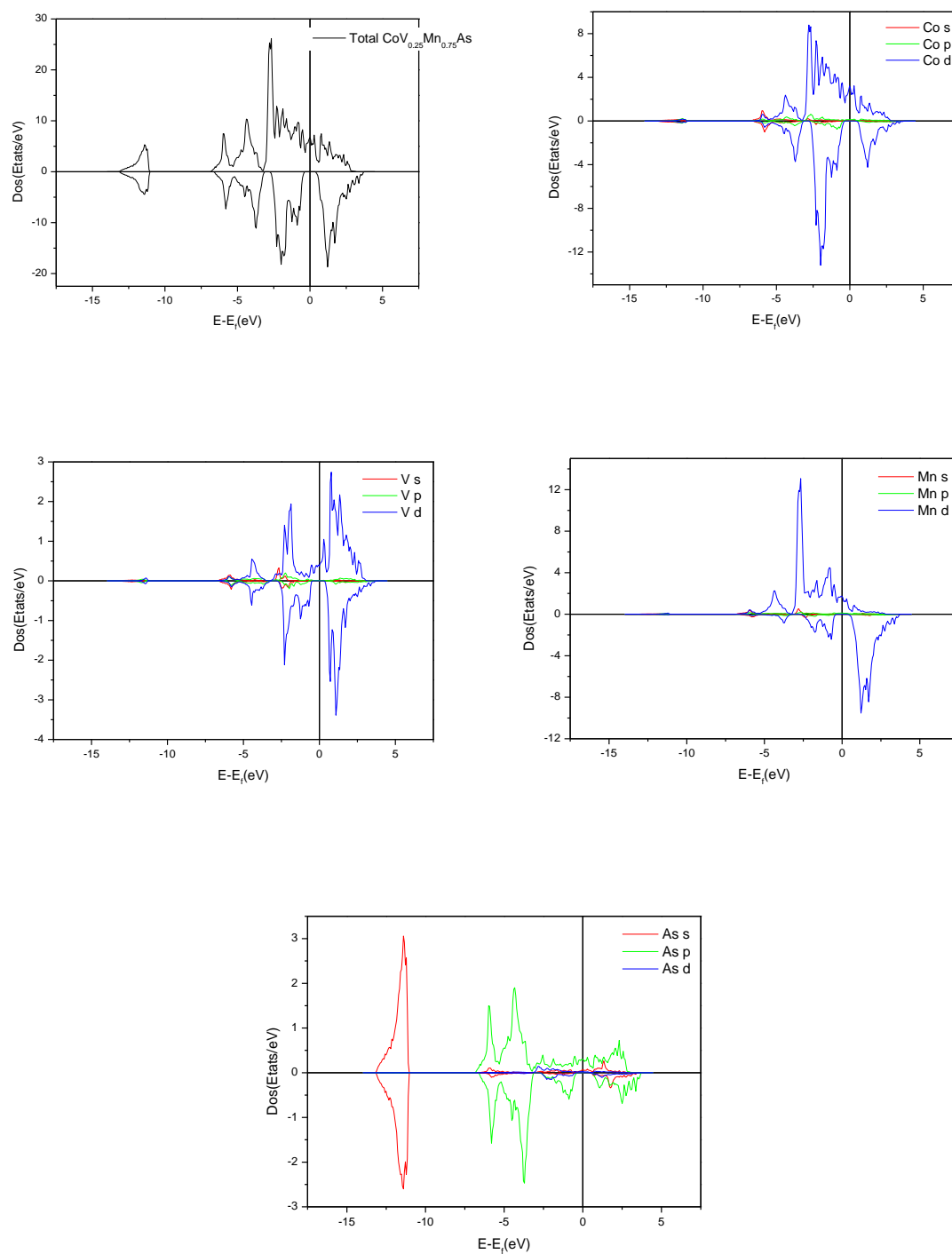


Figure III.11 - Densité d'états totale et partielle du $\text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$.

Composés	Spin up ↑	Spin down ↓	Energie de gap E_g (eV)
x=0.25	Métallique	Semi-conducteur	1.141
x=0.5	Métallique	Semi-conducteur	0.815
x=0.75	Métallique	Semi-conducteur	0.951

Tableau III.9 - Les énergies de gap des composés $\text{CoV}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As}$, $\text{CoV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$ et $\text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$.

III.5.5. Propriétés mécaniques

Pour analyser les propriétés mécaniques des composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), nous avons calculé les constantes élastiques des trois composés ; comme indiqué sur le tableau III.10. La première remarque à faire est que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} satisfassent les critères de stabilité de Born-Huang (l'équation III.16), indiquant une certaine stabilité mécanique pour les trois composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$).

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}
x=0.25	244.339	123.878	77.957
x=0.50	247.225	127.292	74.882
x=0.75	219.242	109.554	65.074

Tableau III.10 - Les constants élastiques des composés $\text{CoV}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As}$, $\text{CoV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$ et $\text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$.

Les valeurs calculées du module de compression B, module de cisaillement G, module de Young E, le facteur d'anisotropie A, le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G pour les composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) sont regroupées dans le tableau III.11. L'ajout du Mn au CoVAs améliore la ductilité de ce dernier, où le rapport B/G des trois composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) est nettement supérieur à la valeur critique de 1.75 donc ces composés sont ductiles dans l'ordre $\text{CoV}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As} < \text{CoV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As} < \text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$. Ce qui est confirmé par les calculs des coefficients de poisson qui sont supérieur à 0.26. Le composé $\text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$ est le plus ductile.

Composés	Propriétés mécaniques	Voigt
x =0.25	Module de compression B(GPa)	164.032
	Module de cisaillement G(GPa)	70.866
	Module de Young E(GPa)	185.837
	Facteur d'anisotropie A	1.294
	Coefficient de Poisson ν	0.311
	Rapport B/G	2.315
x=0.50	Module de compression B(GPa)	165.395
	Module de cisaillement G(GPa)	69.648
	Module de Young E(GPa)	183.226
	Facteur d'anisotropie A	1.248
	Coefficient de Poisson ν	0.315
	Rapport B/G	2.375
x=0.75	Module de compression B(GPa)	146.117
	Module de cisaillement G(GPa)	60.982
	Module de Young E(GPa)	160.604
	Facteur d'anisotropie A	1.186
	Coefficient de Poisson ν	0.317
	Rapport B/G	2.396

Tableau III.11 - Les propriétés mécaniques des composés $\text{CoV}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As}$, $\text{CoV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$ et $\text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$ par l'approximation de Voigt.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B (1964) 864.
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A (1965) 1133.
- [3] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [4] R. Arras, « Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001) », Université Toulouse III-Paul Sabatier, Thèse Doctorat, (2010).
- [5] D. BENTAIFOUR, « Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGe_xSn_{1-x} », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Master, (2017).
- [6] H. Si Abdelkader, « Etude théorique des interfaces métal/céramique », Université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen, Thèse Doctorat, (2012).
- [7] O. Maylis, « Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre », Université Joseph Fourier, Thèse Doctorat (2007)
- [8] A. BOUDALLI, Etude des propriétés structurales élastiques électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO₃ et XTiO₃ (X=Ca, Sr, Pb). Oran : Université d'Oran, Thèse de doctorat (2011).
- [9] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, "Phase Transitions in Silicate Perovskites from First Principles", Mineral. Mag., 62 (1998) 585-598.
- [10] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, , C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", J. Phys.: Condens. Matter, 14 (2002) 2717-2743.

- [11] M. Mattesini, proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultras-durs, thèse de Doctorat, Université de BordeauxI (2001).
- [12] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, "Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials", Phys. Rev. B, 54 (1996)16317-16320.
- [13] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, J. D. "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", Rev. Mod. Phys., 64 (1992)1045-1097.
- [14] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B135188 (1976).
- [15] F. D. MURNAGHAN. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [16] J. Ma, V. I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D. T. Mildebrath, C. Wolverton, A.W. Ghosh, W. H. Butler, Phys. Rev. B 95, (2017) 02441.
- [17] D. MEKAM, « Propriétés électroniques, magnétiques et élastiques des nouveaux composés semi-Heusler XBaGa (X = Li, Na, K et Rb) », Université Djillali LIABES .SIDI BEL ABBES, Thèse Doctorat, (2012).
- [18] M.Born, K.Huange, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon, Oxford (1956).
- [19] W.Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Teubner (1928).

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de faire une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des composés CoVAs et CoMnAs et leurs alliages $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), via les calculs du premier principe en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) basée sur la méthode des pseudo potentiels PAW (la plus performante pour les systèmes magnétiques) avec l'approximation du gradient généralisée GGA celle paramétrée par Perdew_Burke Ernzerhof (PBE), mise en application par le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Nous avons traité deux parties qu'ils sont organisés comme suit :

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales des composés CoVAs et CoMnAs, qui sont sous la forme XYZ (Half-Heusler) dont la structure est $C1_b$ et le groupe d'espace est F-43m. Les résultats montrent que les paramètres de maille (a) calculés sont en bon accord avec les résultats disponibles dans la littérature. Nous avons remarqué aussi que les énergies de formation calculées sont négatives, ce qui implique que les deux composés sont stables (la stabilité énergétique). Ensuite, nous avons examiné les propriétés électroniques, Les figures des densités d'états totales et partielles calculées montrent que les deux composés CoVAs et CoMnAs ont un caractère semi-métallique où il y a un caractère métallique dans le spin majoritaire et un gap dans le spin minoritaire. Puis, nous avons étudié les propriétés magnétiques, où nous avons déterminé les moments magnétiques totaux et partiels des deux composés CoVAs et CoMnAs. Nos résultats montrent que la principale contribution au moment magnétique total de chaque composé provient des atomes V et Mn. Enfin, nous avons traité les propriétés mécaniques, les valeurs des constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}) confirment que les deux composés sont mécaniquement stables. Les calculs des propriétés mécaniques montrent que le composé CoMnAs est ductile et le composé CoVAs est fragile. Pour conclure cette partie, le composé CoVAs présente un caractère semi-métallique très prononcé mais il est fragile. Par contre le composé CoMnAs présente une bonne ductilité. Pour cela, nous avons proposé dans une deuxième partie de doper le composé CoVAs par Mn afin d'améliorer la ductilité de ce dernier.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons calculé les propriétés des composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$). En premier lieu, nous avons calculé les propriétés structurales, nous avons observé que les composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ gardent presque les mêmes paramètres de mailles que les composés purs et les énergies de formation des trois composés prennent des valeurs négatives, ceci signifie la stabilité énergétique des composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$). De plus, Nous avons étudié les propriétés magnétiques, où

nous avons déterminé les moments magnétiques totaux et partiels des composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$). La règle de Slater-Pauling $M_{tot}=N_V-18$ indique que ces composés ont un caractère semi-métallique parfait et les moments magnétiques totaux augmentent dans l'ordre $\text{CoVAs} < \text{CoV}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As} < \text{CoV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As} < \text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As} < \text{CoMnAs}$. Ensuite, nous avons examiné les propriétés électroniques, les densités d'états totales et partielles calculées montrent que les composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) ont un caractère semi-métallique où il y a un caractère métallique dans le spin majoritaire et un gap dans le spin minoritaire. Ces résultats confirment la règle de Slater Pauling. Enfin, nous avons traité les propriétés mécaniques des composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), les valeurs des propriétés mécaniques montrent que tous les composés $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) sont ductiles. Le composé $\text{CoV}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$ est le plus ductile. Donc, le composé CoVAs dopé par 75% de Mn présente les meilleures propriétés électronique (un gap élevé) et magnétique avec une ductilité élevée.

Comme perspectives, les résultats obtenus nous encouragent à étudier le dopage de CoVAs avec d'autres éléments tels que le chrome et le fer.

Résumé :

Les alliages Heusler magnétiques forment une classe de matériaux les plus demandés pour les applications des dispositifs spintroniques, grâce à leur température de Curie élevée. La méthode ab initio permet d'étudier et d'exploiter une grande gamme d'information sur ce type d'alliage. Généralement, la famille de ces alliages : les semi-Heusler et Heusler, selon les structures cristallographiques.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des pseudo-potentiels PAW basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code VASP en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour examiner les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des alliages semi-Heusler CoVAs et CoMnAs purs et leurs alliages $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$).

Mots-clés : Calcul ab initio, Alliages semi-Heusler, Polarisation de spin, Structure électronique, propriétés mécaniques.

Abstract :

The magnetic Heusler alloys form a class of materials most in demand for spintronic device applications, due to their high Curie temperature. The ab initio method makes it possible to study and exploit a wide range of information on this type of alloy. Generally, the family of these alloys: the Half-Heusler and Full-Heusler, depending on the crystallographic structures.

In this work, we used PAW pseudo-potentials method based on Density Functional Theory (DFT) implemented in VASP code using Generalized Gradient Approximation (GGA) to examine structural, electronic, magnetic and mechanical properties of pure half-Heusler CoVAs and CoMnAs alloys and their $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) alloys.

Keywords: Ab initio calculation, Half-Heusler alloys, Spin polarization, Electronic structure, mechanical properties.

ملخص :

تشكل سبائك هسلر المغناطيسية فئة من المواد الأكثر طلبًا لتطبيقات الأجهزة السبين الإلكترونية، وذلك بفضل درجة حرارة كوري العالية. تتيح طريقة *ab initio* دراسة واستغلال مجموعة واسعة من المعلومات حول هذا النوع من السبائك. بشكل عام، تنقسم عائلة هذه السبائك إلى: أنصاف هسلر و هسلر الكلي، اعتمادًا على الهياكل البلورية. في هذا العمل، استخدمنا طريقة الإمكانيات الزائفة PAW استنادًا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود VASP باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) لفحص الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، المغناطيسية والميكانيكية لأنصاف هسلر CoVAs و CoMnAs النقيين و سبائكهم $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$).

الكلمات المفتاحية : حساب AB initio، سبائك نصف Heusler، استقطاب الدوران، الهيكل الإلكتروني، الخواص الميكانيكية.