

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par
CHERIF HOSNI AMANI
Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière Physique
Spécialité : physique des matériaux
Thème :

**Étude ab-initio des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques des alliages
d'Heusler Mn₂TiZ (Z = Ge, Sb, Si)**

Soutenu le : 19/10/2020

Devant le jury :

Mr KADARI AHMED
Mr HADJI KOUIDER
Mr LARABI Abdelkrim

Professeur
Docteur
Docteur

Président
Examineur
Encadrant

Année universitaire: 2019/2020

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ceux qui sont toujours présents dans mon cœur.

À mes parents les plus chers au monde qui m'ont soutenu tout au long

De mes études et qui ont sacrifié leur vie pour ma réussite.

Que dieu le tout puissant les protège.

*A ma Mère j'espère qu'un jour, je pourrai le rendre un peu de ce qu'il a
fait pour moi ; que dieu leur prête bonheur et longue vie.*

A ma chère sœur : Fadhila

A mes très chers frères : Aymen, Bachir, Achraf

A mes amis et tous ceux qui m'ont encouragé

Cherif Hosni Amani

Remerciement

Nous remercions le Dieu tout puissant qui nous a donné le courage, la force, la santé, la volonté et la patience pour accomplir ce mémoire.

Ce travail a été effectué à la faculté de la science de la matière de l'université de Tiaret. Je tiens à remercier vivement mon encadreur Pr **Abd krim larabi** maître de Conférences à l'Université de Tiaret, et lui énoncer ma gratitude, pour son soutien, son aide utile, ses indications réalistes et sa vision précise qui m'ont beaucoup aidé à réaliser ce mémoire.

Je tiens à remercier **Kadari Ahmed**, professeur à l'Université de Tiaret pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **Hadji Kouider** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Liste de figures

Figure I.1	Tableau périodique des éléments $XX'YZ$	5
Figure I.2	Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)	6
Figure I.3	Structures d'Heuslers (Full-Heusler)	7
Figure I.4	les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler	8
Figure I.5	(a) composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque Seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique Localisé. (b) les composés X_2YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique	9
Figure I.6	Diamagnétisme	9
Figure I.7	Paramagnétisme	10
Figure I.8	Antiferromagnétisme	10
Figure I.9	Ferromagnétisme	11
Figure I.10	Ferrimagnétisme.	11
Figure I.11	les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.....	12
Figure I.12	les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.....	13
Figure II.13	Le cycle self-consistent dans le calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	25
Figure II.14	Potentiel «Muffin-Tin».....	26
Figure III.1	représentation schématique de la structure L21 pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ où $X=Mn$, $Y=Ti$ et ($Z=Ge$, Sb , Si)	33
Figure III.2	Energies totales calculées pour les alliages Mn_2TiZ ($Z = Ge, Si, Sb$) en fonction de volume de la maille	35

Figure III.3 Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler Mn_2TiGe . Couleur noir DOS total spins majoritaires (up), couleur rouge DOS total spins minoritaires (up), couleur jaune les orbitales s up et down, couleur verte les orbitales p up et down et couleur bleue les orbitales d up et down	38
Figure III.4 Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler Mn_2TiSb . Couleur noir DOS total spins majoritaires (up), couleur rouge DOS total spins minoritaires (up), couleur jaune les orbitales s up et down, couleur verte les orbitales p up et down et couleur bleue les orbitales d up et down	39
Figure III.5 Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler Mn_2TiSi . Couleur noir DOS total spins majoritaires (up), couleur rouge DOS total spins minoritaires (up), couleur jaune les orbitales s up et down, couleur verte les orbitales p up et down et couleur bleue les orbitales d up et down	40
Figure III.6 Structure de bandes des spins majoritaires (a) et spins minoritaires (b) pour Mn_2TiSi_41	41

Liste de Tableaux

Tableau III.1 les énergies totales pour les deux phases ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM) en fonction du volume pour Mn_2TiZ ($Z = Ge, Sb, Si$).....34

Tableau III.2 : les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques Partiels en μB et la polarisation de spin pour les alliages Mn_2TiZ (ZSi, Ge, Sb)37

Table des matières

Introduction général.....	2
I. Chapitre I.....	
I.1.Alliage de heusler	5
I.1.1.Introduction.....	5
I.2.Nomenclature des alliages Heusler	6
I.2.1.Alliages demi- Heusler(Half- Heusler)	6
I.2.2.Alliages full Heusler	6
I.3.Classification et structure cristalline des alliages d' Heuslers	6
I.3.1.Structure cristalline des alliages demi –Heusler(half-Heusler	6
I.3.2.Structure cristalline des alliages Heuslers (full Heusler)	7
I.3.3. Type des phases structurales des alliages Full- Heuslers	8
I.4.Comportement magnétique des alliages Heuslers	8
I.4.1.Classification de comportements magnétiques	9
I.4.1.1. le comportement diamagnétique	9
I.4.1.2.le comportement paramagnétique	10
I.4.1.3.le comportement antiferromagnétique	10
I.4.1.4.le comportement ferromagnétique	10
I.4.1.5.le comportement ferrimagnétique	11
I.4.2.Règle de Slater-pauling	11
I.4.3.les Applications	12
I.4.3.1 La magnétorésistance GMR	12
I.4.3.2.La magnétorésistance TMR	13
I.4.4.Conclusion	14
Référence	15
II. chapitre II	

II.1. La théorie de la Fonctionnel de la Densité	18
II.2. L'équation de Schrödinger	18
II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	19
II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité	20
II.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Koh	20
II.4.2. Les équations de Kohn et Sham	21
II.4.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	23
II.4.4. L'approximation de la densité local(LDA)	23
II.5. Résolution des équations de Kohn et Sham	24
II.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	25
II.6.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	25
II.6.2. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	26
II.7. Le code Wien2k	27
II.8. Conclusion	27
Référence	28
III. Chapitre III	
III.1. Introduction	32
III.2. Propriétés Structurales	32
a) La structure cristalline des alliages d Heusler	33
b) Energies totales et paramètres de maille	34
c) Polarisation	35
III.3. Moment magnétique	36
III.4. Densité d'états électronique	37
III.5. Structures de bandes	41
III.6. conclusion	43
Conclusion générale	46

Introduction

Générale

Introduction générale

Introduction générale

La Physique des Matériaux est une science qui s'est avérée indispensable, son but est de fournir une compréhension avisée des principales propriétés qui caractérisent les matériaux de l'échelle macroscopique vers l'échelle microscopique. Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un essor impressionnant à la fois dans le domaine expérimental et dans le domaine de la théorie est considérée comme une branche riche et diverse et une partie indissociable du développement technologique et industriel. L'étude des propriétés des matériaux est le premier important but de la physique du solide. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, magnétique...etc. L'électronique a connu un développement immense pendant les trois dernières décennies, mais peu d'attention a été dédiée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés. Toutefois, un nouveau champ en électronique, la spintronique, a largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'un électron a un spin en plus de sa charge. Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. Les méthodes ab-initio ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau etc... même pour des systèmes très larges. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

Introduction générale

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre 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.

Deux voies d'étude sont empruntées : une étude par simulation *ab initio*, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), de la classe des alliages d'Heusler Mn_2TiZ où nous proposons d'examiner les propriétés structurales, électroniques et magnétiques

Nous avons développé Ce modeste travail en trois chapitres:

Le premier chapitre s'agit d'une recherche bibliographique approfondie sur les notions des alliages de Heusler et différentes structures adoptées, et enfin leurs applications technologiques. Le deuxième chapitre concerne le fondement théorique, il présente les méthodes qui reposent sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul d'énergie d'échange-corrélation ainsi que l'importance de l'approximation GGA dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-L APW).

Enfin une conclusion générale résumant nos résultats est présentée

Chapitre I:
Généralité sur
Les alliages de
Heusler

I. Chapitre I

I.1. alliage de heusler

I.1. 1- Introduction

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la spintronique conduit à la naissance d'une nouvelle classe de composés nommés les composés Heuslers[1,2]Le prototype des composé Heuslers est l'alliage Cu_2MnAl été découvert par Friedrich Heuslers en 1903 est trouvé comme un matériau ferromagnétique et une Température de Curie élevée [3]Une première classe est constituée avec des matériaux ternaires semi-conducteur Ou métalliques (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler"), et une autre Classe (connus sous le nom "FullHeusler).la **figure I.1** montre les différentes combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

Composés Heusler $XX'YZ$

H																			He																														
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne																															
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar																															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	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"> <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 I-1: Tableau périodique des éléments. X X'Y Z [3].

I.2. Nomenclature des alliages Heusler

I.2.1. Alliages demi-Heusler (Half-Heusler)

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ les alliages de cette famille peuvent être comme des composés constitués de deux parties différentes : une partie covalente et une partie ionique covalente et une partie ionique en conséquence X et Y ont un caractère cationique tandis que Z est compris comme l'équivalent anionique [4]

I.2.2. Alliages full Heuslers

La forme générale des alliages Heusler ou full Heusler est X_2YZ où X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe II, IV, ou V selon le tableau périodique [5]

I.3. Classification et structure cristalline des alliages d'Heuslers

Les alliages Heusler sont classés en deux grandes familles selon la structure cristalline et la structure atomique désordonnée

I.3.1. Structure cristalline des alliages demi-Heuslers (half-Heuslers)

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ les alliages demi-Heusler sont des alliages ternaires intermétalliques impliquant deux types différents de métaux de transition X et Y mais Z est un élément de valence sp ces alliages se cristallisent dans la structure cubique C1b ce cas de figure caractérise ce type de structure les positions de Wyckoff sont 4a (0,0,0), 4b (1/2,1/2,1/2), et (1/4,1/4,1/4)

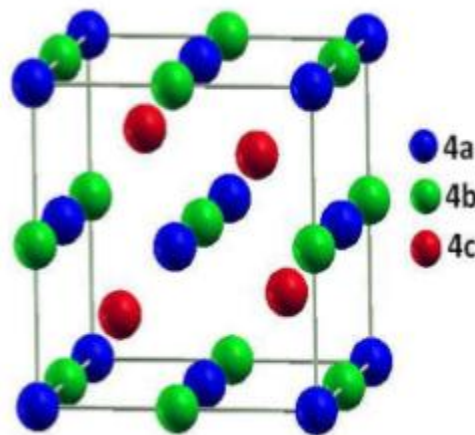


Figure I.2 : structure de demi-Heusler (Half-Heusler)

I.3.2. Structure cristalline des alliages Heuslers (Full -Heuslers)

X_2YZ est la formule générale des alliages Heusler. Souvent les métaux de transition sont X et Y les éléments de groupe II, IV, V dans le tableau périodique représente Z [6]. Ces composés se cristallisent dans la structure cubique dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N°225) [4] avec un prototype Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$). Dans ce prototype les atomes X occupent les sites tétraédriques $(1/4, 1/4, 1/4)$, les atomes Y se trouvent aux niveaux des sites octaédriques $(1/2, 1/2, 1/2)$ et les atomes Z sont placés au sommet $(0, 0, 0)$ et au centre des faces.

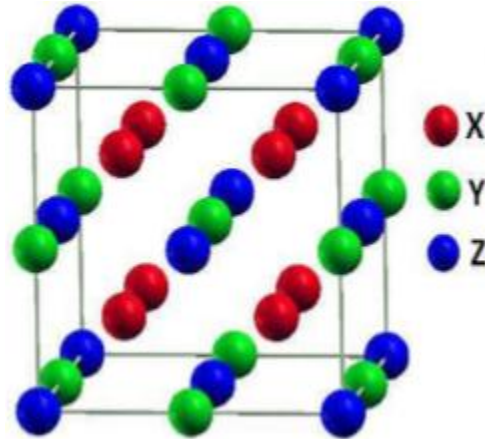


Figure I.3: structures d'Heuslers (Full- Heuslers).

I.3.3. Type des phases structurales des alliages Full- Heuslers

Généralement les atomes dans les alliages d'Heusler peuvent s'arranger sous plusieurs phases cristallographiques en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline où on distingue [7].

- § La phase $L2_1$ de type Cu_2MnAl qui a été expliquée précédemment, où tous les atomes sont parfaitement ordonnés.
- § La phase B2 de type C_5Cl , où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- § La phase B2 de type C_5Cl , où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- § La phase $B32a$ de type $NaTi$ où les atomes X qui occupent le réseau CFC, sont mélangés avec les atomes Y, alors que les atomes X sur les sites tétraédriques sont mélangés avec les atomes Z.
- § La phase DO_3 de type BF_3 , les atomes X et Y ou les atomes X et

Z sont distribués de façon aléatoire. § La phase A_2 de type W (tungstène) où tous les sites atomiques sont occupés par hasard Par les trois types d'atomes.

Les six phases sont représentées sur la figure suivant:

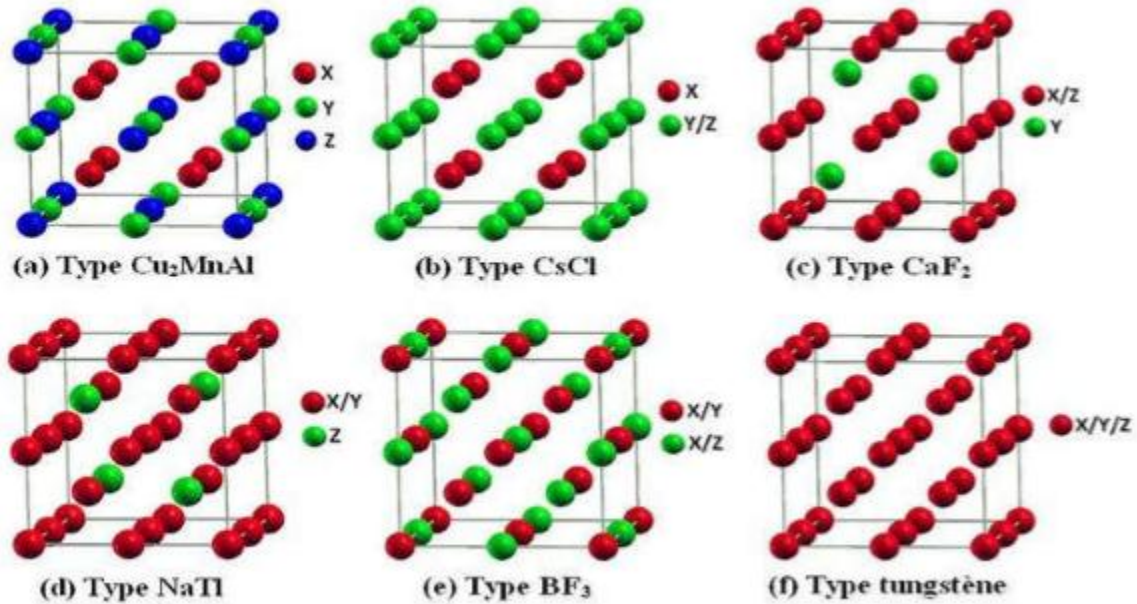


Figure I.4 : Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler : (a) désordre de type Cu_2MnAl , (b) désordre de type $Cscl$, (c) désordre de type CaF_2 , (d) désordre de type BF_3 , (e) désordre de type $NaCl$ et (f) désordre de type tungstène.

I.4. Comportement magnétique des alliages d'Heuslers

Les alliages Heuslers sont attirés par la communauté scientifique depuis leur découverte en 1903, lorsque Monsieur F. Heusler trouve le composé Cu_2MnAl comme un matériau ferromagnétique malgré ses éléments constitutifs n'ont pas de l'ordre ferromagnétique [8,9]. Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur Les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique Dans les composé X_2YZ la situation est complètement différente à cause des deux atomes X occupent Les sites tétra-aédriques et qui permettent une interaction magnétique entre ces deux derniers, ainsi la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalise .

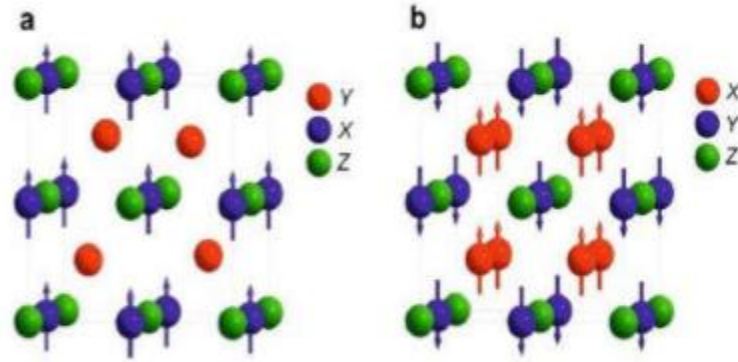


Figure I.5: (a) composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique Puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Composés X_2YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques Se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique [10].

I.4.1 Classification des comportements magnétiques

I.4.1. 1. Le comportement diamagnétique

Le diamagnétisme correspond aux atomes non magnétiques comme le cuivre et le silicium où tous les électrons sont appariés, donc ils ne disposent pas de moments magnétiques [10].

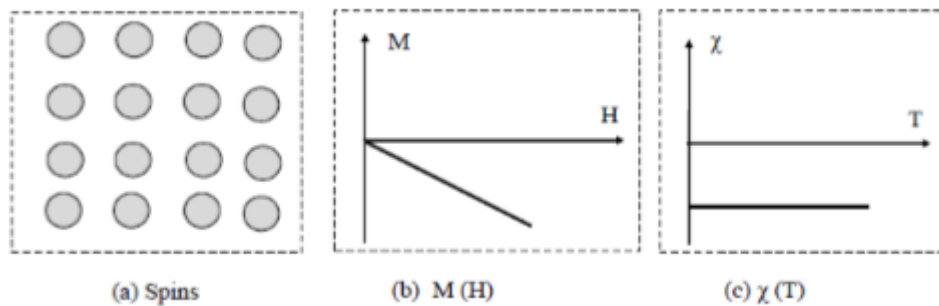


Figure I.6: Diamagnétisme: (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$;(c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [7].

I.4.1. 2. Le comportement paramagnétique

Les matériaux paramagnétiques comportent des atomes magnétiques qui possèdent un moment magnétique permanent. Le moment magnétique atomique n'est pas nul mais les moments de l'ensemble des atomes est nul [11].

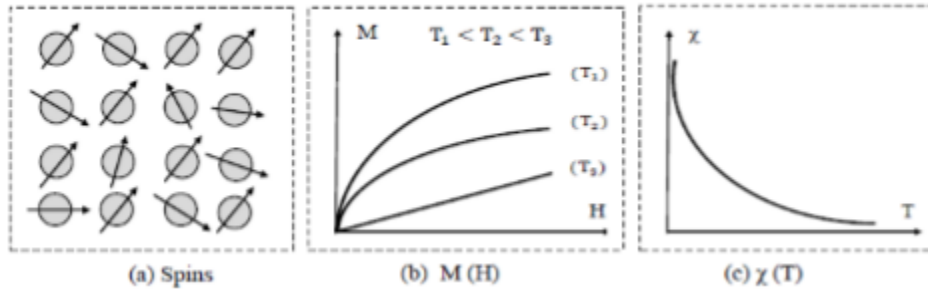


Figure I.7: Paramagnétisme: (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$;(c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [7].

I.4.1. 3. Le comportement antiferromagnétique

Les matériaux composés d'atomes ont des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon antiparallèle en deux sous-réseaux d'aimantation égales et opposées, ce qui résulte en une aimantation globale nulle [12].

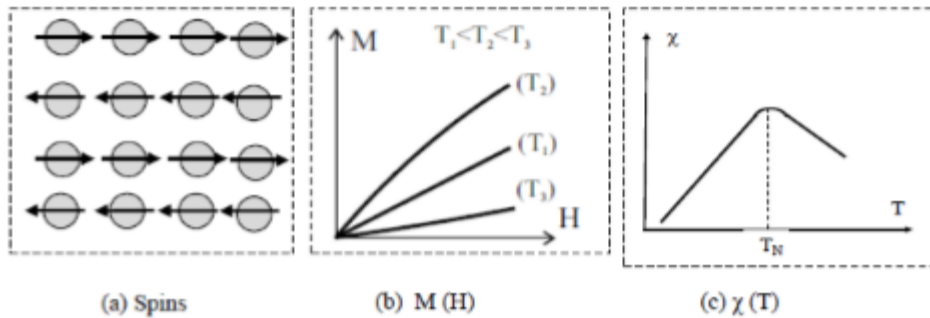


Figure I.8: Antiferromagnétisme: (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$;(c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [7].

I.4.1.4. Le comportement ferromagnétique

Ces matériaux sont aussi composés d'atomes ayant des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon parallèle ce qui résulte en une aimantation globale non nulle [13,14].

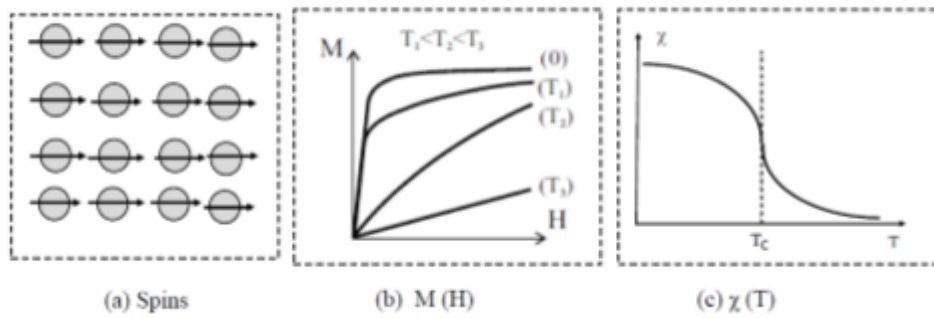


Figure I.9: Ferromagnétisme: (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction Du champ magnétique d'excitation $M(H)$;(c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [7].

I.4.1. 5.Le comportement ferrimagnétique

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux de nature différente où le moment total de chaque sous-réseau est différent, Ce qui provoque UN état déséquilibre des aimantations [14].

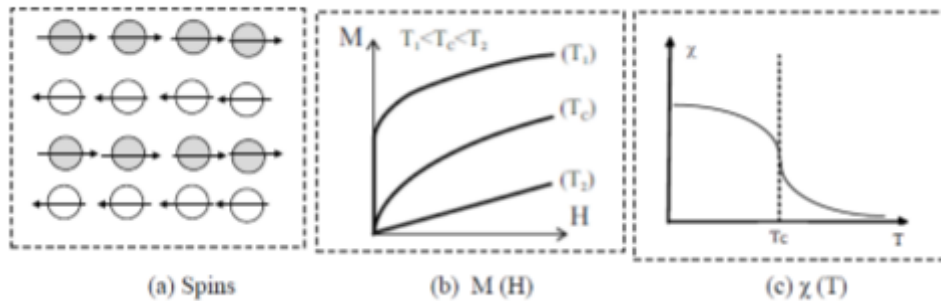


Figure I.10: Ferrimagnétisme: (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$;(c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [7].

I.4. 2.Règle de Slater-Pauling

Dans le cas des métaux de transition et de leurs alliages, les atomes des niveaux d'énergie atomiques 3d et 4s s'élargissent pour former une structure de bandes ou une densité d'états De la bande d, elle est plus importante que celle de la bande s au voisinage du niveau de Fermi [15, 16,17].En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas $m = N_v - 6$ [16]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne de Électron de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité

de formule. Pour les composés semi-Heusler avec trois Atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$m_{XYZ} = N_v - 18$$

Dans le cas des alliages Heusler X_2YZ il y a quatre atomes par maille conduisant à la formule

$$m_{X_2YZ} = N_v - 24$$

I.4. 3. Les applications

I.4.3. 1. La magnétorésistance GMR

La magnétorésistance géante a été mise en évidence expérimentalement en 1988 dans des empilements de couches de fer et de chrome [18, 19]. Il se manifeste par une variation de la résistivité électrique du système en fonction des orientations des différentes aimantations de chaque couche, de multicouches métalliques. Les couches ferromagnétiques sont séparées par des couches conductrices non magnétiques comme le Fe et le Cr.

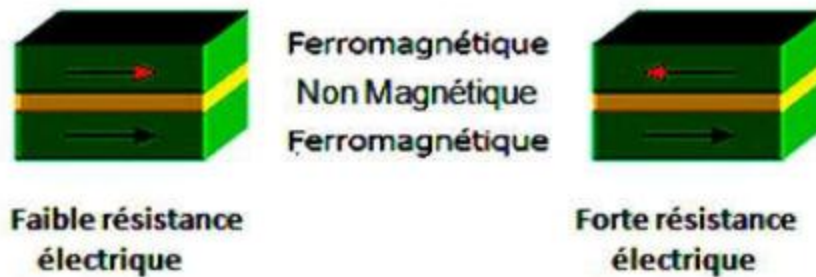


Figure I.11: les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géant magnétique

En effet, deux configurations possibles concernant ce type d'empilement. Dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle où la direction de l'aimantation est identique dans les deux couches magnétiques, les électrons de spin majoritaire traversent la structure facilement sans subir d'évènement de Diffusion, cela impliquant un état de basse résistance

I.4.3.2. La magnéto-résistance TMR

Un autre phénomène a été décrit pour la première fois par l'observation de Jullière en 1975, dans une jonction de type métal/isolant/métal en Fe/Ge/Co [20], ce dernier observe un signal de magnéto-résistance tunnel de 14 % à basse température. Pour rendre compte de ce phénomène, Jullière a développé un modèle basé sur deux hypothèses en s'inspirant du travail de ses prédécesseurs, dans la première, il y a une conservation du spin des électrons pendant le transport tunnel. Tandis que la deuxième, explique que la conductance dépend, pour chaque configuration magnétique, directement de la densité d'états électroniques des électrodes et le courant tunnel dans chaque canal est proportionnel au produit des densités d'état au niveau de Fermi dans les deux électrodes pour la direction de spin correspondante. Une jonction tunnel magnétique est une hétéro-structure formée d'une fine couche isolante de quelques nanomètres d'épaisseur, typiquement du MgO ou de l' Al_2O_3 prise en sandwich entre deux couches métalliques magnétiques et considérée comme une barrière qui autorise le transport électronique par effet tunnel [21].



Figure I.12: les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.

I.4. 4. Conclusion

Nous avons défini les alliages Heuslers avec l'ensemble d'études de leurs différentes propriétés, où ils présentent un domaine très étendu et qui reste toujours en évolut Grâce leurs nombreux avantages et à leurs contributions qui peuvent être utilise Dans technologies nouvelles et leurs applications dans plusieurs secteurs :L'étude des alliages Heuslers est une idée très récente par rapport au nombre des prédictions Théoriques et les analyses expérimentales qui existent dans la littérature, elle est amorcée après Plus de cent ans la découverte de ces alliages. ce fait, nous sommes intéressés à étudier théoriquement les alliages Heuslers ils peuvent être des demi-métaux ferromagnétiques, qui ont la particularité d'obéir à la règle de Slater et Pauling où ils peuvent avoir une polarisation en spin Maximale (de 100 %) ces intéressantes propriétés montrent l'intérêt des alliages Heuslers dans les domaines de la spintronique (l'électronique de spin) et de l'optoélectronique qui sont toujours Un sujet d'actualité et d'innovation.

Référence

- [1] J.Kübler, A.R.Williams and C.B.Sommers, Phys.Rev, B28, pp. 1745–1755 (1983).
- [2] C.Felser, G.H.Fecher and B.Balke, AngewChem, Int Ed 46, pp. 668–699 (2007).
- [3]] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.
- [4] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler Université de Mostaganem.Thèse (2015).
- [5] P.J. Webster, K.R.A. Zwieback, in Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements.part2.Landolt-Bsrnstein,New Séries,Group III,vol19c,ed.by R.H.J. Wijn (Springer,Berlin1988) pp.75D184by H.R.J. Wijn (Springer, Berlin 1988) pp. 75D184
- [6] P. J. Webster, K. R. A. Siebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.
- [7] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heuslers », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [8] L.Xiong, L.Yi and G.Y.Gao, J.Magn.Magn.Mater, 360, pp. 98-103 (2014).
- [9] I.Zutic, J.Fabian and S.D.Sarma.. Rev. Mod. Phys, 76, pp. 323-410 (2004).
- [10] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
- [11] H. C. Gupta, « Solid state physics », Vikas Books, India, (2006).
- [12] J. Thurin, « Electricité général », 2ème édition, Eyrolles, Paris (1974).
- [13] B. D. Cullity and C. D. Graham, « Introduction to magnetic materials », 2^{ème} édition, John Wiley et Sons, Inc, USA, (2009).

[14] B. Bayard, « Contribution au développement de composants passifs magnétiques

pour l'électronique perfréquence », Université Jean Monnet, Saint-Etienne,

Thèse, (2000).

[15] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, Phys Rev Lett 57(1986)

2442

[16] J.Slater, Phys. Rev, 49, pp. 537–545(1936).

[17] Y.Nishino, M. Kato, S. Asano, K.Soda, M. Hayasaki, and U.Mizutani, Phys.

Rev. Lett, 79, pp. 1909–1912 (1997).

[18] O. HERNANDEZ, , Université Toulouse, France, Thèse (2013).

[19] R. A. De Groot and F. M. Mueller, Phys. Rev. Lett, vol. 50, no. 25, pp.

2024–2027, Jun. (1983).

[20] M.M.Kirillova, A.A.Makhnev, E.I.Shreder, V.P.Dyakina, and N.B.Gorina, Phys.

Status.Solidi,B187,pp.231-240 (1995).

[21] M.N.Bibich,J.M Broto,A.Fert,F.Nguyen van Dau,F.Petroff,P.Ettene,Phys Rev Let

61(1988) 2472.

Chapitre II :

Méthodes de calcul

II. Chapitre II

II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1.1. Introduction

Une des méthodes quantiques la plus utilisée dans les domaines de la physique de solide et de la chimie quantique est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) Cette méthode repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [1] À l'échelle atomique dans le solide, les électrons et les noyaux sont des particules élémentaires et leur comportement est décrit par les lois de la mécanique quantique. Dans un système qui possède quelques atomes avec chacun quelques électrons, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger, mais lorsqu'on parle d'une échelle plus grande, ce calcul devient très compliqué et a mené les scientifiques à revoir le problème quantique à N particules [2]. La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution de ce problème à plusieurs corps, elle fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [3], Kohn et Sham [4,5]. Selon la DFT, il est possible de décrire les propriétés de l'état fondamental d'un solide à partir de sa densité électronique [6]. La théorie de la fonctionnelle de la densité 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 [7].

II.2. L'équation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (II.1)$$

Où E est l'énergie totale du système, sa fonction d'onde (fonction propre), et son hamiltonien. Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le Cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit

$$H_{Total} = T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} + T_e \quad (II.2)$$

T_n est l'énergie cinétique noyaux

V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique du électrons.

La résolution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qui ne peut être résolue directement. Afin de trouver des états propres acceptables, des approximations ont été appliquées parmi elles l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Mouvement des L'équation (II.2) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple les électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés: l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [9]:

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{elect} \times \psi_{noyaux} \quad (II.3)$$

propose de considérer la position des noyaux atomiques comme fixe, ce qui résulte la négligence du mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons autrement dit On néglige leurs énergies cinétiques et ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. Dans cette approximation l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante, l'hamiltonien devient alors :

$$H_{Total} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (II.4)$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour 'Density Functional Theory', est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs ab initio de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces. Une première approche a été proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920 [10,11]. Un pas important a été franchi dans l'étude de la structure électronique avec la formulation de cette théorie par Hohenberg et Kohn [12].

II.4.1. Théorèmes 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 [2,4] :

Théorème 1 : « Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe 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 $\rho_0(r)$ »

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 ».

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (II.5)$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (II.6)$$

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (II.7)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors il est facile d'utiliser le principe variationnel 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 $F[\rho]$ [9]. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment permettant de traiter ce problème [5]

II.4.2. Les équations de Kohn et Sham

L'approche de Kohn et Sham (publiée en 1965) [3,4] 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 que le système réel (en interaction). Ce concept crée le fondement de calculs ab-initio par la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le système interactif qui peut être exprimée par:

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (II.8)$$

Avec:

$T_0[\rho(r)]$: et l'énergie cinétique du system sans interaction

$E_H[\rho(r)]$ indique le terme de H (interaction coulombienne classique entre les électrons).

$E_{XC}[\rho(r)]$: une fonctionnelle dite énergie d'échange et de corrélation décrivant l'interaction

Inter-électronique.

$V_{ext}[\rho(r)]$: terme qui inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux

et

L'intérêt de la formulation induit par Kohn et Sham, est qu'on peut définir un hamiltonien électronique et écrire les équations de Kohn et Sham mono-électronique qui peuvent être résolues analytiquement [13].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (II.9)$$

Où V_s le potentiel externe ressenti par les électrons. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme [4]:

$$\hat{H}_{KS} \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (II.10)$$

Avec: $\Phi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde à une particule et ε_i est l'énergie de la particule. Les particules fictives subissent un potentiel effectif qui est défini par la sommation de trois potentiels:

$$\tilde{V}_{eff}(\vec{r}) = \tilde{V}_{ext}(\vec{r}) + \tilde{V}_H(\vec{r}) + \tilde{V}_{XC}(\vec{r}) \quad (II.11)$$

les deux termes \tilde{V}_H et \tilde{V}_{ext} s'expriment en fonction de la densité électronique par les relations

Suivant [4.14.15].

$$\left\{ \tilde{V}_H = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r', \tilde{V}_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right\} \quad (II.12)$$

La densité d'électrons est donnée par la somme de tous les états occupés [16] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \Phi_i(\vec{r}) \Phi_i(\vec{r}) \quad (II.13)$$

Le problème qui se pose pour les équations de Kohn et Sham, est que la résolution de ces équations reste impossible puisque la forme analytique du potentiel V_{XC} est inconnue, ce qui conduit à introduire certaines approximations [9].

II.4.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximat) [17-18] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité ρ_r alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale ρ_r et de son gradient $\nabla\rho_r$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d(\vec{r}) \quad (II. 14)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [17-18] et Perdew, Burke et Ernzerhof [19-20].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

II.4.4. 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 [21] avec une énergie donnée par

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (II. 15)$$

Cette approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham 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'intérieur dans ce système elle est supposée être localement uniforme [22]

II.5. Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait d'une manière itérative et d'après le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn (principe variationnel). L'énergie minimale totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental, l'équation utilisée dans ce calcul est celle définie en (II.11) avec l'injection du terme de l'itération $i + 1$ ème.

$$\rho_{e\text{ntree}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{e\text{ntree}}^i + \alpha\rho_{s\text{ortie}}^i \quad (\text{II. 16})$$

i représente la i ème itération et α un paramètre de mixage.

En utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure on commence d'abord par une superposition pour construire la densité cristalline initiale qui est utilisée par la suite pour le calcul du potentiel $V(r)$ qui va être utilisé pour la résolution des équations de Kohn et Sham, et puis la détermination de l'énergie de Fermi. À la fin, une nouvelle densité de sortie doit être engendrée et éprouvée suivant des critères de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, le calcul s'arrête, sinon les densités de sortie et d'entrée sont mélangées suivant l'équation (II.17) et le processus refait toutes les étapes précédentes jusqu'à une convergence désirée [4]. La figure suivante représente la méthode pour résolution des équations de Kohn et Sham :

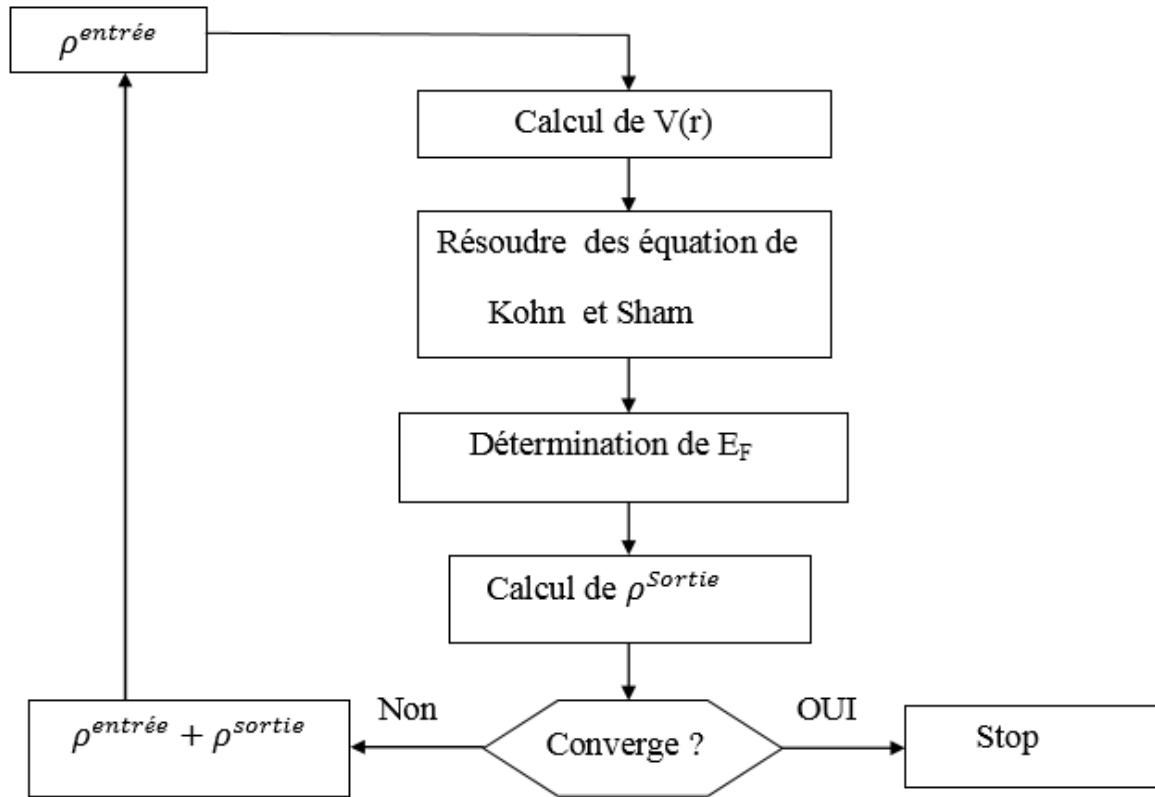


Figure II-13: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité d'états

II.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW)

II.6.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [23]. Il a introduit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Dans le schéma de l'APW, Slater considère que l'espace est divisé en deux régions :

- La première est la région de cœur au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R. les solutions de l'équation de Schrödinger dans cette zone sont radiales.

- Le deuxième décrit la région entre les atomes (interstitielle) avec l'expansion de base d'ondes planes. La solution est une onde plane pour un potentiel constant.

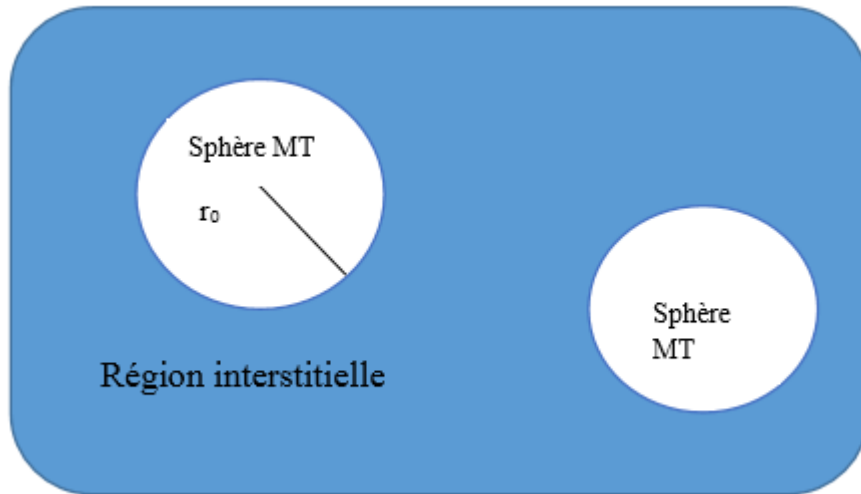


Figure II.14 : Potentiel «Muffin-Tin».

II.6.2. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

La méthode « Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) » développée par l'équipe de Schwarz, [24], est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée. En citant quelques privilèges de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation ce qui réduit le temps de calcul. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudopotentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul.

II.7. Le code Wien2k

Wien2k est un programme informatique de simulation constitué de plusieurs programmes indépendants historiquement, Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). et publié par Blaha et al. [25]. Le package Wien2k écrit en fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX .Wien2k sert à effectuer des calculs quantiques dans le but d'étudier les différentes propriétés structurales, mécaniques, électriques, magnétiques...etc des solides périodiques. Les calculs s'effectuent par ce code ; sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Des nombreuses propriétés des matériaux peuvent être déterminées avec ce code, parmi lesquelles on cite :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure
- Les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures ferro, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X,
- Les propriétés optiques.

II.8. Conclusion

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible cout, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs postHartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT est aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Références:

- [1] D.R. Hartree, —The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I
I,II,III,Proc.Cambridge Phil.Soc.24 (1928),89,111,426.
- [2] K. Kaddar, « Etude des Propriétés physiques des matériaux $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrSn}$ par les
Méthodes de premier principe» Université Mohamed Boudiaf,Oran,Thèse Magistrer(2015)
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, 864, B (1964).
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133, A (1965).
- [5] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages
D'Heusler Université de Mostaghanam,Thèse(2015).
- [6] R. Arras, « Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des
Interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ » Université Toulouse III__paul Sabatier,Thèse Doctorat,(2010).
- [7] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales
Des alliges Heusler»,Université de Telemcen,Thèse (2013).
- [8] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," Annalen der Physik,
Vol.389,pp.457-484,1927.
- [9] M.Born,J.R.Oppenhiemer,__Zur Ouantentheorie der Molekelnt,Ann.phys.87(1927),
457-484.
- [10] L. H. Thomas, The calculation of atomic field,Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.

[11] E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73.

[12] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.

[13] A. BOUDALI, « Etude des propriétés structurales élastiques électroniques et optiques des Pérovskites cubiques LaAlO_3 et XTiO_3 ($X=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) » Université d'Oran, Thèse doctorat,

[14] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos Iterative Minimization techniques for ab-initio total-energy calculation: molecular

Dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. 64. (1992) 1054.

[15] R.M. Martin « (Electronic Structure __ Basic Theory and practical Methods » Cambridge University press (2004) 624. R. M. Martin, Electronic Structure- Basic Theory and practical Methods » Cambridge University press (2004) 624.

[16] D. Singh, Planewaves, Pseudopotentials, and LAPW Method, Kluwer Academic (1994).

[17] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C.

Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient

Approximation for exchange and correlation. Phys. Rev. B. 46(11) (1992) 6671-6687.

[18] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais

-Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient

Approximation for exchange and correlation. Phys. Rev. B 48 (1993) 4978-4978.

[19] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, —Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.

[20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. —Erratum: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1397.

[21] J. A. BOUDALI, « Etude des propriétés structurales élastiques électroniques et optiques Des pérovskites cubiques $LaAlO_3$ et $XTiO_3$ (X=Ca, Sr, Pb) » Université d'Oran Thèse Doctorat, 2011.

[22] R. Arras, « Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des Interfaces $Fe_3O_4/MgO(001)$ », Université Toulouse III - Paul Sabatier, Thèse doctorat (2010).

[23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhals. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient Approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B.* 46(11)(1992)6671-6687.

[24] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).

[25] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby. *J. phys.* F14, 1671(1987).

Chapitre III :

Résultats et

Discussion

III. Chapitre III**III.1.Introduction**

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétique des alliages full-Heusler de type Mn_2TiZ ($Z=Ge, Sb, Si$). À l'égard des développements récents dans la physique de la matière condensée beaucoup d'efforts ont été déployés afin d'obtenir de bons résultats pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Pour cela la simulation joue un rôle très important dans les études des propriétés des matériaux. L'intérêt est de minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses ou même inaccessibles au laboratoire et elle permet aussi de modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement. [1] notre travail est basé sur des calculs ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétique.

III.2.propriété structurales

Dans ce travail, nous avons utilisé des calculs relativistes avec la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k [2] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité [DFT][3]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation de gradient généralisé [GGA] paramétrisée par le critère de Perdew, Burke et Ernzerhof [4]. Les fonctions de base, sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (Sphères de muffin-tin) et en ondes planes dans la région interstitielle. Dans la région de muffin-tin, le développement radial en l du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur $l_{max} = 10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure $K_{max}R_{MT}=8.5$ où R_{MT} est le rayon moyen des sphères de muffin-tin. Pour la structure cristalline cubique à face centrée de Mn_2TiZ , nous avons utilisé des rayons du muffin – tin de 2.27, 2.22, 2.22, 2.27 et 1.94, Bohr, pour le **Mn**, **Ti**, **Ge**, **Sb** et **Si** respectivement. L'intégration k sur la première zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [5] avec 3000 points spéciaux. En premier lieu nous avons effectué des calculs scf (champ self consistant) en guise de test de convergence

et le procédé itératif est répété jusqu'à ce que l'erreur sur l'énergie totale calculée soit inférieure à 10^{-5} Ry.

a) La structure cristalline des alliages d Heusler :

Les alliages dits Full Heusler cristallisent dans la structure L21 et ont une composition stœchiométrique de type X_2YZ ($X=Mn$, $Y=Ti$ et $Z=Ge, Sb, Si$), où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées, dans lequel les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C ($1/2, 1/2, 1/2$), l'atome Y occupe le site B ($1/4, 1/4, 1/4$), et l'atome de Z occupe le site D ($3/4, 3/4, 3/4$) comme le montre la figure III.1. Cette structure appartient au groupe spatiale F-43m:

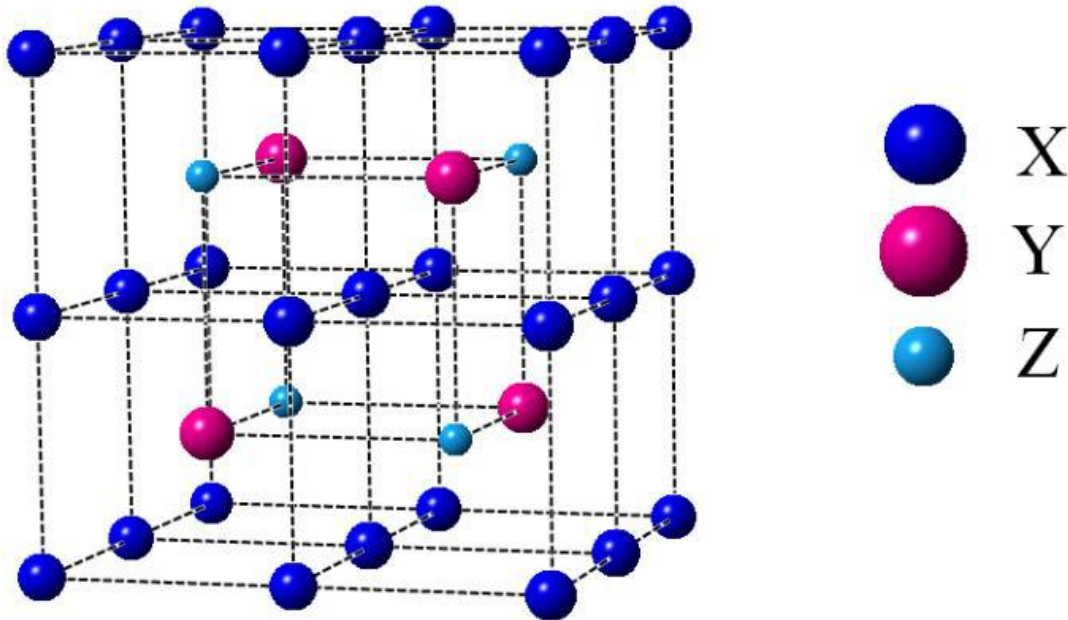


Figure III.1 : représentation schématique de la structure L21 pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ où $X=Mn$, $Y=Ti$ et ($Z=Ge, Sb, Si$)

b) Energies totales et paramètres de maille

Pour déterminer le paramètre de la maille d'équilibre et pour trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur l'alliage Mn_2TiZ pour deux phases, la phase non magnétique (NM) et la phase ferromagnétique (FM). Le calcul a été effectué avec l'approximation GGA. L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V . Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le volume de maille, le module de compressibilité et sa dérivée, ainsi que l'énergie minimale à l'équilibre sont évalués en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue à l'équation de Murnaghan [6] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{B'_0}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 \cdot V_0}{B'_0 - 1} \quad (II.14)$$

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 le volume à l'équilibre de la maille élémentaire

Dans le tableau III-1, nos résultats d'optimisation des structures Mn_2TiZ ($Z=Ge, Sb, Si$) sont récapitulés et comparés aux données théoriques. Sachant qu'il n'y a pas de données expérimentales pour ce matériau, à notre connaissance.

Composé	paramètres de maille (Å)		ΔE (eV)	B(Gpa)
	(FM)	(NM)		
Mn2TiGe	5.8805	5.8536	0.523	206.2701
	5.967 ^a	5.883 ^a	0.624 ^a	144 ^a
Mn2TiSb	6.0852	6.0789	0.031	189.0177
	5.967 ^a	5.883 ^a	0.624 ^a	144 ^a
Mn2TiSi	5.7975	5.7718	0.159	237.3893
	5.822 ^a	5.814 ^a	0.024 ^a	201.39

^a réf[6]

Tableau III.1 les énergies totales pour les deux phases ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM) en fonction du volume pour Mn_2TiZ ($Z = Ge, Sb, Si$).

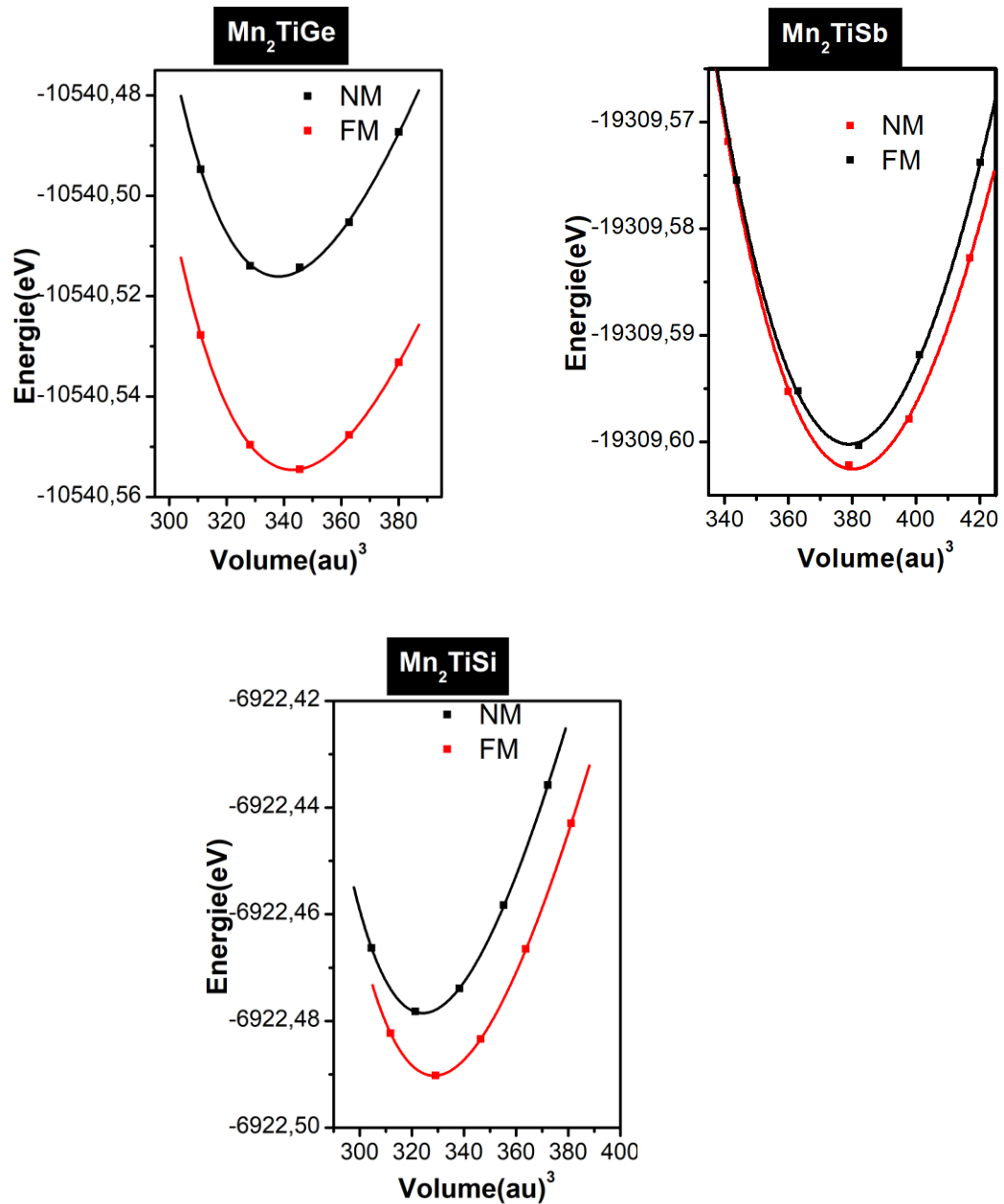


Figure III.2: Energies totales calculées pour les alliages Mn_2TiZ ($Z = Ge, Si, Sb$) en fonction de volume de la maille pour les états non magnétique (NM) et les états ferromagnétiques (FM). Les courbes en lignes pleines sont l'ajustement par l'équation de Murnaghan pour les deux phases.

c) Polarisation

La polarisation de spin $P(E)$ des alliages Mn_2TiZ à une énergie E (en particulier au niveau de Fermi E_F) est en relation avec les densités d'états électroniques DOS dépendant du spin par l'expression (2)

$$P(E_F) = \frac{n \uparrow (E_F) - n \downarrow (E_F)}{n \uparrow (E_F) + n \downarrow (E_F)} \quad (2)$$

Avec $n \uparrow (E_F)$ et $n \downarrow (E_F)$ sont les valeurs des densités d'états majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi E_F . Les valeurs de polarisation sont représentées dans le tableau III.2. On peut constater que, pour les alliages étudiés, la polarisation de spin au niveau de Fermi peut atteindre jusqu'à 99.5% pour Mn_2TiGe . La faible valeur de la polarisation de spin pour l'alliage Mn_2TiSb peut être expliquée par l'absence de gap dans la bande des spins minoritaires. (Dans cette étude la bande des spins minoritaires est la partie des spin-up)

III.3. Moment magnétique

Le moment magnétique est représenté par le moment magnétique de spin défini par la différence entre le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires et le nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires. Galanakis et al. ont montré que dans le cas des alliages Heusler semi-métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling $M_t = N_v - 24$, où N_v est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 24 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail.

D'après la relation précédente les composés Mn_2TiGe et Mn_2TiSi qui ont 22 électrons de valence par cellule alors que le moment magnétique par unité de formule doit être $-2\mu_B/f.u.$, et le dernier composé Mn_2TiSb a un électron de valence 23 alors que le moment magnétique par unité de formule doit être $-1\mu_B/f.u.$

Tableau III.2 : les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_B et la polarisation de spin pour les alliages Mn_2TiZ ($Z = Si, Ge, Sb$) .[7].

Composé	m_{total} ($\mu B/f.u$)	m_{Mn} (μB)	m_{Ti} (μB)	m_z (μB)	P (%)
Mn_2TiSi	-1.9872	-1.19037	0.32739	0.02987	94
	-1.98 ^a	-1.234 ^a	0.435 ^a	0.050 ^a	97 ^a
Mn_2TiGe	-1.97069	-1.22623	0.03577	0.03577	99.5
	-1.99 ^a	-1.282 ^a	0.526 ^a	0.051 ^a	100 ^a
Mn_2TiSb	-1.09789	-0.7388	0.35011	0.0296	58
	-1.02 ^a	-0.709 ^a	0.365 ^a	0.028 ^a	94 ^a

III.4. Densités d'états électroniques :

Il est facile de voir que les structures électroniques sont similaires pour chaque groupe contenant le même nombre d'électrons de valence. Ils ont tous une largeur de bande interdite dans une direction de spin, qui est dans la direction des spins majoritaires et pas dans la direction des spins minoritaires [7]. Ceci explique pourquoi dans le tableau III.2 nous avons un moment magnétique total négatif.

La structure électronique de Mn_2TiGe est similaire à celle de Mn_2TiSi car il y a également gap dans la partie des spins majoritaires au niveau de Fermi. La largeur du gap est de 0,47 eV pour Mn_2TiSi et 0,38 pour Mn_2TiGe . Tandis que pour le composé Mn_2TiGe a une nature métallique pour les spins majoritaires et les spins minoritaires.

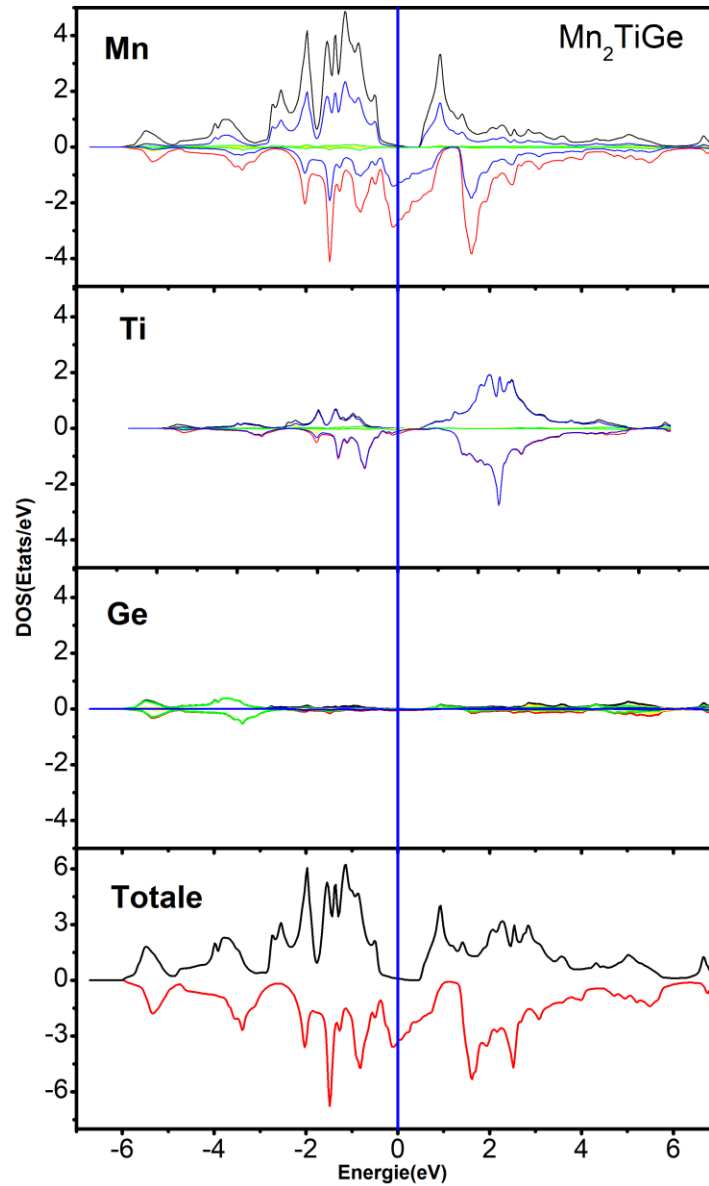


Figure III.3 : Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler Mn_2TiGe . Couleur noir DOS total spins majoritaires (up), couleur rouge DOS total spins minoritaires (up), couleur jaune les orbitales s up et down, couleur verte les orbitales p up et down et couleur bleue les orbitales d up et down

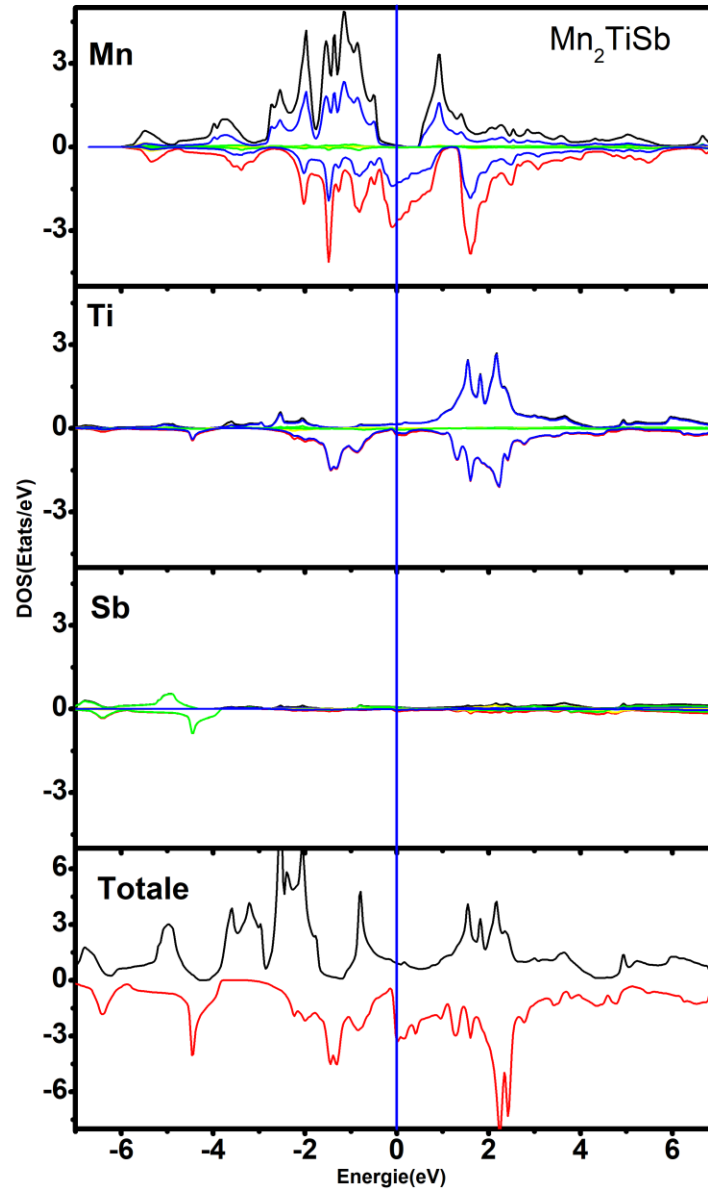


Figure III.4 : Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler Mn_2TiSb . Couleur noire DOS total spins majoritaires (up), couleur rouge DOS total spins minoritaires (up), couleur jaune les orbitales s up et down, couleur verte les orbitales p up et down et couleur bleue les orbitales d up et down

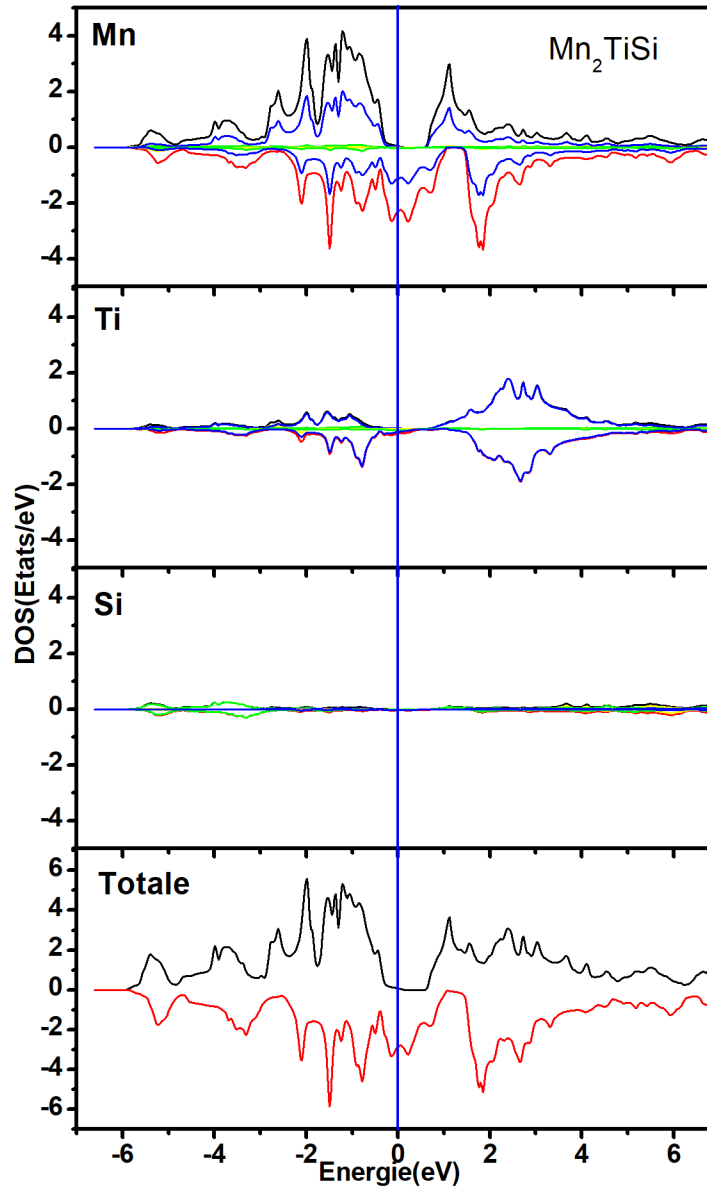


Figure III.5 : Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler Mn_2TiSi . Couleur noir DOS total spins majoritaires (up), couleur rouge DOS total spins minoritaires (up), couleur jaune les orbitales s up et down, couleur verte les orbitales p up et down et couleur bleue les orbitales d up et down

III.5. Structures de bandes

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les valeurs possibles que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci de façon générale. Ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes [8].

Afin de mieux comprendre le phénomène de semi-métallicité dans les alliages Mn_2TiZ nous avons pris l'exemple de Mn_2TiSi et nous avons essayé d'étudier la structure de bande électronique. La figure III.7 nous donne les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les bandes majoritaires et minoritaires de Mn_2TiSi .

Les principaux caractères de nos résultats sont similaires à plusieurs autres calculs de structure électronique pour les alliages Heusler semi-métalliques [9,10,6]. Avec l'aide de la DOS (Figure III.5), il est clair que la région à basse énergie inférieure à -3 eV se compose principalement des états s et p des électrons d'atomes Si et la structure de bande est presque identique pour les deux directions de spin.

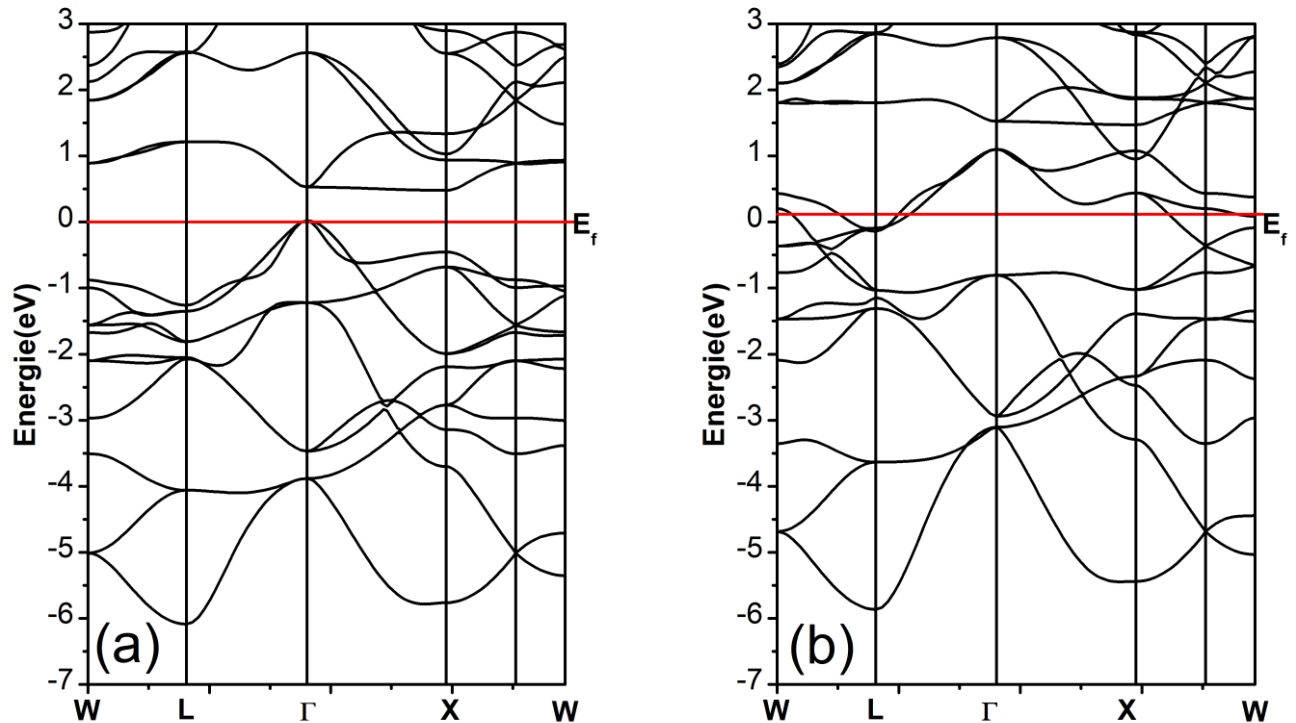


Figure III.6 : Structure de bandes des spins majoritaires (a) et spins minoritaires (b) pour Mn_2TiSi

La région d'énergie entre -3eV et $+3\text{eV}$ est constituée essentiellement des électrons d des atomes de Mn et Ti , les bandes supérieures dispersées sont dues à la forte hybridation des états d de Mn et Ti , y compris une contribution des états p de Si dans les états de valence. Les états p de l'atome Si s'hybrident avec les états p du Mn et ceux de l'atome de Ti .

Il est bien clair que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires révèle que l'alliage Mn_2TiSi possède un gap indirect d'une valeur de 0.47eV , à cause de la bande de valence maximale (au point Γ) qui ne coïncide pas avec la bande de conduction minimale (au point X), indiquant la nature semi-conductrice au niveau de Fermi. Tandis que la structure de bande électronique dans la direction des spins minoritaires est fortement métallique et cela peut être constaté dans l'intersection des états au niveau de Fermi.

La largeur de bande dans les bandes minoritaires se pose essentiellement de l'hybridation covalente entre les états d du Mn et Ti , conduisant à la formation des bandes liantes et anti liantes avec un écart entre les deux, comme cela est illustré en détail dans les références [9], [10] et [11].

Il est à noter que, dans nos calculs, le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte, ce qui peut soulever légèrement la dégénérescence des bandes. Toutefois, lorsque le gap indirect est suffisamment grand, le couplage spin-orbite ne détruit pas la semi-métallicité.

III.6. Conclusion

La comparaison est fortement heureusement concluante pour le peu de cas où nous avons réussi à trouver des données de la littérature. L'écart observé devrait être réduit considérablement à mesure que la base initiale est plus large.

Référence

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, , ISBN :3-9501031-1-2, 2001
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [3] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77: 3865, 1996.
- [4] H. J. Monkhorst, J. D. Park, *Phys. Rev. B* 13:5188, 1976
- [5] F.D. Murnaghan, *proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [6] H. Zenasni, H.I. Faraoun, C. Esling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 333 (2013) 162–168
- [7] I. Galanakis, P.H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429.
- [8] Mlle BENAYED Souhila, Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScp, (2017)
- [9] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429
- [10] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman *Phys. Rev. B* 66 (2002) 094421
- [11] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou *Phys. Rev. B* 66 (2002) 134428

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce modeste travail a été consacré pour étudier les propriétés physiques d'une classe d'alliages Appelés les alliages Heusler. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation de la densité du gradient généralisée (GGA). Nous avons d'abord porté notre attention sur l'étude d'une classe bien précise de la famille des alliages d'Heusler ferrimagnétiques compensés de type Mn_2TiZ ($Z = Ge, Si, Sb$) L'objectif de ce mémoire est de prédire les propriétés structurales, électroniques et magnétiques après avoir donné des définitions simples sur les matériaux magnétiques notamment les alliages Heusler. Ces matériaux sont beaucoup plus prisés que d'autres classes d'alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto électroniques. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total, ce qui peut offrir des avantages supplémentaires. Les résultats ont montré que la structure à la phase ferromagnétique (FM) est plus stable par rapport à celle de la phase non magnétique (NM). Le moment magnétique total par formule unité pour ces alliages est compris entre -3 et $-1\mu_B$ qui est en parfait accord avec la règle de Slater Pauling $M_t = Nv - 24$. La polarisation de spin au niveau de Fermi est élevée, pouvant atteindre jusqu'à 100% pour quelques matériaux. Ceci permet de les proposer comme candidats à l'utilisation dans les jonctions tunnels magnétiques. Les propriétés structurales telles que la densité d'état montrent clairement le caractère semi-métallique de ces alliages vu l'existence d'un gap au niveau de Fermi dans une direction de spin ainsi qu'un caractère fortement métallique dans l'autre direction du spin.

Résumé

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, des alliages Heusler Mn_2TiZ ($Z = Ge, Sb, Si$) ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code de Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). A partir de l'analyse de la structure des bandes d'énergies et des densités d'états calculées

Abstract

In this work, we presented a study on the structural, electronic, magnetic, properties of the Heusler alloys Mn_2TiZ ($Z = Ge, Sb, Si$) were calculated using the augmented plane wave method (FP-LAPW), which is based on density functional theory (DFT) using the Wien2K code . We used the generalized gradient approximation (GGA) for the term exchange potential and correlation (XC). From the analysis of the structure of the energy bands and the calculated state densities,

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الالكترونية المغناطيسية لسبائك هسلر Mn_2TiZ ($Z = Ge, Sb, Si$) باستخدام طريقة الموجة المستوية (FP-LAPW) والتي تعتمد على نظرية الوظيفة للكثافة (DFT) باستخدام كود Wien2K استخدمنا تقريب التدرج المعمم الحالة (GGA) لمصطلح التبادل المعمم والارتباط (XC) من تحليل بنية نطاقات الطاقة و كثافة المحسوبة