

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
Khelifa Fatima Zohra
Bourbai Mokhtaria

Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière : Physique
Spécialité : Nano-Physique

Thème :

*Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques
des alliages Heusler Mn_2TiZ ($Z=Al$ et As)*

Soutenu le 19/10/2020

Devant le jury :

Dr. Hassen Madani	Président
Dr. Halis Ladjel	Examineur
Dr. Larabi Abdelkrim	Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE:2019/2020

DEDICACES

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, qui n'a pas cessé de m'encourager ;

Maman que j'adore,

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir ; à toi mon père,

A mon mari Abdelatif

Tu m'as toujours encouragé, incité à faire de mon mieux, ton soutien m'a permis de réaliser le rêve tant attendu. Je te dédie ce travail avec mes vœux de réussite, de prospérité et de bonheur. Je prie Dieu le tout puissant de préserver notre attachement mutuel, et d'exaucer tous nos rêves.

A mon très chers frères et fidèles accompagnants.

A ma chère nièce Lamia

A toute ma famille,

A tous ceux qui me sont chers,

A tous ceux qui utilisent la science pour le bonheur et la prospérité de l'humanité



DÉDICACES

A ma très chère mère

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A la mémoire de mon Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mes très chers frères

Mes chers frères qui me sont le père et la mère, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Mes anges gardiens et mes fidèles compagnons dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mon fiancé Mohamed et toute ma famille

A mes chères amies Assia et Khadidja et Wahiba et Iman



Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*)

LDA Approximation de la densité locale (*Local density approximation*)

GGA Approximation du gradient généralisée (*Generalized gradient approximation*)

E_f Niveau de Fermi (*Fermi level*)

DOS Densité d'états (*Density of States*)

NM Non-magnétique (*Non-magnetic*)

FM Ferrimagnétique (*Ferrimagnetic*)

Sommaire :

Chapitre I : Généralités sur les alliages de Heusler

I.1-Introduction.....	8
I.2-Généralités sur les Alliages Heusler.....	11
I.3-Nomenclature des alliages Heuslers.....	12
I.3-1-Alliages demi-Heuslers (Half-Heuslers).....	12
I.3-2-Alliages Full-Heuslers.....	12
I.4-Classification et structure cristalline des alliages d'Heuslers.....	13
I.4-1-Structure cristalline des alliages full-Heuslers.....	13
I.4-2-Structure L21 (Cu ₂ MnAl).....	15
I.4-3-Structure Y-type (LiMgPbSb).....	16
I.4-4-Structure X (CuHg ₂ Ti).....	17
I.4-5-Structure DO ₃ (BiF ₃).....	17
I.4-6-Structure B2 (CsCl).....	17
I.4-7-Structure B3a2 (NaTi).....	18
I.4-8-Structure A2 (W).....	18
I.5-Les propriétés magnétique.....	18
I.5-1-Le paramagnétisme.....	18
I.5-2-Le ferromagnétisme.....	19
I.5-3-L'antiferromagnétisme.....	19
I.5-4-Le ferrimagnétisme.....	20
I.6-Les propriétés magnétiques des alliages Full-Heusler.....	20
I.7-La Polarisation à EF.....	21
I.8-Moments magnétiques.....	22
I.9-Applications.....	22
I.9-1-La magnéto-résistance géante (GMR).....	22
I.9-2-Magnéto-résistance à effet tunnel.....	23
I.10-Conclusion.....	24
Références.....	25

Chapitre : II La théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1.Introduction.....	28
II.2. Equation de <i>Schrödinger</i>	28
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	29
II.3.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	31

II.3.1. Principe de la théorie.....	31
II .4.Théorème de Kohn et Sham.....	33
II .4.1.Résolution numérique des équations de K-S.....	34
. II .5.Résolution de l'échange et de corrélation.....	36
II .5.1.Approximation de la Densité locale (<i>LDA</i>).....	36
II .5.2.Approximation du Gradient généralisé (<i>GGA</i>).....	36
II .5.3.Approximations Hartree et Hartree-Fock.....	37
II .6.1.Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964).....	38
II .6.1.1Théorème 1	38
II .6.1.2.Théorème 2	38
II .7.Code Wien 2K.....	39
II .8.Conclusion.....	40
Références.....	41
Chapitre III Résultats et discussions	
III.1.1. Introduction.....	43
III.1.2. Energies totales et paramètres de maille	44
III.1.3. Moment magnétique et polarisation de spin.....	47
III.1.4. Densités d'états électroniques.....	48
III.1.5. Structures de bandes	50
Référence.....	52
Conclusion Générale	53

Liste des figures :

Figure I.1 Principales combinaisons de formation d'alliages Heuslers.....	12
Figure I.2 Un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heuslers...	15
Figure I.3 Schémas représentatifs des mailles cubiques : Full-Heusler.....	16
Figure I.4 Structure de l'alliage Heusler quaternaire (LiMgPdSn).....	16
Figure I.5 Structure de l'alliage Heusler inverse (CuHg ₂ Ti).....	17
Figure II: Cycle auto-coherant dans la résolution de l'équation de KS.....	35
Figure III.1.1 : représentation schématique de la structure L21 pour les alliages Full	

Heusler de type X ₂ YZ.....	43
Figure III.1.2 : Energies totales calculées pour les alliages Mn ₂ TiZ (Z = Al et As.) en fonction des paramètres de maille pour les états non magnétique (NM) et les états ferrimagnétiques (FM).....	46
Figure III.1.3 : Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler Mn ₂ TiZ (Z = Al et As).....	50
Figure III.1.4 : Structure de bandes des spins majoritaires (a) et spins minoritaires (b) pour Mn ₂ TiAl.....	51
Figure III.1.5 : Structure de bandes des spins majoritaires (a) et spins minoritaires (b) pour Mn ₂ TiAs.....	51

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Les différentes structures des composés full-Heuslers.....	14
Tableau I.2 . Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heuslers quaternaires XX'YZ.....	17
Tableau III.1.2 : les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_B et la polarisation de spin pour les alliages Mn ₂ TiZ (Z = Al et As).....	45

Introduction

Générale

I. Introduction Générale :

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. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintroniques. Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « Semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques.

Une classe prometteuse parmi ces matériaux sont les alliages Heusler et plus précisément celle des alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type Mn_2YZ , où $Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$, et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique [1-2-3-4]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [5]. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires.

Parmi les alliages Heusler de type Mn_2YZ , nous avons Mn_2VAl qui fut le premier à être proposé comme un semi-métal ferrimagnétique (HMF) et a été étudié en détail expérimentalement et théoriquement [6]. Plus tard, les structures de bandes ont été étudiées dans la série d'alliages de type Mn_2VZ ($Z = Al, Ga, In, Si, Ge, et Sn$) [7].

Dans ce travail, nous nous intéressons aux deux familles d'alliages Heusler à base de Manganèse.

Ces derniers ont un intérêt particulier à cause de leur température de Curie relativement élevée.

Une étude par simulation Abinitio, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), de la classe des alliages d'Heusler Mn_2TiZ ($Z=As, Al$) où nous proposons d'examiner les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit : le chapitre I présente des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés. Le chapitre II donne une idée générale sur l'ensemble des outils numériques, notamment les méthodes basées sur la DFT. Le chapitre III regroupe l'essentiel du travail proprement dit. En l'occurrence, les principaux résultats des calculs abinitio. Enfin une conclusion récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants.

Références :

- [1] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 74702.
- [2] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, J. Magn. Mater. 320 (2008) 421.
- [3] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 6171.
- [4] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H. B. Xu, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083908.
- [5] W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today 54 (2001) 39.
- [6] S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, J. Phys. Soc. Jap. 53 (1984) 2718.
- [7] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 2905

Chapitre I :
Généralités sur
les Alliages
Heuslers

Chapitre I : Généralités sur les Alliages Heuslers

I.2-Généralités sur les Alliages Heuslers :

Le prototype des composés Heuslers est l'alliage Cu_2MnAl a été découvert par Friedrich Heusler en 1903 [1], où sa structure cristalline a été déterminée par Bradley et Rodgers en 1934 [3], il a le comportement ferromagnétique et une température de Curie élevée. En effet, leur particularité et leurs propriétés sont complètement différentes de ces éléments constituants.

Prenons l'exemple de l'alliage Cu_2MnAl qui est un composé magnétique, bien que ni Cu ni Mn ni Al soient naturellement magnétiques par eux-mêmes [1, 4]. Un autre exemple celui de l'alliage TiNiSn [2, 5], qui a le comportement d'un semi-conducteur, même s'il est composé de trois métaux [6]. Autrement dit, les alliages Heuslers sont des composés ternaires de type ferromagnétique. C'est en 1963 a été montré que le Mn a une forte contribution dans le moment magnétique total de l'alliage Cu_2MnSb [7].

Il est intéressant de relever que le Mn pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heuslers sont fortement dépendantes de la structure cristalline car l'arrangement des atomes entre eux donne lieu au ferromagnétisme.

Les alliages d'Heusler sont une nouvelle classe des matériaux les plus passionnants ; où cette classe de matériaux est actuellement une grande collection avec plus de 3000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages Heuslers sous la formule chimique générale de X_2YZ , où les atomes X et Y sont les éléments de transition, tandis que Z est un semi-conducteur ou un métal non magnétique. Le nombre infini de composés qui peut être préparé par la combinaison avec presque tous les éléments du tableau périodique est illustré dans la Figure I.1.

H																	He		
Li	Be	Composés Heusler X_2YZ												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																		
		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 Principales combinaisons de formation d'alliages Heuslers.

I.3-Nomenclature des alliages Heuslers

I.3-1-Alliages demi-Heuslers (Half-Heuslers)

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ ; en 1983, Groot et ses collaborateurs [8] ont découvert un alliage demi-Heusler de type NiMnSb [9], les demi-Heuslers peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties de caractère différent ; une partie covalente et une autre partie ionique. En conséquent, les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [10].

La nomenclature dans la littérature ne varie pas par l'ordre alphabétique des éléments ou d'une façon aléatoire mais elle varie par leur degré de l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule, il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin est considéré comme un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple le cas des LiAlSi, ZrNiSn, et LuAuSn [11, 12].

I.3-2-Alliages Full-Heuslers

Les alliages Heuslers ont souvent connu sous le nom de *full-Heuslers* qui sont une classe de composés intermétalliques. Les alliages full-Heuslers ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III, IV ou V dans le tableau périodique de Mendeleïev ; ils se distinguent en des cas exceptionnels :

L'élément Y peut être un élément des terres rares, ou bien un métal alcalino-terreux, l'exemple de Co_2MnSi , et Fe_2Val [13, 14] montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que l'élément le plus électronégatif est placé à l'extrémité. Les exceptions sont les composés dans lequel un élément peut être définitivement défini pour devenir plus électropositif, par exemple les composés LiCu_2Sb et YPd_2Sb [15], où l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

I.4-Classification et structure cristalline des alliages d'Heuslers

Les alliages Heuslers sont classés en deux grandes familles : selon la structure cristalline et la structure atomique désordonnée. Cette nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. L21, Y, A2, DO3, et B2 [18].

Les différentes structures possibles sont conformément à la base de données de la structure des cristaux inorganiques (ICSD), à la base de données Strukturberichte (SB) et à celle de Pearson [18, 19,20] pour les propriétés des alliages Heuslers dépendent fortement de l'ordre atomique, les petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure électronique, et même un changement sur les propriétés magnétiques et celles du transport [16, 17]. Leurs atomes sont ordonnés en parfaite arrangement suivant les structures C1b, L21 pour le cas des demi-Heuslers et Y-type pour le cas des full-Heuslers.

Pour la structure atomique désordonnée, il y a plusieurs types : A2, B2, DO3, et B32a, le détail de ces structures est donné dans les paragraphes qui suivent.

I.4-1-Structure cristalline des alliages full-Heuslers

Les alliages full-Heuslers sont connus sous la structure L21 est la plus connue découverte par Heusler, où tous les atomes sont bien arrangés mais il y a d'autres structures qui sont des résultats de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau.

Ce désordre dans la structure peut modifier la structure électronique de manière distincte ; aussi il a une influence sur les propriétés magnétiques et celles du transport [16,17].

Plusieurs types de structures désordonnées ont été observés dans les alliages full-Heuslers, tel que la structure des alliages full-Heuslers sont résumées dans le Tableau suivant.

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure		Groupe d'espace
		ICSD	SB	
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	F432(N°. 216)
X=X', Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L21	Fm $\bar{3}$ (N°.225)
X, X'=Y, Z	XX' ₂ Z	CuHg ₂ Ti	X	F432(N°. 216)
X=X'=Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	Fm $\bar{3}$ (N°.225)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	Cs Cl	B2	Pm $\bar{3}$ (N°.221)
X=Y, X'=Z	X ₂ X' ₂	NaTl	B32a	Fd $\bar{3}$ (N°. 227)
X=X'=Y=Z	X ₄	W	A2	Im $\bar{3}m$ (N°. 229)

Tableau I.1: Les différentes structures des composés full-Heuslers [20].

Les structures cristallines correspondantes aux différents types de structures sont présentées dans la Figure I.2 [21], où ces structures sont décrites en détail dans les paragraphes suivants :

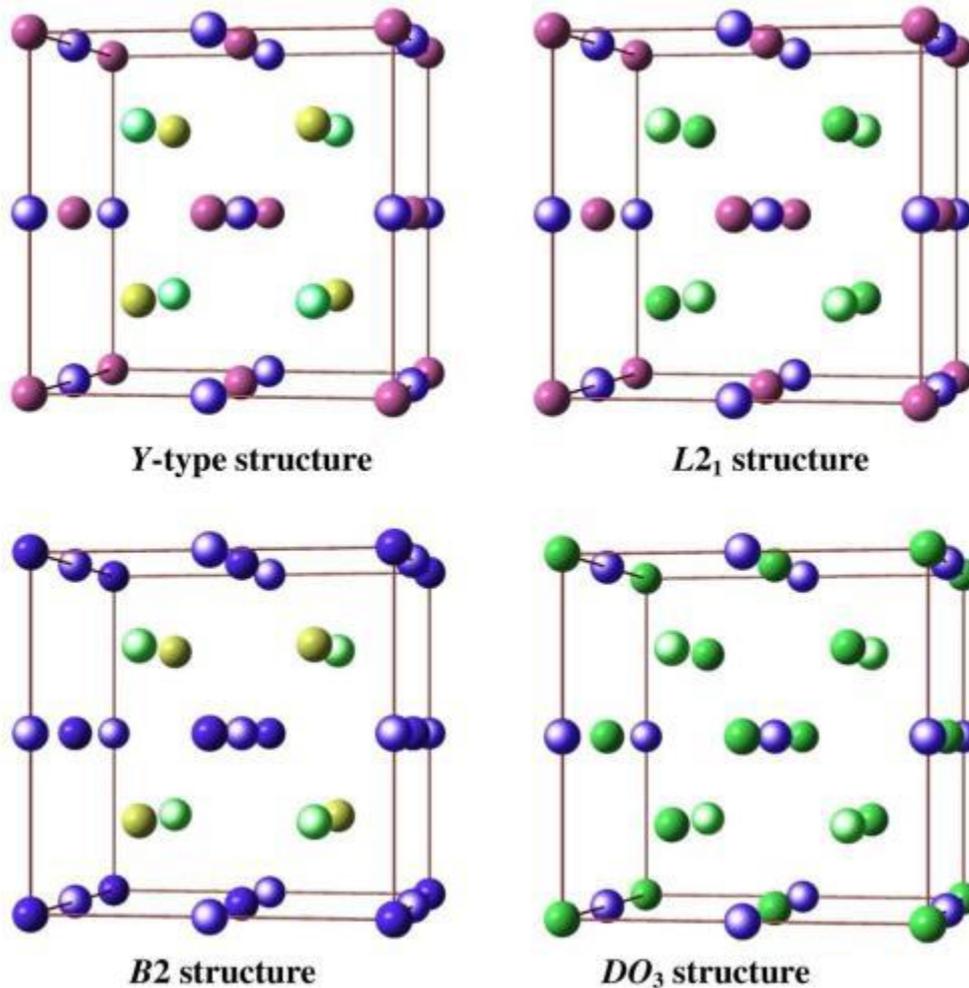


Figure I.2 Un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heuslers

Les cercles bleus, violets, jaunes et verts représentent les positions 4a (0, 0,0), 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) et 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), respectivement. Considérant maintenant X (4c ($1/4, 1/4, 1/4$)), X' (4d ($3/4, 3/4, 3/4$)), Y (4b ($1/2, 1/2, 1/2$)), et Z (4a (0, 0, 0)) pour l'édifice d'un alliage Heusler quaternaire avec la structure de type Y.

I.4-2-Structure $L2_1$ (Cu_2MnAl)

Cette structure est formée par quatre mailles cubiques à faces centrées (cfc) : deux mailles sont occupées par l'atome X, une maille réservée pour l'atome Y et une dernière pour l'atome Z, cette structure est désignée par le groupe d'espace Fm-3m (N° 225). La Figure I.3 montre l'arrangement parfait des atomes dans cette structure :

X : ($1/4, 1/4, 1/4$), ($3/4, 3/4, 3/4$)

Y : ($1/2, 1/2, 1/2$)

Z : (0, 0,0)

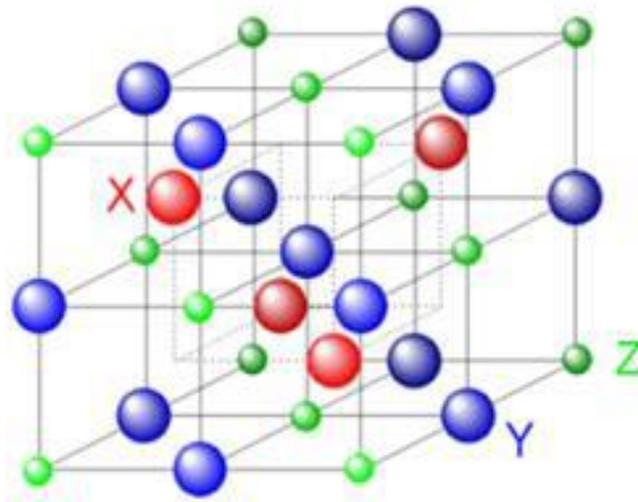


Figure I.3 Schémas représentatifs des mailles cubiques : Full-Heusler

I.4-3-Structure Y-type (LiMgPbSb)

Une nouvelle série d'alliages Heuslers quaternaires qui sont composés de 4 atomes différents avec une stœchiométrie de type 1 : 1 : 1 : 1, ces derniers peuvent être obtenue en remplaçant l'un des atomes X dans la formule X_2YZ par un autre atome X' .

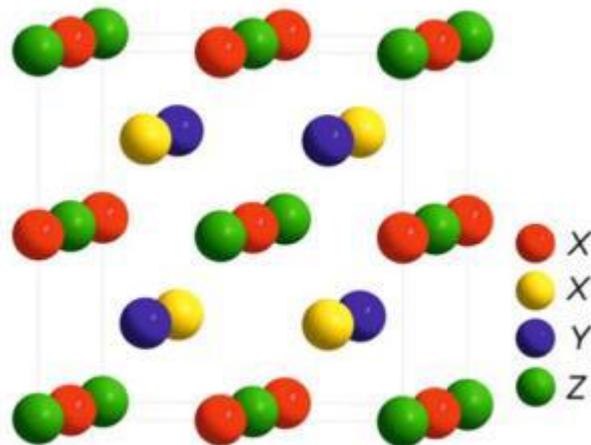


Figure I.4 Structure de l'alliage Heusler quaternaire (LiMgPdSn).

Ces alliages ont la structure dite de type LiMgPbSb [22] avec le groupe d'espace $F-43m$ [23] (No 216) sous la formule chimique $XX'YZ$, où X , X' , et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp . La valence des atomes X' est inférieure à la valence des atomes X , et la valence de Y est strictement inférieure à celle des deux (X et X').

Trois variantes [24, 25, 26, 27] de la structure LiMgPdSn sont possibles : à savoir le type Y-(I), le type Y-(II) et le type Y-(III). On montre dans le Tableau I.2 les différentes positions atomiques des alliages Heuslers quaternaires.

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

Tableau I.2. Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heuslers quaternaires $XX'YZ$.

I.4-4-Structure X (CuHg₂Ti)

Cette structure est connue sous le nom des alliages Heuslers inverses, car l'un des sites X ou Y change sa position, ce type de structure est moins fréquemment observés [28]. Elle est présentée sous le groupe d'espace F-43m (N° 216).

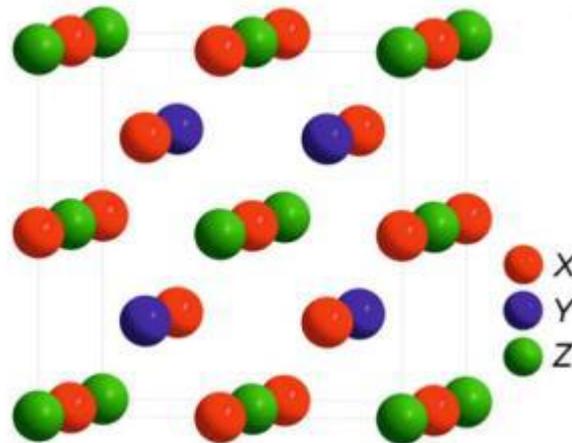


Figure I.5 Structure de l'alliage Heusler inverse (CuHg₂Ti).

I.4-5-Structure DO₃ (BiF₃)

La distribution aléatoire de X et Y ou X et Z conduit à un désordre de type DO₃ [25] sous le groupe d'espace Fm-3m (N° 225).

I.4-6-Structure B₂ (CsCl)

Le type B₂ est une autre structure fréquemment observée, dans laquelle les sites Y et Z deviennent équivalents, c'est-à-dire le désordre se situe uniquement entre les sites Y et Z, ce qui conduit à une structure de type CsCl caractérisée par le groupe d'espace Pm-3m (N° 221).

I.4-7-Structure B3a2 (NaTi)

Ce type de désordre est également connu comme le désordre NaTi. Dans cette catégorie de structure, les atomes X sont placés dans la position de Wyckoff 8a (0, 0, 0), tandis que les atomes Y et Z sont répartis d'une façon aléatoire dans la position 8b ($1/2, 1/2, 1/2$), ou la structure est apparue dans le groupe d'espace Fd-3m (N° 227).

I.4-8-Structure A2 (W)

Dans cette structure, le désordre est complet où X, Y et Z sont distribués d'une façon totalement aléatoire, donc on obtient la structure A2 à symétrie réduite et un réseau bcc, elle est prise sous le groupe d'espace Im-3m (N° 229).

I.5-Les propriétés magnétique :

I.5-1-Le paramagnétisme

Le magnétisme habituel, celui qui permet à un aimant de soulever des trombones, c'est le paramagnétisme : c'est le magnétisme du fer et de l'acier, mais aussi du nickel ou du cobalt.

Son fonctionnement est assez simple mais il faut quand même plonger au cœur de la matière. Dans les atomes comme ceux du fer, certains électrons, ceux situés en périphérie de l'atome et qui ne participent pas aux liaisons atomiques, sont comme « orientables » (on parle de moment magnétique de l'électron, qu'on pourrait décrire comme le sens de l'aimant représenté par l'électron). Les électrons dans la matière restent alors orientés dans le même sens que l'aimant les a mis, même quand on retire l'aimant. On parle alors de ferromagnétisme.

Dans ce cas, le matériau est devenu un aimant permanent lui-même et il conservera cette aimantation tant que l'on ne la supprime pas (en chauffant fortement le matériau, par exemple).

I.5-2-Le ferromagnétisme

Si on reprend le cas précédent, où on colle des trombones à un aimant, mais que l'on utilise un aimant très puissant (aimant au néodyme par exemple), alors les trombones conservent une petite aimantation résiduelle même quand l'aimant est retiré. Les électrons dans la matière restent alors orientés dans le même sens que l'aimant les a mis, même quand on retire l'aimant. On parle alors de ferromagnétisme.

Dans ce cas, le matériau est devenu un aimant permanent lui-même et il conservera cette aimantation tant que l'on ne la supprime pas (en chauffant fortement le matériau, par exemple).

Il faut noter que dans un matériau ferromagnétique, si les électrons s'orientent dans le même sens sous l'effet d'un aimant, puis conservent une partie de cette orientation une fois l'aimant retiré, le caractère aimanté de l'échantillon n'existe pas « de base ».

En fait, la matière est subdivisée en petites régions, appelées micro-domaines de Weiss. L'orientation des électrons de chacune de ces régions est identique, mais chaque domaine a une orientation aléatoire. Au total, l'échantillon dans sa globalité n'est pas aimantée tant que l'on n'applique pas un champ magnétique extérieur.

I.5-3-L'antiferromagnétisme

Dans les matériaux ferromagnétiques, les électrons s'orientent tous dans le même sens que le champ magnétique extérieur. Dans l'antiferromagnétisme, l'orientation est inversée d'un atome sur l'autre, formant un moment magnétique global nul. ↑ Les moments magnétiques d'un atome s'inversent avec celui de l'atome voisin.

Macroscopiquement, ce matériau réagit comme un matériau non magnétique (il n'est ni attiré, ni repoussé par un aimant), mais des phénomènes magnétiques interviennent tout de même au niveau microscopique.

Les matériaux antiferromagnétiques le sont en dessous d'une certaine température (dite *de Neel*) et sont généralement paramagnétique au-dessus.

En plus des matériaux intrinsèquement antiferromagnétiques, des assemblages de couches ferromagnétiques séparées par un isolant ont parfois également un comportement antiferromagnétique. Ces dispositifs-là sont largement utilisés en électronique et en mécanique, à cause de comportement électroniques particuliers.

Ces constructions au comportement antiferromagnétique sont utilisées sur les têtes de lecture des disques durs, dans la mémoire vive magnétique (la *Magnetic Random Access Memory*, ou MRAM) et plus généralement dans d'autres formes de microsysteme électromécanique (ou MEMS, de l'anglais) dont font partie les accéléromètres et les capteurs à effet hall que l'on trouve dans les smartphones aujourd'hui.

I.5-4-Le ferrimagnétisme

Un peu situé à l'intermédiaire entre le paramagnétisme (tous les électrons s'orientent dans le même sens) et l'antiferromagnétisme (les électrons s'orientent dans des sens deux à deux opposés), on trouve le ferrimagnétisme : les moments magnétiques des électrons sont bien opposés deux à deux, mais ceux étant dans le sens le champ magnétique extérieur sont plus fort que ceux dans le sens inverse. Le moment magnétique total dans un sens est donc supérieur à celui dans l'autre sens

et le moment magnétique total de l'échantillon n'est donc pas nul. ↑ Les moments magnétiques dans un sens n'ont pas la même intensité que ceux dans l'autre sens.

Les matériaux ferrimagnétiques ont des propriétés anisotropiques, cœr que l'orientation des cristaux utilisés a son importance. Ceci est utilisé dans le domaine du paléomagnétisme, où les roches ferrimagnétiques capturent le magnétisme terrestre de l'époque de leur formation. L'étude de ces roches permet de déduire que le champ magnétique terrestre s'inverse régulièrement au fil des éons. Inversement, on peut aussi dater une roche en analysant le champ magnétique qu'il a capturé.

Ces matériaux, ont aussi un intérêt dans les nanotechnologies : leur moment magnétique global étant « programmable » sous l'effet de la chaleur, certaines formes de mémoire vives et mortes pourraient utiliser des éléments ferrimagnétiques avec une tête de lecteur et d'écriture à base d'un laser. Le but étant d'avoir des modules mémoires beaucoup plus rapides que la mémoire actuelle, inscrite avec des tensions électriques seulement.

I.6-Les propriétés magnétiques des alliages Full-Heusler :

Il n'y a pas de valeurs expérimentales pour la largeur de bande des alliages FH. Quelques groupes ont calculé les structures de bandes électroniques de plusieurs alliages FH en utilisant la FP-LAPW [33] et la méthode KKR [30].

La valeur du moment magnétique ($5,29 \mu_B$) calculée par la méthode FP-LAPW avec la GGA comme approximation d'échange-corrélation pour le Co_2FeSi n'est pas proche du moment magnétique prévu par formule unité ($6.0 \mu_B$) basée sur la règle Slater-Pauling, et la position du gap qui peut être inférieure à E_F . Seulement quand le terme Hubbard U (répulsion de coulomb) est introduit pour les corrélations électroniques, que les résultats montrent des propriétés HM. Kandpal et al. [31] ont déterminé U pour le Co entre 2,5 et 5,0 eV et entre 2,4 et 4,8 eV pour Fe. Wurmehl et al. [30] ont trouvé des valeurs U de 4,8 et 4,5 eV pour Co et Fe, respectivement. Il y a un accord général au sujet de la caractéristique des gaps d'isolation dans les alliages FH. Les gap calculés sont également indirects, comme dans le NiMnSb , avec le haut de bandes de valence au point Γ et le bas des bandes de conduction au point de X. Les états de conduction sont sensibles aux valeurs U et sont dérivés des états antiliants d'un élément métal de transitions. Que ce soit à partir du Co ou d'un atome Mn ce n'est pas encore clair. De même, la nature de la partie supérieure des états de valence est encore incertaine.

I.7-La Polarisation à E_F

La polarisation P au niveau de fermi E_F , sera une quantité cruciale si tout alliage d'Heusler va être utilisé pour les applications spintronique. Des expériences ont été réalisées par Hansen et

al. [29] avec un positron μS pour le NiMnSb dans trois directions différentes : [100], [110] et [111]. La direction [100] a été analysée à $T = 27\text{ K}$ et les deux autres directions à 8 K . Ces expériences ont mesuré une valeur de Polarisation de 100%, ce qui confirme les propriétés demi-métalliques. La méthode de réflexion Andreev point de contact a été récemment appliquée au $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$ [32]. La Polarisation mesuré est de $0,64 \pm 0,01$ à $x = 0,02$. Par rapport à la valeur de $(0,57 \pm 0,01)$ $x = 0$, la présence de Cr augmente la valeur de Polarisation. Les auteurs suggèrent que cette augmentation est due principalement à l'effet de dopage qui améliore « l'ordre de la structure L21 » comme a conclu le XRD et les spectres Mössbauer.

Deux groupes ont réalisé des calculs théoriques pour ces alliages. Les deux groupes ont utilisé la méthode KKR avec des potentiels « muffin-tin ». Fuji et al. En 1990 [33] ont utilisé l'approximation « densité locale de spin » (LSDA) de von Barth-Hedin [34] paramétrée par Janak et al. En 1975 [35] pour le traitement de la corrélation électron-électron et ils ont calculé la structure électronique du cristal Co_2MnX ($X=\text{Al, Ga, Si, Ge}$ ou Sn). La plupart des mesures ont été effectuées en utilisant la réflexion d'Andreev de la surface libre d'échantillons.

D'une manière générale, l'interaction spin-orbite est faible dans ces alliages. Il y a de grands écarts entre les résultats expérimentaux et théoriques pour les valeurs de Polarisation. La plupart des auteurs qui ont travaillé expérimentalement attribuent cela à la présence d'atome non magnétique [36-37]. Ils ont calculé les surfaces idéales de NiMnSb et ils ont montré que les métaux lourds ne sont pas dus à la brisure de symétrie à la surface. Cependant, lorsque la structure tétraédrique formé entre surface (111) de NiMnSb et CdS est rétabli, la demi-métallicité est récupérée.

I.8-Moments magnétiques

Les moments magnétiques des alliages HH a base de Ni et de Co ont été calculés par Galanakis et al. [38]. Les résultats trouvés sont basés sur des constantes de réseau expérimental pour chaque composé. CoVSb a également été étudié théoriquement par Tobola et al. [39]. Ils ont conclu qu'il est un HM avec un moment de spin de $0.965\ \mu\text{B}$. Sa constante de réseau expérimental est $5,801\ \text{\AA}$. Pour tous les composés étudiés dans le présent document, la caractéristique intéressante est le moment magnétique. Pour Cr remplaçant Mn et V remplaçant Cr, le moment magnétique sera réduit par $1.0\ \mu\text{B}$ indiquant l'existence de moments locaux. Pour Fe remplaçant Mn, en raison du fait que la majorité d'états-d sont maintenant remplis, un électron supplémentaire remplit les états minorité-spin et ainsi les propriétés demi- métalliques seront perdues. Galanakis et al. [38] ont également remarqué que le remplacement de Sb par Te ou Sn détruit la demi-métallicité. Pour Te, l'électron supplémentaire met EF au-dessus du gap du canal minorité-spin alors que pour Sn, EF tombe en dessous du gap. Pour les deux composés NiMnSb et CoMnSb, EF se trouve dans la partie inférieure du gap d'isolement. L'utilisation de la constante de réseau théorique inférieure à celle de l'expérimental décale EF sur le bord supérieur du gap isolant. En

outre une compression de 1% du volume place EF légèrement au-dessus du gap. L'effet du paramètre de maille sur le moment magnétique local est déterminé dans la sphère atomique. Par exemple, pour NiMnSb, la contraction du réseau augmente l'hybridation entre les atomes Ni et Mn et augmente le moment magnétique de l'atome Ni, tout en diminuant le moment de l'atome Mn. Dans CoMnSb, qui a un plus grand intervalle d'isolement, les moments sur les atomes de Co et Mn sont antiparallèles. Par conséquent, la transition de EF sur le bord supérieur du gap d'isolement nécessite une grande contraction du réseau de ~ 11%.

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

I.9-Applications :

I.9-1-La magnétorésistance géante (GMR) :

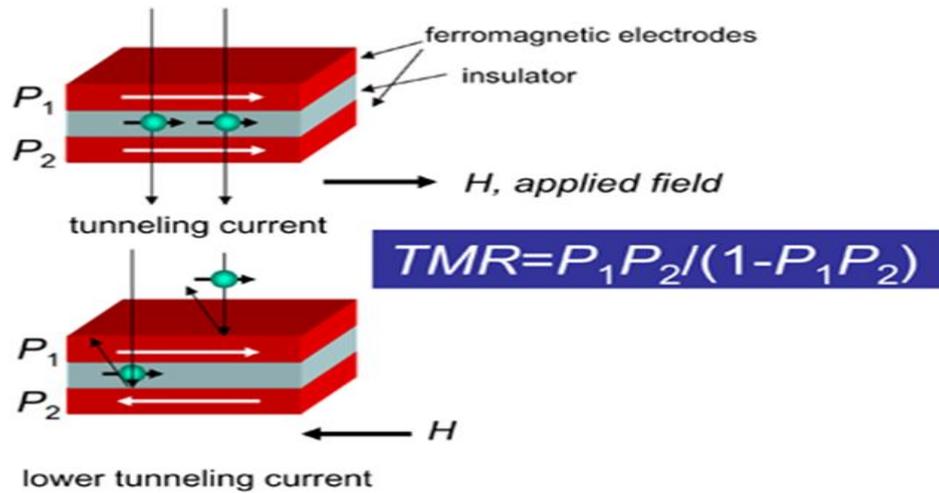
Le dispositif d'électronique de spin qui a connu jusqu'à aujourd'hui la plus importante exploitation industrielle est sans conteste la magnétorésistance géante (GMR). Il s'agit également d'un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques F e et de couches non magnétiques Cr. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique de ces empilements sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, c'est-à-dire les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. En l'absence de champ magnétique extérieur, les aimantations des couches voisines de fer sont orientées dans des directions opposées par des interactions d'échange à travers le chrome. Ces orientations opposées de F e, on peut les aligner par application d'un champ magnétique. Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante :

$$MR = \frac{R \uparrow\downarrow - R \uparrow\uparrow}{R \uparrow\uparrow}$$

I.9-2-Magnétorésistance à effet tunnel :

En physique, la **magnétorésistance à effet tunnel**, ou **magnétorésistance tunnel** (abrégée **TMR**) est une propriété qui apparaît dans une jonction tunnel. Une jonction tunnel est, sous sa forme la plus simple, une mince barrière isolante entre deux électrodes conductrices. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière. Pour qu'un courant tunnel soit possible l'épaisseur de cette barrière ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètres. Puisque ce phénomène est interdit en physique classique, la magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique.

Tunneling Magnetoresistance (TMR)



I.10-Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel ce mémoire est t'inscrit, notamment, 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 évolution grâce à leurs nombreux avantages et à leurs contributions qui peuvent être utilisés dans des technologies nouvelles et leurs applications dans plusieurs secteurs : comme le secteur médical, militaire, spatial, industriel, etc.

L'étude des alliages Heuslers est une idée très récente par rapport au nombre des prédictions théoriques et les analyses expérimentaux qui existent dans la littérature, elle est amorcée après plus de cent ans la découverte de ces alliages.

Références :

- [1] F. Heusler, *Verh DPG* 5, pp. 219 (1903).
- [2] S. Sakurada and N.Shutoh , *Appl.Phys.Lett* ,86, pp. 082105 (1-3) (2005).
- [3] A.J.Bradley and J.W.Rodgers, *Proc. R. Soc*, 57, pp. 115–133(1934).
- [4] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt and *Verh, DPG* 5, pp. 220–223(1903).
- [5] P.J.Webster, *J.Phys.Chem.Solids*, 32, pp. 1221–1231(1971).
- [6] U.Hartmann, “Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance “, ed. Dr.Uwe Hartmann (Berlin:Springer). Pp. 1–323(2000).
- [7] K.Endo, T.Ohoyama and R.Kimura, *J.Physical.Society.Japan*, 19, pp. 1494–1495(1964).
- [8] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett*, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [9] K.Watanabe,*Trans.Jpn.Inst.Met*, 17, pp. 220–226(1976).
- [10] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler « , Université de Tlemcen, Thèse de doctorat (2013).
- [11] H.U.Schuster, H.W.Hinterkeuser,W.Schäfer and G.Will,*Z.Naturforsch*,B31, pp. 1540–1541 (1976).
- [12] P.J.Sebastian,H.Eckert,S.Rayaprol,R.D.HoffmannandR. Pöttgen, *Solid.State Sci* 8, pp. 560–566(2006).
- [13] P. Gronberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.D.Brodsky and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett*, 57, pp. 2442–2445(1986).
- [14] S.S.P. Parkin, N. More and K.P. Roche, *Phys. Rev. Lett*, 64, pp. 2304–2308 (2004).
- [15] N.F. Mott, *Proc. Phys. Soc*, 47, pp. 571–588 (1935).
- [16] Y. Miura, K. Nagao and M.Shirai, *Phys.Rev, B* 69, pp. 144413(1–7) (2004).
- [17] S.Picozzi, A.Continenza and A.J. Freeman, *Phys.Rev, B*69, pp. 094423(1–7) (2004).
- [18] T.Graf, C.Felser and S.S.P.Parkin, *Prog. Solid. State. Chem*, 39, pp. 1–50 (2011).
- [19] S.Picozzi, A.Continenza and A. J. Freeman, *Phys. Rev, B*66, pp. 094421(1–7) (2004).

- [20] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z.Anorg.Allg.Chem* 635, pp. 976–981 (2009).
- [21] L.Bainsla and K. G. Suresh, *J. Appl. Phys*, 3, pp. 031101 (1–21) (2016).
- [22] J. Drews, U. Eberz and H. Schuster, *J. Less-Common Met*, 116, pp. 271–278 (1986).
- [23] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H.Liu, *J. Appl. Phys*, 105, pp. 07E901 (1–3) (2009).
- [24] L.Xiong, L.Yi and G.Y.Gao, *J. Magn. Magn. Mater*, 360, pp. 98–103 (2014).
- [25] M.Halder, M.D. Mukadam, K.G. Suresh and S.M.Yusuf, *J. Magn. Magn. Mater*, 377, pp. 220–225 (2015).
- [26] Q.Gao, L.Li, G.Lei, J.Deng and X.Hu, *J. Magn. Magn. Mater*, 379, pp. 288–293 (2015)
- [27] M.Singh, H.S.Saini, J.Thakur, A.H.Reshak and M.K. Kashyap, *J. Alloys Compd*, 580, pp. 201–204 (2013).
- [28] M.Puselj and Z.Ban, *Croat ChemActa*, 41, pp. 79–83 (1969).
- [29] Hanssen, K., Mijnaerends, P., Rabou, L. and Buschow, K. (1990), *Phys. Rev. B* 42, p. 1533.
- [30] Wurmehl, S., Fecher, G., Kandpal, H., Ksenofontov, V., Felser, C., Lin, H.-J. and Morais, J. (2005), *Phys. Rev. B* 72, p. 184434.
- [31] Kandpal, H., Fecher, G., Felser, C. and Schönmühle, G. (2006), *Phys. Rev. B* 73, p.094422.
- [32] Karthik, S., Rajanikanth, A., Nakatani, T., Gercsi, Z., Takahashi, Y., Furubayashi, T., Inomata, K. and Hono, K. (2007), *J. Appl. Phys.* 102, pp. 0439036.
- [33] Fuji, S., Sugimurat, S., Ishidat, S. and Asano, S. (1990), *J. Phys.: Condens. Mat.* 2, p.8583.
- [34] Von Barth, U. and Hedin, L. (1972).I, *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.* 5,1629.
- [35] Janak, J., Moruzzi, V. and Williams, A. (1975), *Phys. Rev. B* 12, p. 1257.
- [36] Clowes, S., Miyoshi, Y., Bugoslavsky, Y., Branford, W., Grigorescu, C., Manea, S., Monnerieu, O. and Cohen, L. (2004), *Phys. Rev. B* 69, p. 214425.
- [37] de Wijs, G. A. and de Groot, R. A. (2001), *Phys. Rev. B* 64, p. 020402.
- [38] Galanakis, I., Dederichs, P. and Papanikolaou, N. (2002b), *Phys. Rev. B* 66, p. 174429.
- [39] Tobola, J., Pierre, J., Kaprzyk, S., Skolozdra, R. V. and Kouacou, M. A. (1998), *J. Phys. : Condens. Mat.* 10, p. 1013.

Chapitre : II

La théorie de la fonctionnelle De la densité

Chapitre : II

La théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1.Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La *DFT* trouve ses origines dans le modèle développé par *Llewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de *Pierre Hohenberg*, *Walter Kohn* et *Lu Sham* pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [1].

La théorie *DFT* a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de *Schrödinger* Independent du temps) et dans l'approximation de *Born-Oppenheimer*. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (on parle alors *TDDFT* pour Time-Dépendent Density Functional Theorie) et au domaine relativiste. La *DFT* est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classique. En 1998, *Walter kohn* (1923) fut récompensé du prix *Nobel* de chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [1].

Le principe de la *DFT* consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la *DFT* est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie [2].

II.2. Equation de *Schrödinger*

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, le problème théorique fondamental de la physique du solide est de maîtriser l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système et il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Où :

E est l'énergie totale du système.

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre).

H : l'Hamiltonien.

Cette équation permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système.

L'hamiltonien total d'un cristal s'écrit :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-n} + V_e + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 R_i}{M_n} : \text{Energie cinétique des noyaux.} \quad (\text{II.3})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} : \text{Energie cinétique de } M \text{ électrons de masse } me. \quad (\text{II.4})$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4n\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \begin{matrix} \vec{R}_i & \vec{r}_j \end{matrix} \right|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{e-e} = -\frac{1}{8n\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \begin{matrix} \vec{r}_i & \vec{r}_j \end{matrix} \right|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.} \quad (\text{II.6})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8n\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \begin{matrix} \vec{R}_i & \vec{R}_j \end{matrix} \right|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux} \quad (\text{II.7})$$

La résolution de l'équation (II.1) nous ramené à la résolution d'un problème à N Corps ce qui est impossible analytiquement, pour cela de nombreuses approches ont été élaboré afin de pouvoir résoudre cette équation.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer [3]

La première étape effectuée en appliquant l'équation de Schrödinger à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons. Ceci est rendu possible car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux (le noyau le plus léger, est 1836 fois plus grand qu'un électron) et peuvent ajuster rapidement leurs distribution lorsque les noyaux, plus lourds, changent leurs positions, ainsi l'hamiltonien dans l'équation (II.2) devient :

$$H = T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (\text{II.8})$$

Cela permet la séparation de l'équation de Schrödinger en deux équations indépendantes :

1)- L'équation de Schrödinger relative aux électrons dans un champ des noyaux supposés fixes :

$$H_0 \Psi_e(r_i, R_i) = E_0 \Psi_0(r_i, R_i) \text{ (II. 9)}$$

2)- La deuxième équation décrit le mouvement des noyaux : les vibrations, rotations et translations de la molécule.

L'énergie adiabatique est alors la somme de l'énergie E_0 solution de l'équation électronique, et l'énergie de répulsion entre les noyaux.

$$E \text{ adiabatique} = E_0 + V_{NN} \text{ (II.10)}$$

L'énergie totale du système est donc la somme de l'équation adiabatique et des énergies de vibrations, rotations et translations :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{adiabatique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{translation}} . \quad \text{(II.11)}$$

Dans cette approximation la fonction d'onde totale d'une molécule $\Psi(r,R)$ est exprimée sous forme d'un produit d'une fonction nucléaire $\chi_{\text{CŒUR}}$ et électronique $\varphi_e(r,R)$ correspondant respectivement aux noyaux et aux électrons. Les variables r et R sont respectivement les coordonnées électroniques et nucléaires par rapport à un repère ayant pour origine le centre de gravité du système. La fonction d'onde s'écrit alors :

$$\psi(r, R) = \chi_N(R) \cdot \varphi_e(r, R) \quad \text{(II.12)}$$

L'équation de Schrödinger pour une molécule avec l'hamiltonien donné par l'équation (II.2) et la fonction d'onde (II.12) s'écrit :

$$\left[- \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \right\} - \left\{ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{R_{ij}} \right\} + \left\{ \sum_{i=1}^n \sum_{i'>i}^N \frac{e^2}{R_{ii'}} \right\} + \left\{ \sum_{i=1}^n \sum_{j'>j}^N \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{R_{jj'}} \right\} \right] \chi_n(R) \cdot \psi_e(r, R) = \varepsilon_n \chi_n(R) \cdot \varphi_e(r, R) \text{ (II.13)}$$

Cependant, l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes sont les seuls systèmes, pour lesquels il est possible d'obtenir des fonctions d'onde exactes par la résolution de l'équation de Schrödinger. Il en va tout autrement lorsqu'on considère un atome poly électronique. Donc pour les atomes plus complexes à : plusieurs électrons il est nécessaire de tenir compte de l'énergie de répulsion de tous les électrons présents. L'hamiltonien d'un atome polyélectronique possédant n électrons et ayant une charge nucléaire Z répond à l'expression suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^n \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II.14})$$

On voit donc que pour les atomes polyélectroniques, d'autres approximations sont nécessaires.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT** : The Density Functional Theory Method) a pour objet de d'écrire un système en considérant la densité électronique $q(\vec{r})$ comme variable de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $q(\vec{r})$ qui est de dimension trois au lieu de celui de dimension $3n$ de la fonction d'onde Ψ .

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas et E.

Fermi en 1927 [4]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées d'un manière classique et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par P. A. Dirac avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, J. C. Slater proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée **Hartree-Fock-Slater**, fut essentiellement utilisée en physique du solide. Mais la **DFT** a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de **Hohenberg et Kohn** en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité [04] [05].

La **DFT** permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-**Hartree-Fock**. De plus, elle est utilisée pour des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-**Hartree-Fock** ne peuvent pas traiter. A savoir que, l'usage de la **DFT** pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, et parfois en combiner avec des méthodes classiques. Des nombreux travaux montrent que les calculs **DFT** donnent des bons résultats pour des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organique, inorganique, ...). Ces résultats concernent de nombreuses

propriétés (structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...).

La **DFT** permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état de base d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec les noyaux. Elle a été élaborée dans les années 1960 par **Hohenberg et Kohn**. L'idée fut d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électrons à tout système électronique (en particulier les molécules et autres surfaces

On considère un système correspondant n électrons en interaction, et soumis à un potentiel extérieur V_{est} . L'hamiltonien de ce système est [6] :

$$H_{\text{él-él}} = T + V_{\text{él-él}} + \sum_i^n V_{\text{ext}}(r) \quad (\text{II.15})$$

Où T et $V_{\text{él-él}}$ sont respectivement les termes de l'énergie cinétique et l'énergie potentiel d'interaction entre électrons (en générale coulombienne).

Pour des densités $q(\vec{r})$ obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$ Lévy a défini la fonctionnelle

$$F[q] = \min_{\Psi \rightarrow q} \langle \Psi | T + V_{\text{él-él}} | \Psi \rangle \quad (\text{II.16})$$

où le minimum recherché est pris sur toutes les fonctions d'ondes Ψ qui donne la densité $q(\vec{r})$. $F[q]$ est universelle dans le sens où elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (**EF**) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde T_{EF} , et la densité q_{EF} . Ainsi les deux théorèmes de base de la **DFT** sont

❖ L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique, et peut s'écrire comme suit:

$$E[\rho] = F[q] + \int V_{\text{est}}(r) \cdot \rho(r) \cdot d^3 r \geq E_{\text{EF}} \quad (\text{II.17})$$

❖ Pour un potentiel et un nombre d'électrons n donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité électronique exacte de l'état fondamental

$$F[\rho_{\text{EF}}] + \int V_{\text{est}}(r) \cdot \rho_{\text{EF}}(r) \cdot d^3 r = E_{\text{EF}} \quad (\text{II.18})$$

Des applications pratiques de ces théorèmes ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham, En proposant un jeu d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

II .4.Théorème de Kohn et Sham.

L'nergie cinétique d'n gaz d'lectrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn (1923) et Lu Sham ont proposé en 1965 un ansatz qui consiste à remplacer le dispositif d'lectrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe [7]

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrite comme

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V(r)\rho(r)dr \quad (\text{II. 19})$$

Par l'expression suivant :

$$E_s(\rho) = T_s(\rho) + V_s \quad (\text{II. 20})$$

Où $T_s(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction $V_s(\rho)$ et le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique $\rho(r)$ est strictement identique à la densité apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Khon si le potentiel

externe $V_s(\rho)$ est défini comme :

$$V_s = V + U + (T - T_s) \quad (\text{II. 21})$$

Où V est le potentiel externe ressenti par les électrons, U est le potentiel d'interaction électron-électron et $(T - T_s)$ est la correction à l'énergie cinétique suite au processus de Kohn et Sham. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien mono électronique et écrire les équations de Kohn-Sham mono électroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II. 22})$$

La résolution des équations de Khon-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\phi_i(r)$ qui vont reproduire la densité électronique du dispositif multiélectronique d'origine.

$$\rho(r) = \rho(s) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 23})$$

Le potentiel effectif mono électronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_s = V + \int \frac{\rho(s)(r)\rho(s)(r')}{|r - r'|} d^3r' + V_{XC} \quad (\text{II. 24})$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est aussi nommé potentiel Hartree). Le dernier

terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, hormis l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue précisément, le choix d'une fonction d'échange corrélation approximée forme l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elle-même dépend du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit par conséquent à un traitement dit self-consistent Field (ou méthode du champ auto-cohérent) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

II .4.1. Résolution numérique des équations de K-S.

L'ansatz de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono électroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{XC} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{II. 25})$$

Qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De façon à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi trois types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT. L'un est purement conceptuel et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres ε_i obtenues après résolution, ne s'agit par conséquent pas précisément d'une approximation mais plutôt d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres. Le deuxième type d'approximation est d'ordre « technique » et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit essentiellement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (c'est-à-dire l'utilisation de pseudo potentiel).

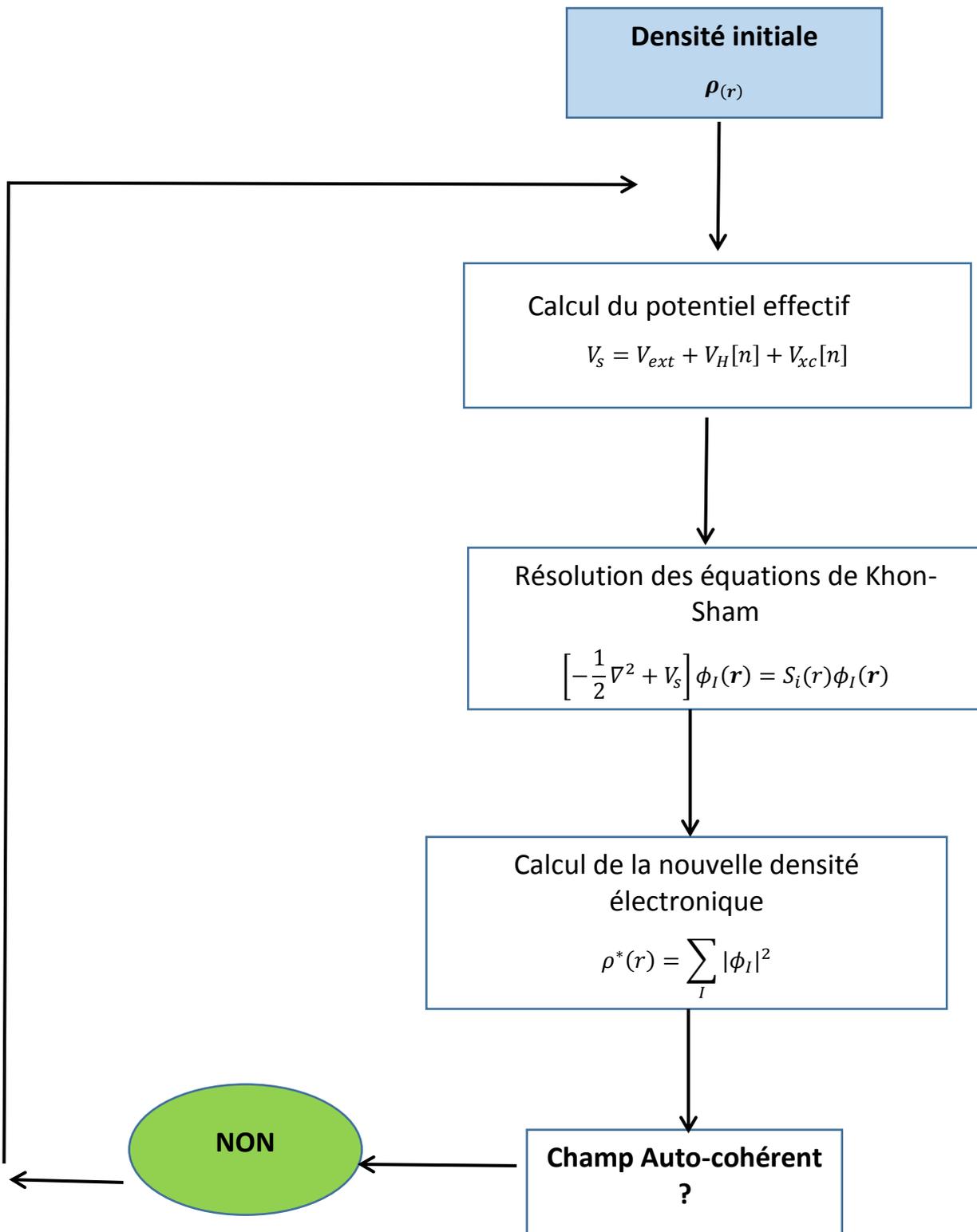


Figure II: Cycle auto-cohérent dans la résolution de l'équation de KS.

II .5.Résolution de l'échange et de corrélation

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme VXC.

II .5.1.Approximation de la Densité locale (LDA)

Kohn et *Sham* ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[n]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\epsilon_{xc}^{hom}[n]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n .

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(r)\epsilon_{xc}^{hom}[n(r)]d^3r = \int n(r)\{\epsilon_c^{hom}[n(r)]\}d^3r \quad (\text{II. 26})$$

Le terme d'échange $\epsilon_x^{hom}[n(r)]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de *Monte Carlo*, par *Ceperley* et *Alder* (CA) [8].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, l'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer [8].

II .5.2.Approximation du Gradient généralisé (GGA)

L'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de façon plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla n|$. Une première approche (GGA) a été introduite par *Kohn* et *Sham* et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'*Herman* et al. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [8] :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}[n, |\nabla_n|, \dots] d^3r \equiv \int n(r) \varepsilon_x^{hom} F_{xc}[n, |\nabla_n|, \dots] d^3r \quad (\text{II. 27})$$

Ou ε_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un cœur non polarisé de densité n cœur. Il existe de très nombreuses formes de GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par *Becke*, *Perdew et Wang* et *Perdew, Burke et Ernzerhof* [8].

II.5.3. Approximations Hartree et Hartree-Fock

L'une des premières propositions de résoudre l'équation de *Schrödinger* est celle de *Hartree* [11]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.28})$$

L'approximation *Hartree* est basée sur l'hypothèse d'électrons libres sans tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Comme conséquences importantes :

- ❖ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ❖ Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

La seconde conséquence étant plus grave que la première, *Fock* [12] a proposé le principe d'exclusion de *Pauli* et dans ce cas, la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de *Slater*, composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.29})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ Est la constante de normalisation.

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules mais, elles sont moins précises pour les solides. La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante, son histoire revient à la première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux postulats de *Hohenberg et Kohn* [13]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde.

II .6.1. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [14] ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon lequel les propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique, et ils ont montré qu'il existe une unique fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ associée au principe variationnel. Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de la densité est fondée sur deux théorèmes mathématiquement rigoureux [14], le premier dit d'existence et le second dit variationnel.

II .6.1.1 Théorème 1 « Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ ».

- ❖ Le premier théorème [15] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, est en effet, déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique (ρ). Ainsi, le nombre d'électron N_e et le potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ définissent toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système. La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules de l'état fondamentale $E(\rho_0) = \text{Min. } E(\rho)$

II .6.1.2. Théorème 2 « L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho(\vec{r})]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$ (principe variationnel).

Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité ».

- ❖ Selon le deuxième Théorème [15], la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \Big|_{\rho_0}$$

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$, que nous pouvons réécrire en

séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N_e , V_{ext}) de celles qui ne le sont pas

$$E[\rho(\vec{r})] = FHK[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}).d^3(\vec{r})$$

$$FHK[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})]$$

FHK est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons. En fait, il n'y a pas une formule explicite pour la fonctionnelle et notamment ce sont les fonctionnelles de l'énergie cinétique des électrons E_{cin} et le potentiel d'interaction électron-électron E_{nn} qui sont inconnues.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N_e électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative. Cependant, à ce stade la DFT permet de reformuler le problème mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $FHK[\rho]$. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn et Sham [15] établies dont l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II .7.Code Wien 2K

Le code WIEN2k basé sur la méthode FP-LAPW est un programme de calcul de la structure électronique des solides. Il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'institut de Chimie des matériaux de l'université Technique de Vienne (Cœur) [16]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [17-18]. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes

L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui sont :

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

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEM : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force).

Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

3. Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

II .8.Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger à N corps, telles que l'approximation de Born Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock, après nous introduisons les concepts de base de la DFT, débutant par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn pour étudier les propriétés de l'état fondamental des atomes, molécules et solides à l'aide d'une seule connaissance de la densité électronique. Les transformations de Kohn-Sham sont la base de tous les formalismes du DFT qui peut évaluer tous les termes de l'énergie et de potentiel, sauf celui d'échange-corrélation qui n'est pas connu exactement et qui a engendré plusieurs types d'approximations, comme l'approximation de la densité locale la LDA et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Références

- [1] W. Kohn and L. Sham, *phys. Rev.* 1965
- [2] D. Yagoubi. Etude des propriétés structurales élastiques, électroniques et magnétiques du Compose full heusler. Mémoire de master en physique. Université Dr. Tahar Moulay de Saida. 2017
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, 457, 1927.
- [4] Parr, R.G. and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, USA, 1986.
- [5] Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 1964. 136 B: p. 864.
- [6] Lévy, M., *Phys. Rev.*, 1982. A 26: p. 1200.
- [7] W. Kohn, et L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects», dans *Phys. Rev*, vol. 140, 1965, p. A1133-A1138
- [8] T.L. Loucks, “the Augmented Plane Wave Methode “, Benjamine, New York (1967)
- [9] W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects *Phys. Rev.* 140 : A, 1133 (1965).
- [10] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Pyhs. Rev B* 24, 864 (1981).
- [11] G. Kresse D. Joubert, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 59 (1999), 3, 1758-1775.
- [12] W. Kohn, L.J. Sham —Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965), A1133-A1138.
- [13] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64 (2001), 19, 1951341-1951349.
- [14] p.Hohenreg, W.kohn, *Phys.Rev.B*.136 , 864 (1964)
- [15] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* A140 (1965) 1133.
- [16] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev.* 40et. **74**, 1387(1995).
- [17] K., C. Schwarz, Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Charge distribution and electric field gradients in $Yb_2Cu_3O_{7-x}$* . *Physical Review B*, **42**(4) 2051-2061 (1990).
- [18] X.G. Wang, et al., *The Hematite (α -Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry*. *Physical Review Letters*, **81**(5) 1038-1041(1998).

Chapitre : III
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS

Chapitre III : Résultats et discussions

II.1. Etude du ferrimagnétisme et semi-métallicité dans les alliages de type Mn_2TiZ

III.1.1. Introduction

Les alliages dits Full Heusler cristallisent dans la structure L21 et ont une composition stœchiométrique de type X_2YZ , 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.

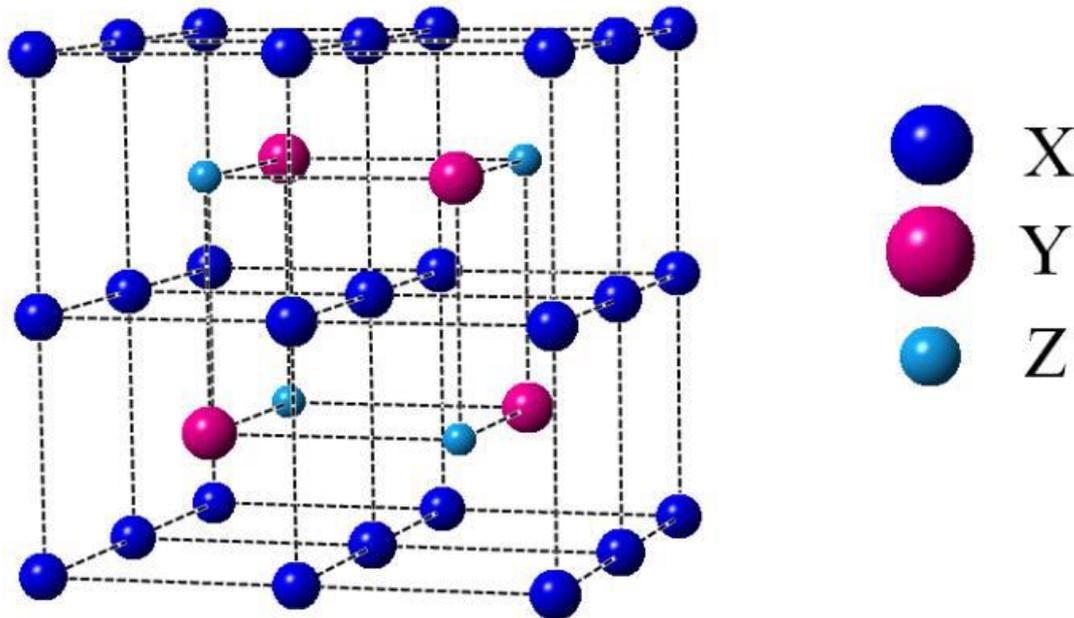


Figure III.1 : représentation schématique de la structure L21 pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ

Une classe intéressante d'alliages Heusler est celle des alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques, cette classe est de type Mn_2YZ , où $Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$, et Z représente les éléments du groupe III, IV ou V de le tableau périodique [1,2]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [3]. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires. En effet, ils ne donnent pas lieu à de forts champs parasites dans les appareils et sont moins affectés par les champs magnétiques externes.

Dans ce travail, nous présentons les résultats de notre étude sur les propriétés électroniques, magnétiques et structurales de la série des alliages Mn_2TiZ ($Z = Al$ et As). Aucune donnée expérimentale n'est disponible pour ce système.

III.1.2. Energies totales et paramètres de maille

Dans ce travail, nous avons utilisé des calculs relativistes avec la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k [4] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité [DFT][5]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation de gradient généralisé [GGA] paramétrisée par le critère de Perdew, Brouke et Erzeznof [6]. 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 2.3, 2.3, 2.0 Bohr, pour le **Mn**, **Ti**, **Z** respectivement. L'intégration k sur la première zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [7] 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.

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur les alliages Mn_2TiZ pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état ferrimagnétique (FM) [8,9]. 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 module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan [10] donnée par :

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

où 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.

Les valeurs des paramètres de maille, le module de compression (B) et la différence d'énergie entre les états (NM) et les états (FM) sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Les valeurs des paramètres de maille a angström (Å) pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) respectivement, la différence d'énergie entre les deux états en électron volt (eV) et les modules de compression (B) en Gpa dans l'état ferromagnétique pour les alliages Heusler Mn₂TiZ (Z = Al, As).

Composé	paramètres de maille (Å)		ΔE (eV)	B(Gpa)
	(FM)	(NM)		
Mn ₂ TiAl	5.9597	5.8948	0.635	153.945
	5.967 ^a	5.883 ^a	0.624 ^a	144 ^a
Mn ₂ TiAs	5.8393	5.8326	0.013	216.7572
	5.822 ^a	5.814 ^a	0.024 ^a	201.39 ^a

^a réf [11]

Tableau III.1 montre les énergies totales pour les deux configurations ferrimagnétiques et non magnétiques en fonction du volume pour Mn₂TiZ (Z = Al As).

Il est clair que pour tous les alliages étudiés, l'état FM montre une d'énergie plus basse que l'état NM.

Il convient de noter que la différence d'énergie entre les états FM et NM dans leurs paramètres de maille d'équilibre correspond aux variations du nombre atomique des atomes de Z dans la même colonne de la classification périodique. Cela signifie que l'atome Z joue un rôle très important dans la stabilisation de l'état FM.

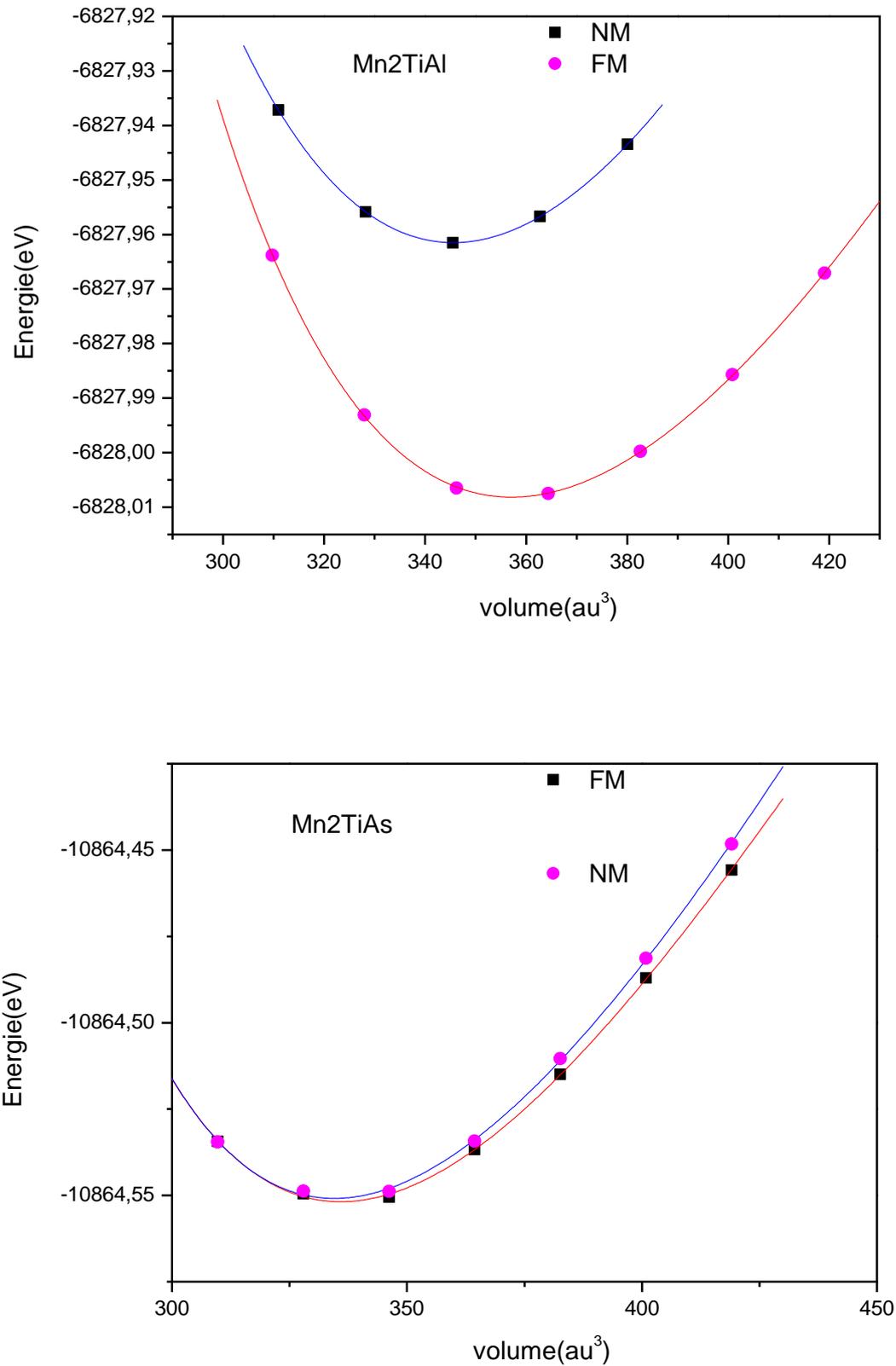


Figure III.2 : Energies totales calculées pour les alliages Mn₂TiZ (Z = Al et As.) en fonction des paramètres de maille pour les états non magnétique (NM) et les états ferrimagnétiques (FM).

III.1.3. Moment magnétique et polarisation de spin

Galanakis et al [12]. Ont montrés 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. Si nous suivons la relation précédente, le composé Mn_2TiAl qui a 21 électrons de valence par cellule, son moment magnétique total par unité de formule doit être 2.986 et le composés, Mn_2TiAs , a un total d'électrons de valence de 23 alors que son moment magnétique total par unité de formule doit être 0.962. Comme nous pouvons le voir dans le tableau III.2, nos calculs montrent de faibles écarts à cette règle, ce qui indique que quelques composés ne sont pas parfaitement des semi- métaux. Mais même si ces composés n'ont pas un caractère semi-métallique parfait dans leurs paramètres de maille d'équilibre (Mn_2TiAs), un petit changement du paramètre de maille peut restaurer la semi-métallicité et peut nous donner un moment magnétique entier (Mn_2TiAl).

-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 (spin up) et minoritaires (spin down) au niveau de Fermi E_F . Les valeurs de Polarisation sont représentées dans le tableau III.1.2. On peut constater que, pour les alliages étudiés, la polarisation de spin au niveau de Fermi est inférieur ou égale à 77%. La faible valeur de la polarisation de spin pour ces alliages peut être expliquée par l'absence de gap dans la bande des spins minoritaires. On note que les valeurs négatives dans la référence [a] sont dues aux bande des spins minoritaires qui sont prises dans cette référence la partie des spin-up par contre dans notre étude les spin-up sont majoritaires.

Composé	M_{total} ($\mu B/f.u$)	mMn (μB)	mTi (μB)	mZ (μB)	M_{int} (μB)	P (%)
Mn_2TiAl	2.986	1.842	-0.572	-0.036	-0.089	77
	-3.05 ^a	-1.980 ^a	0.815 ^a	0.086 ^a		77 ^a
Mn_2TiAs	0.962	0.616	-0.218	-0.016	-0.0359	46
	-0.99 ^a	-0.646 ^a	0.281 ^a	0.027 ^a		90 ^a

a réf[11]

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 ($Z = Al$ et As).

III.1.4. 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 [12]. Ceci explique pourquoi dans le tableau III.2 nous avons un moment magnétique total négatif.

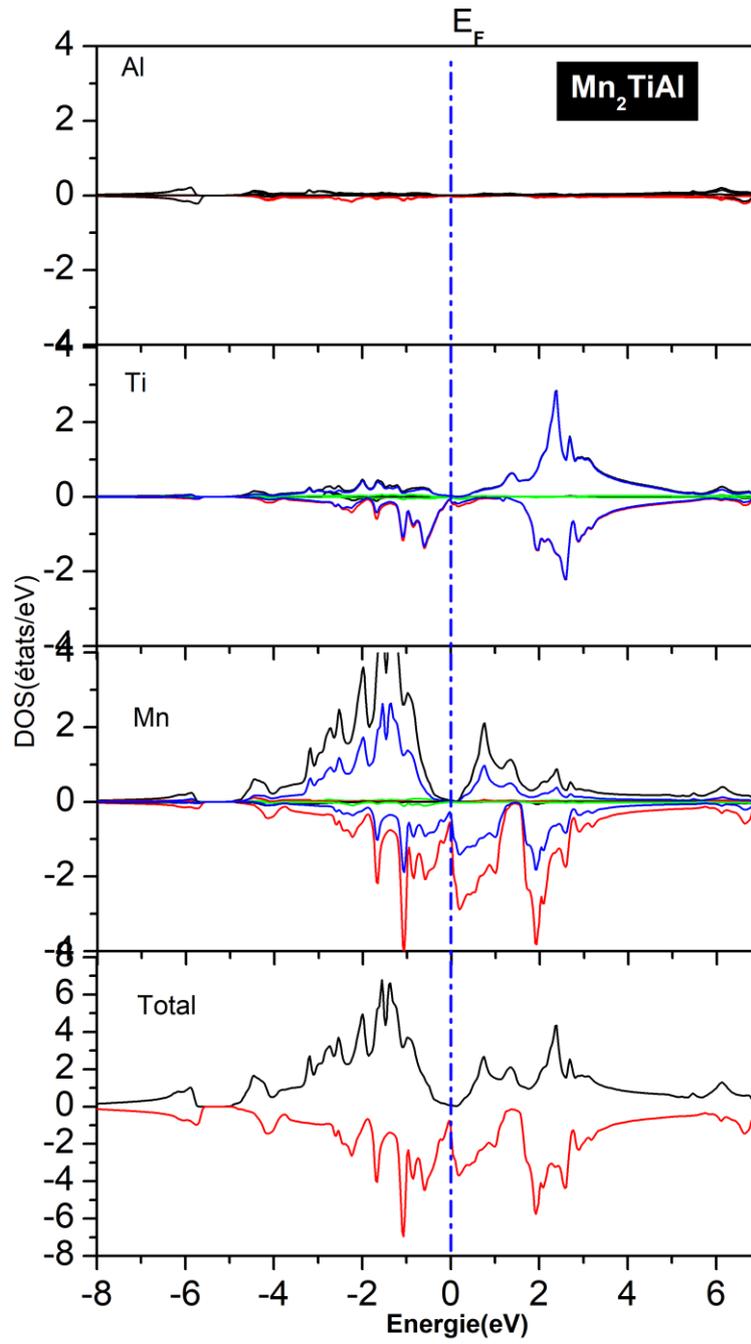
Tous les alliages Mn_2TiZ étudiés ont un caractère semi-métallique, à l'exception de Mn_2TiAl , qui ont une petite valeur de DOS dans la bande de spin majoritaire ce qui conduit à une polarisation de spin non parfaite.

La perte de la semi-métallicité de ces matériaux peut être attribuée à la constante du réseau. Il a été constaté que la largeur du gap est très sensible aux paramètres du réseau et diminue avec l'expansion de ce paramètre [13].

Il est bien clair sur la figure III.3 que la DOS totale de cet atome est dominé par les états d. De plus, les états Ti présentent une structure avec deux pics (liant et antiliant), séparés par un minimum dans la DOS autour du niveau de Fermi.

Les états d du Mn qui domine la DOS de cet atome, montrent trois pics, l'effet d'hybridation est fort pour les états d du Mn et on peut bien voir cet effet par la présence d'un grand pic au niveau de Fermi de sorte que l'on peut supposer que la DOS au niveau de Fermi est essentiellement liée à l'atome de Mn. Weht et Pickett ont étudiés le ferrimagnétisme et la semi-métallicité dans l'alliage Heusler Mn_2Val [14] et ils ont découvert que la DOS a eu une majorité écrasante du caractère t_{2g} de Mn autour de niveau de Fermi E_F .

Pour les deux composés la contribution de l'atome Z à la DOS totale est faible. En outre, l'énergie des états p est fortement dépendante de l'atome Z dans les alliages Mn_2TiZ . L'atome Z fournit les états sp, qui s'hybrident avec les états d ce qui détermine le degré d'occupation d'orbitale p-d, donc l'hybridation entre les états p avec des énergies différentes et les états d influent sur la formation d'énergie de gap dans la bande des spins majoritaire [15,16].



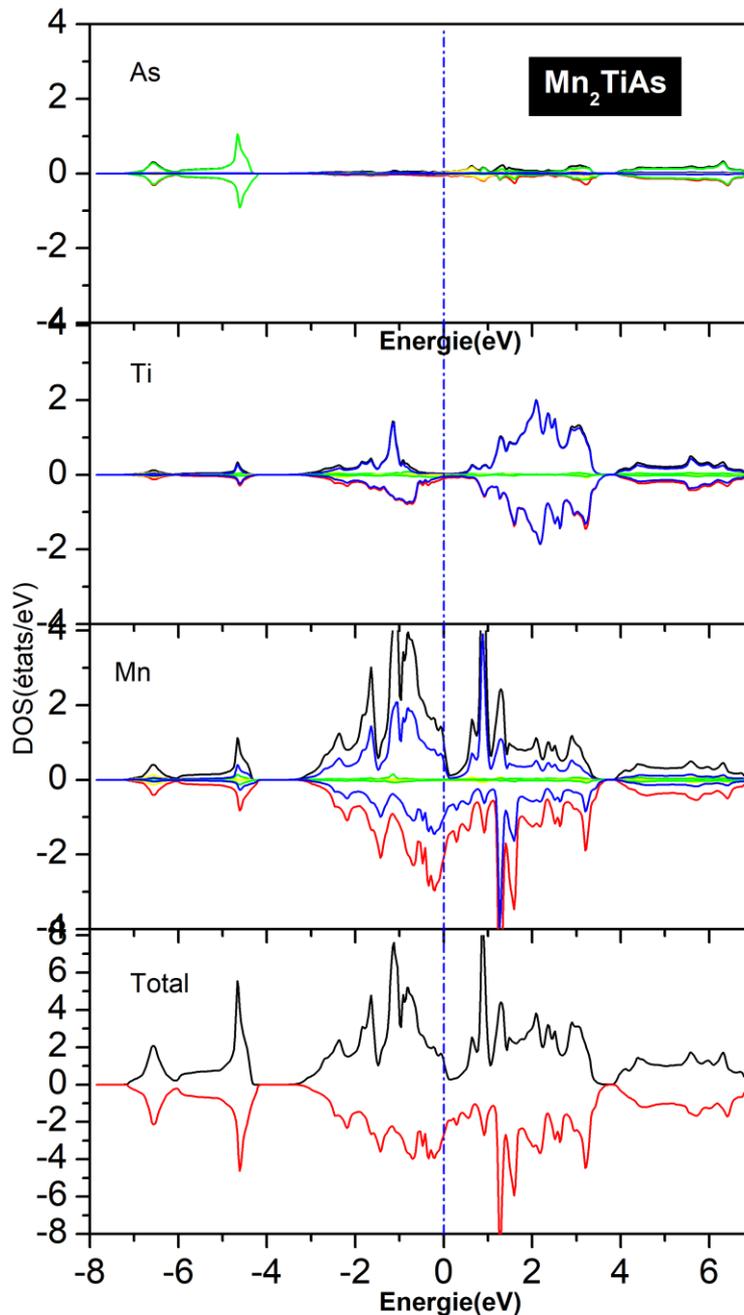


Figure III.3: Densités d'états totales et partielles calculées pour les alliages Heusler Mn_2TiZ ($Z = Al$ et As).couleur noir DOS total spins majoritaires (up), couleur rouge DOS total spins minoritaires (up) , couleur jaune les orbitales s up et down, couleur verte les orbitales p up et down et couleur bleue les orbitales d up et down

III.1.5. Structures de bandes

Les figures III.4, III.5, nous donnent les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les bandes majoritaires et minoritaires de Mn_2TiAl et Mn_2TiAs respectivement. Le calcul est fait à partir de la constante de réseau correspondant à l'état d'équilibre de la phase ferromagnétique. À partir de Fig. III.3, il est évident que le chevauchement des bandes autour de l'énergie de Fermi des spins majoritaire (spin up) confirme la

nature métallique des composés Mn_2TiAl et Mn_2TiAs . En tenant compte que ces deux composés possèdent une polarisation de spin non nulle et inférieur à 100%. On conclut que les composés Mn_2TiAl et Mn_2TiAs sont une nature métallique ferrimagnétique.

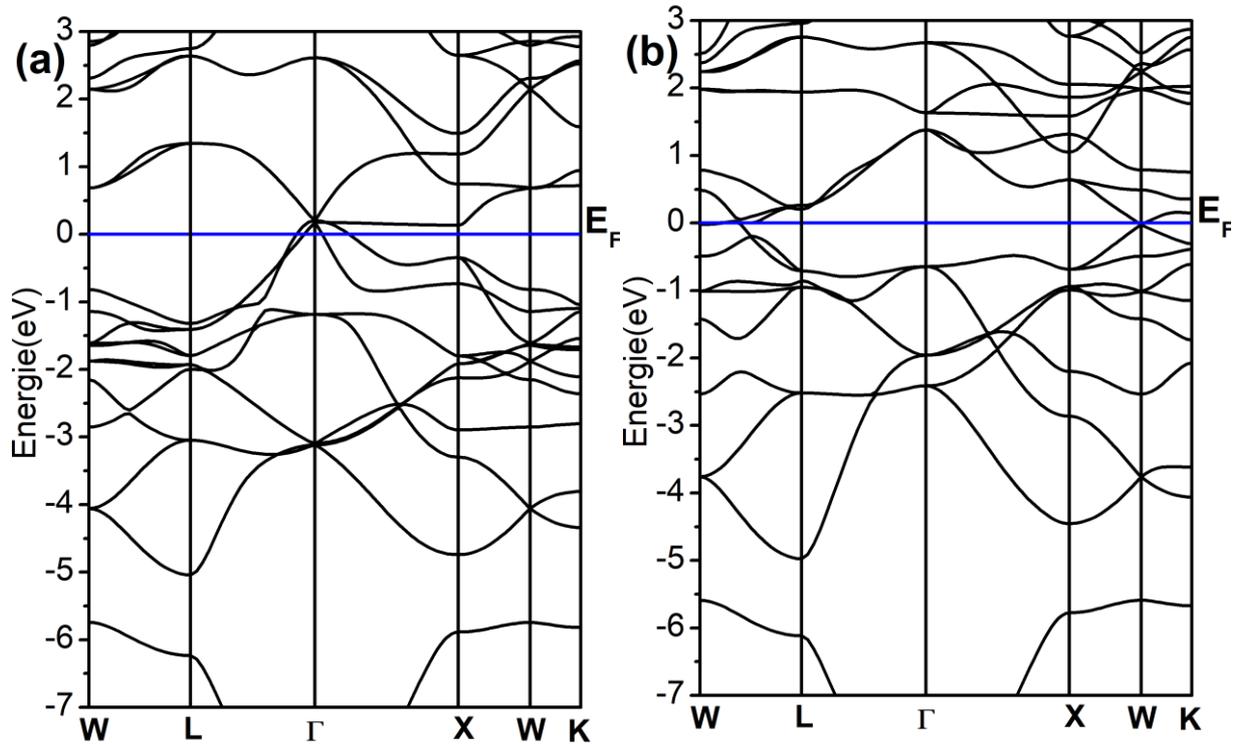


Figure III.1.4 : Structure de bandes des spins majoritaires (a) et spins minoritaires (b) pour Mn_2TiAl .

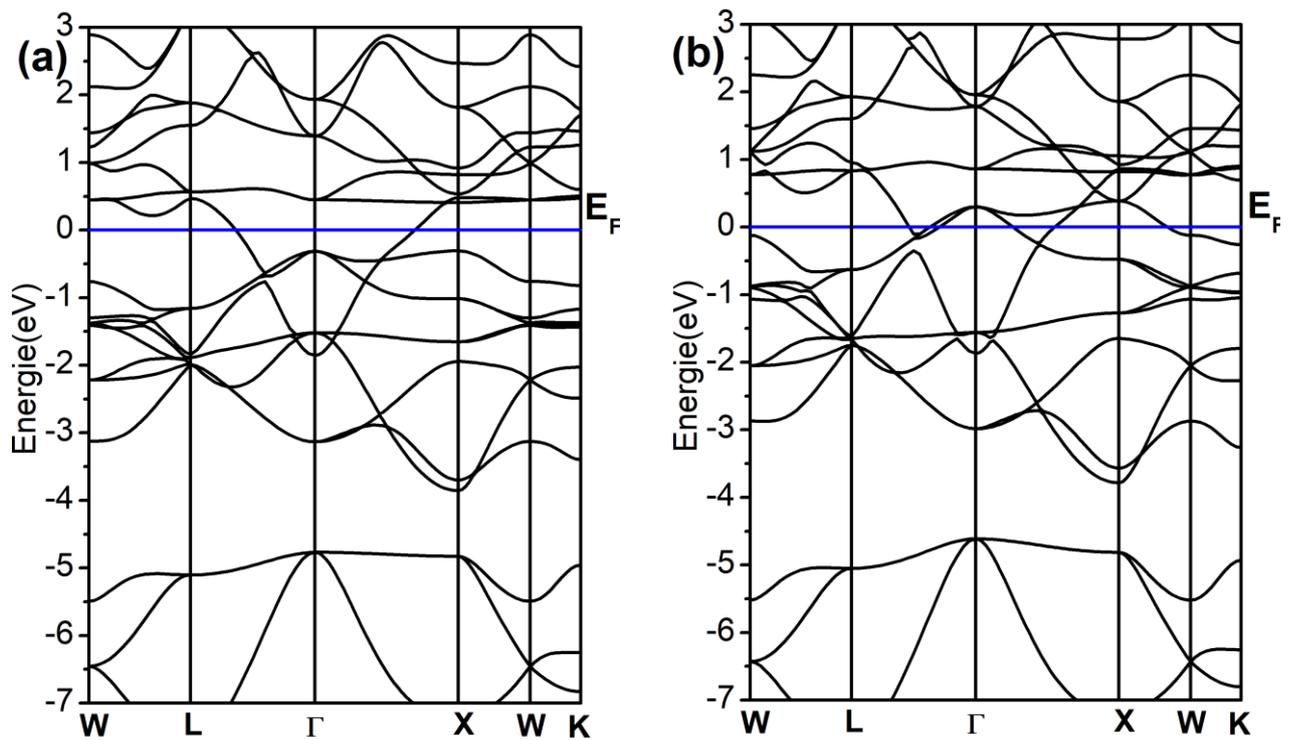


Figure III.1.5 : Structure de bandes des spins majoritaires (a) et spins minoritaires (b) pour Mn_2TiAs .

Référence :

- [1] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 74702.
- [2] X. P. Wei, X. R. Hu, B. Liu, Y. Lei, H. Deng, M. K. Yang, J. B. Deng, J. Magn. Mater. 323 (2011) 1606.
- [3] W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today 54 (2001) 39.
- [4] 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
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," Physical Review, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [6] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77: 3865, 1996.
- [7] H. J. Monkhorst, J. D. Park, Phys. Rev. B 13:5188,1976
- [8] T. Nakamichi, C. V. Stager. J. Magn. Mater. 31-4 (1983) 85.
- [9] M. Meinert, J. M. Schmalhorst, G. Reiss, E. Arenholz, J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 215003.
- [10] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [11] réf [H. Zenasni, H.I. Faraoun, C. Esling, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 333 (2013) 162–168]
- [12] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [13] H. Z. Luo Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S.F. Xu, G. H. Wu, H. Y. Liu, j.p. Qu and Y.X.Li, J. Magn. Mater. 320(2008)421.
- [14] R. Weht, W. E. Pickett, Phys. Rev. B 60 (1999) 13006.
- [15] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 2905.
- [16] T. Block, M. J. Carey, B. A. Gurney, O. Jepsen, Phys. Rev. B 70 (2004) 205114.

Conclusion Générale :

Le but de ce travail, était de présenter une étude théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques, des alliages de Heusler Mn_2TiZ ($Z=Al, As$), en utilisant la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité avec l'approximation *GGA*.

Les résultats obtenus montrent que la structure à l'état ferromagnétique (FM) est plus stable par rapport à celle de l'état non magnétique (NM). Le moment magnétique total par formule unité pour l'alliage Mn_2TiAl égale $1 \mu_B/f.u$ et pour Mn_2TiAs $3 \mu_B/f.u$, ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater Pauling $M_t=N_v-24$. La polarisation de spin au niveau de Fermi est élevée, pouvant atteindre jusqu'à 77% pour Mn_2TiAl . Ceci permet de l'proposer comme candidat à l'utilisation dans les jonctions tunnels magnétiques. Les propriétés structurales telles que la densité d'état montrent clairement le caractère métallique ferrimagnétique.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler-complète à base de manganèse de type Mn_2TiZ ($Z=As$ et Al), en utilisant la méthode d'approximation local GGA base sur la théorie de fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code de calcul WIEN2K. Le domaine d'application principal de ces alliages est la spintronique à cause de leur propriétés, la température de curie relativement élevées ainsi la polarisation de spin au niveau de fermi pour des spin down et un semi-conducteur au niveau de spin up.

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic and magnetic properties of Heusler-complete manganese-based alloys of type Mn_2TiZ ($Z = As$ and Al), using the local GGA approximation method based on the functional theory of the DFT density implemented in the WIEN2K calculator code. The main field of application of these alloys is spintronics because of their properties, the relatively high curie temperature and the spin polarization at the level of fermi for spin down and a semiconductor at the spin up level.

ملخص

في هذا العمل، درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للسبائك القائمة على المنغنيز الكاملة Heusler من النوع Mn_2TiZ ($Z = As, Al$)، باستخدام طريقة تقريب GGA المحلية بناءً على النظرية الوظيفية لكثافة DFT المطبقة في كود الآلة الحاسبة WIEN2K. المجال الرئيسي لتطبيق هذه السبائك هو spintronics نظرًا لخصائصها، ودرجة حرارة curie العالية نسبيًا واستقطاب الدوران عند مستوى fermi للتدوير لأسفل وأشباه الموصلات في مستوى الدوران.