



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Théorique

Par :

M^{lle} KOUDJETI Nabila Niama

Sur le thème

Etude Théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques d'alliage Full Heusler à base de terres rares

Soutenue publiquement le 01/07/2018 devant le jury composé de :

Mr BENTALHA Zine El Abidine	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Mr BRAHMI Badr-Eddine Nabil	MCB à l'Université de Tlemcen	Encadreur
Mme DERGAL Samiha	MCA à l'Université de Chlef	Co-Encadreur
Mr RERBAL Mohammed Benali	MCB à l'Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

J'exprime tout d'abord mes sincères remerciements à monsieur *BRAHMI Badr-Eddine* Nabil, Maitre de conférences au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, et membre du laboratoire Physique Théorique, pour la proposition de ce sujet et pour m'avoir soutenue tout au long de cette période de mémoire de master, qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a honorée en acceptant la direction de cette thèse et a fait preuve de patience à mon égard. Je le remercie d'être si généreux et joyeux, disponible et encourageant à tout moment, soucieux pour ses étudiants. J'espère que l'avenir nous offrira de nouvelles opportunités de collaborations scientifiques fructueuses.

Je suis très reconnaissante à *Mme YAHIAOUI Samiha* maitre de conférences a l'université de Chlef- de m'avoir Co-encadré, malgré ses nombreuses occupations, avec son enthousiasme et sa gentillesse habituels.

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur *BEKHECHI Smaine*, professeur au département de physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, pour son dévouement et intérêt à mon projet recherche et soutien scientifique tout au long de ce master, son implication, ses critiques constructives dans le domaine des statistiques, ses encouragements, qui ont tous contribué à la réalisation d'un travail de grande qualité.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à monsieur *BENTALHA Zine El Abidine*, professeur au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, qui nous a fait un grand honneur de présider le jury de cette soutenance. Je le remercie pour ses encouragements et son aide précieuse. Qu'il accepte l'expression de mon entière reconnaissance.

Je tiens à remercier vivement monsieur *RERBAL Mohammed Benali*, Maitre de conférences au département de physique, faculté des sciences, Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter d'examiner ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie avec chaleur toute l'équipe du laboratoire (Physique Théorique) *Nour El Houda, Yahia* pour leur sympathie et leur gentillesse sans limite et les étudiantes de master: *Leila, Nacéra, Imen, Soumia, Nouria, Amina, Siham, Fatima, Meriem* et tous les autres membres du laboratoire, pour l'aide qu'on s'est donnée toute au long de notre formation.

Que tous ceux qui m'ont aidée, concrètement, moralement ou par leur simple présence à mener à bien cette thèse soient gratifiés par le tout puissant. Ils se reconnaîtront.

Enfin, si ce travail est une réussite c'est bien grâce à la volonté de Dieu, le tout puissant, sinon, je m'en prends qu'à moi-même. Dans tout les cas :

Louange à Dieu, le seigneur des mondes

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 très cher frère et fidèle accompagnant Mohammed Riad,

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

Je dédie ce modeste travail

Table des matières

Introduction Générale	2
I. Généralité sur les alliages Heusler et Full-Heusler	5
I.1. Alliages Heusler	6
I.1.1. Alliages Heusler inverses	7
I.1.2. Alliages Heusler quaternaires	7
I.1.3. Alliages semi-Heusler	7
I.1.4. Alliages Full-Heusler	8
a) <u>Structure cristallographique</u>	8
b) <u>Température de Curie</u>	9
c) <u>Paramètre de maille</u>	9
d) <u>Types des phases structurales des alliages Full-Heusler</u>	10
e) <u>Les propriétés magnétiques des Heusler</u>	12
I.2. Semi-métallicité des alliages Heusler	14
I.3. Le ferromagnétisme semi-métallique	15
I.4. Conclusion	17
Références	18
II. Théorie de la Fonctionnelle de la densité	22
II.1. Problème à N-corps	23
II.2. Approximations de Born-Oppenheimer	23
II.3. Approximations Hartree et Hartree-Fock	24

II.4. Théorème de Hohenberg et Kohn	25
II.5. Equations de Kohn et Sham	26
II.6. Différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham	27
✓ <i>La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)</i>	28
✓ <i>La méthode FP-LAPW</i>	29
II.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation	30
II.7.1. Approximation de la densité locale (LDA)	30
II.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	31
II.7.3. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin	32
II.7.4. Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)	32
II.7.5. Approximation de Wu Cohen GGA-WC	33
II.8. Code Wien2k	34
II.9. Conclusion	35
Références	36
III. Résultats et discussion	39
III.1. Propriétés structurales	40
III.2. Moment Magnétique	42
III.3. Energie de formation	44
III.4. Propriétés Electroniques	45
III.5. Interprétation des résultats	48
Références	50
Conclusion Générale	52

Table des Figures

Figure I.1 <i>Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler</i>	6
Figure I.2 <i>Tableau périodique des éléments.</i>	6
Figure I.3 <i>La structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler</i>	8
Figure I.4 <i>Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages Full-Heusler</i>	9
Figure I.5 <i>Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages Full-Heusler</i>	10
Figure I.6 <i>Différents types de structure des alliages Ful-Heusler</i>	10
Figure I.7 <i>La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence paramètres</i>	13
Figure I.8 <i>Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique</i>	15
Figure I.9 <i>Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.</i>	16
Figure II.1 <i>Partition de la maille unitaire en Sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II)</i>	29
Figure II.2 <i>Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham</i>	34
Figure III.1 <i>Illustration schématique obtenue par la visualisation xcrysden implémentée dans le code Wien2k pour (a) Rh_2NdIn (b) Rh_2SmIn paramètres</i>	41
Figure III.2 <i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume ajusté à l'équation d'état Murnaghan, (a) pour Rh_2NdIn et (b) pour Rh_2SmIn</i>	43
Figure III.3 <i>Moments magnétiques totaux calculés pour les alliages Full-Heusler Rh_2NdIn et Rh_2SmIn. La ligne pointillée représente le comportement de Slater-Pauling. Avec des cercles vide, nous présentons les composés qui s'écartent du SP avec l'approximation LDA et avec le triangle inverse l'approximation GGA-WC</i>	44
Figure III.4 <i>Structures de bandes électroniques pour : a) Rh_2NdIn b) Rh_2SmIn</i>	46
Figure III.5 <i>Densités d'états totales et partielles pour (a) Rh_2SmIn et (b) Rh_2NdIn</i>	47

Liste des Tableaux

- Tableau III.1** *Coordonnées atomiques pour les composés Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$) dans la structure $L2_1$* **41**
- Tableau III.2** *paramètre de maille a_0 , module de compression B , la dérivée de la pression B , l'énergie totale E et la différence d'énergie entre les deux états en électron volt (eV)* **42**
- Tableau III.3** *paramètre de maille a_0 , module de compression B , la dérivée de la pression B , l'énergie totale E et la différence d'énergie entre les deux états en électron volt (eV)* **44**

Introduction Générale

Introduction Générale

L'électronique repose sur une propriété principale de l'électron basée sur l'exploitation des charges électriques contrôlant ainsi le courant qui est assuré par des charges négatives, dites électrons, et par des charges positives, appelées trous. En effet, la spintronique (électronique de spin) permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron qui est le moment magnétique (ou "spin"). En fait, Le spin de l'électron est une sorte de minuscule aimant qui peut s'orienter soit vers le haut, soit vers le bas (états "up" ou "down") [1].

Les applications de la spintronique s'avèrent importantes dans le domaine du stockage des données (stocker l'information de manière beaucoup plus dense et compacte que l'électronique traditionnelle), des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique.

La découverte de la magnétorésistance géante (giant magnetoresistance, GMR) par *A. Fert* et *P. Grünberg* a déclenché le développement de la spintronique, par la suite une expansion continue tel que la magnétorésistance tunnel (tunnel magnetoresistance, TMR). Néanmoins, la spintronique est confrontée à plusieurs défis.

Un des défis de la spintronique est la désadaptation de conductivité entre les deux types de matériaux (matériaux ferromagnétiques métalliques et les semi-conducteurs). Ce problème peut être résolu en utilisant des jonctions tunnel à forte polarisation en spin.

Une technologie clé qui permettrait de résoudre tous ces défis serait basée sur des matériaux avec une très forte polarisation en spin et de faibles paramètres d'amortissement.

Cependant 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 essentielles de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi-métallicité »: les

électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène est d'un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques [2].

Dans notre étude on a porté un intérêt aux matériaux Rh_2YIn ($Y=Nd$ ou Sm) comme alliages Full-Heusler. Ces derniers forment une catégorie particulière des composés intermétalliques nommés d'après *Fridich Heusler*, qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la semi-métallicité, par de *Groot et al.* en 1983, de l'alliage $NiMnSb$, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de $NiMnSb$, plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs *ab-initio*, comme des semi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), en raison de leurs hautes températures de *Curie* [3].

Notre travail est subdivisé en trois chapitres :

- **Le premier chapitre** est consacré à une présentation des principales propriétés structurales, magnétiques et électroniques des alliages Heusler, plus précisément les alliages Full-Heusler.
- **Dans le second chapitre** nous rappelons le principe de la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT), que nous utilisons pour étudier certaines propriétés structurales, magnétiques et électroniques des alliages Full-Heusler Rh_2YIn ($Y= Nd$ ou Sm).
- Les résultats de nos calculs, leurs interprétations constituent l'objectif du **troisième chapitre**.
- Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Références

[1] <http://www.ast.obs-mip.fr/users/donati/expo/spintronique.pdf>

[2] H.Zenasni, «Etude théorique *des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler* », département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2013).

[3] H.Tuzcuoglu. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl . Thèse de doctorat : Spécialité Physique. Université Paris Nord-Paris XIII (2014).

Chapitre I : Généralités sur les alliages Heusler et Full-Heusler

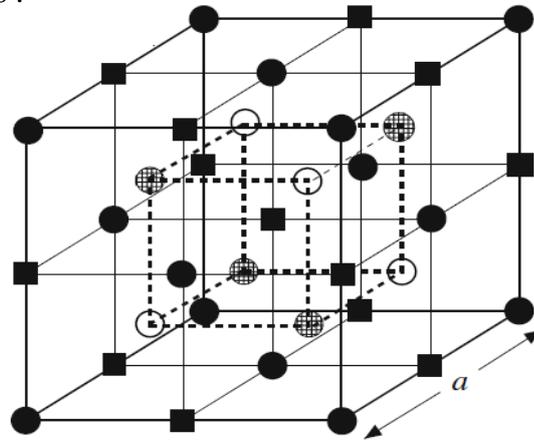
CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES ALLIAGES HEUSLER ET FULL-HEUSLER

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

I.1. Alliages Heusler

Dans la littérature, il existe plusieurs types d'alliages Heusler tels que la figure I.2 représente ces différents types d'alliages :



	●	○	■	⊗
	A	B	C	D
Semi-Heusler (C1_b) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler (L2₁) : X₂YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire :(XX') YZ	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X₂YZ	X	X	Y	Z

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

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

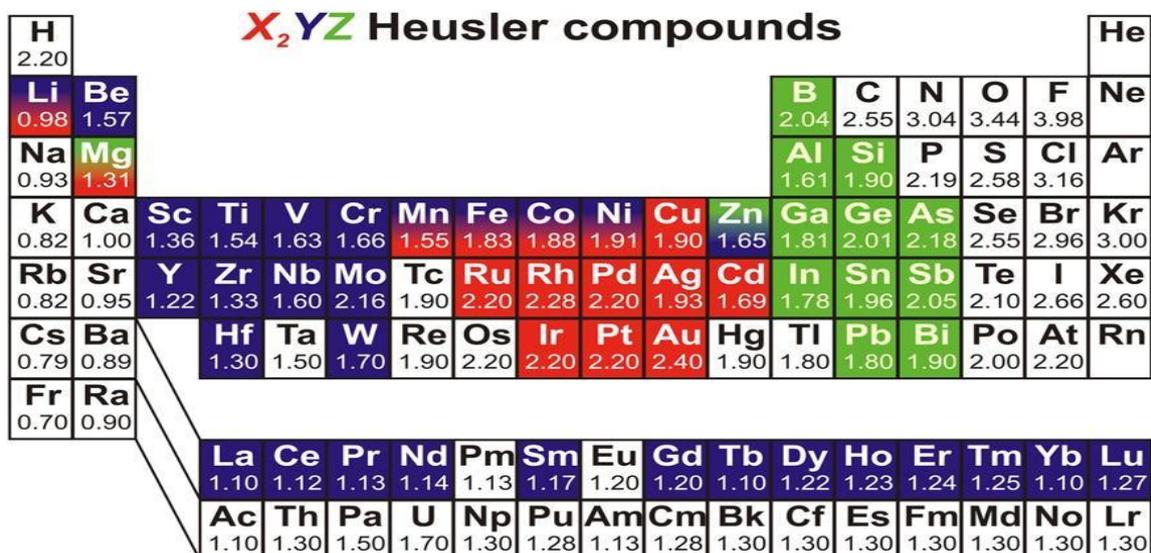


Figure I.2 Tableau périodique des éléments [2].

I.1.1. Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y . Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est $X-X-Y-Z$ et le prototype est Hg_2TiCu [3]. Plusieurs Heuslers inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [4-5]. Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement préférée par rapport à la structure $L2_1$ des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est $X-Y-X-Z$. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur Mn_2CoGa et Mn_2CoSn films ainsi que des échantillons Mn_3Ga dopés au Co [6-7], mais des expériences sur Mn_2NiSb révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [8]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les $1000^\circ K$ comme dans le cas de Cr_2CoGa [9]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la semi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement *Slater-Pauling* du moment total spin-magnétique.

I.1.2. Alliages Heusler quaternaires

Une autre famille de Heusler de type $LiMgPdSn$, également connue sous le nom de composés Heusler de type $LiMgPdSb$ [10] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X , X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X , et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X' . La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (fcc) est $X-Y-X'-Z$ qui est énergétiquement la plus stable [11].

I.1.3. Alliages semi-Heusler

Alliages semi-Heusler « Half-Heusler » ont une formule chimique XYZ et sont constitués de deux parties ; une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. Leurs structures cristallographiques est CI_b avec le groupe d'espace cubique $F-43m$ (groupe d'espace $N^\circ 216$).

I.1.4. Alliages Full-Heusler

La formule générale des alliages Heusler ou Full-Heusler est X_2YZ dont X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique. Y étant remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. X_2YZ cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fm-3m$ (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype.

a) *structure cristallographique*

Les alliages Full-Heusler, représentent la deuxième famille d'alliages Heusler après les semi Heusler. En particulier les composés contenant du Co et du Mn , ce sont des alliages Full-Heusler qui ont attiré le plus d'attention. Ils sont tous ferromagnétiques avec hautes températures de Curie (au-dessus de $600^\circ K$) [12].

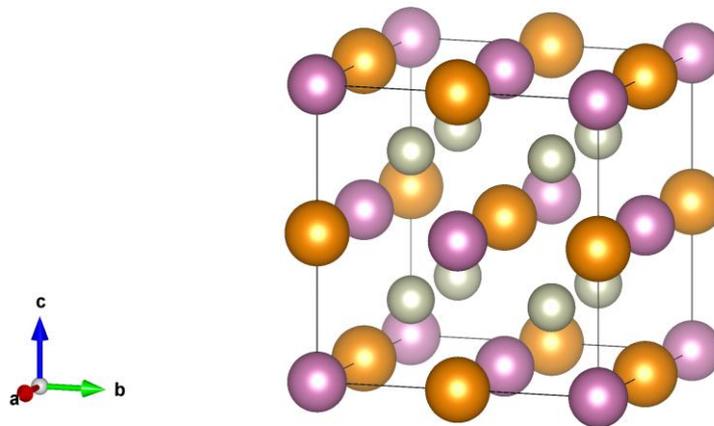


Figure I.3 La structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler.

Les alliages Full-Heusler de composition chimique X_2YZ cristallisent théoriquement dans la phase $L2_1$ (voir figure. I.4), Les deux atomes de X se positionnent aux sites tétraédriques de la maille (c'est-à-dire les sites $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$) alors que les atomes Y et Z se trouvent au niveau des sites octaédriques ainsi qu'aux positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z . La structure $L2_1$ présente une phase complètement ordonnée mais, souvent les alliages Full-Heusler adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases $B2$, DO_3 ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase $A2$. Quand les atomes X occupent leur sites respectives, alors que le désordre complet se produit seulement entre les sites des atomes Y et Z , la structure $B2$ est obtenue (voir figure I.6).

Dans le cas de la phase DO_3 , il existe un échange de sites entre les atomes X et les atomes Y et enfin, si tous les sites sont occupés aléatoirement par les atomes de X , Y et Z , cette phase est nommée $A2$ (voir. figure I.6) [13].

b) Température de Curie

Il s'agit d'un point crucial dans le développement de matériaux semi-métalliques magnétiques: c'est la température de Curie T_C . Comparés aux semi conducteurs magnétiques dilués (DMS), il est plus courant de trouver des alliages Heusler avec des températures de Curie supérieures à l'ambiante. Néanmoins, il reste nécessaire de prendre en compte ce facteur lors du développement de nouvelles compositions ; en effet, T_C dépend fortement de la composition. La figure I.4 présente les valeurs de la température de Curie pour une sélection de matériaux Full-Heusler.

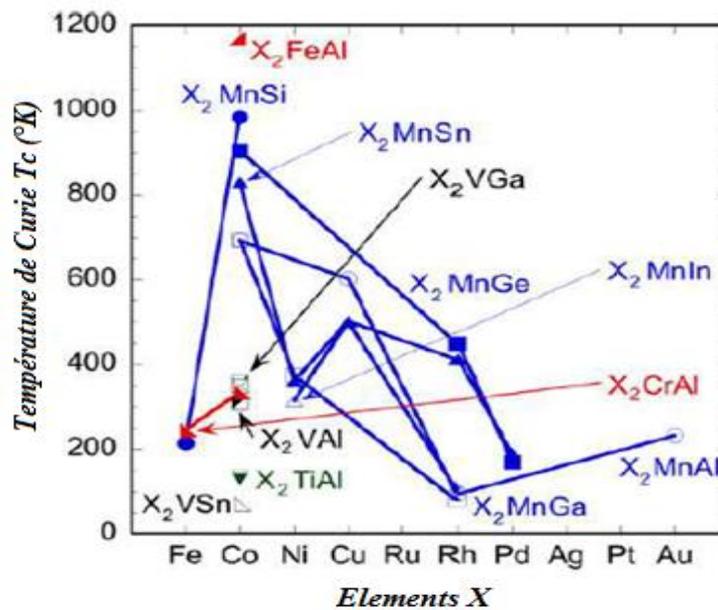


Figure I.4 Température de Curie T_C pour un ensemble d'alliages Full-Heusler [14]

c) Paramètre de maille

Un point très important qui est le paramètres de maille de faire croître un alliage Heusler sans altérer ses propriétés cristallines.

La figure.I.5 présente les valeurs des paramètres de maille pour une sélection de matériaux avec une structure Full-Heusler.

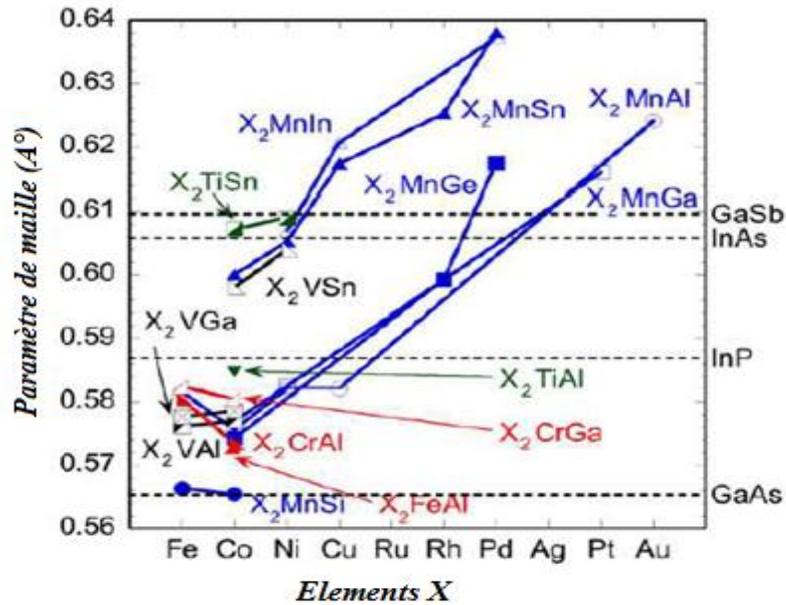


Figure I.5 Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages Full-Heusler [14]

d) Type des phases structurales des alliages Full-Heusler

L'occupation de deux sous-réseaux *fcc* par des atomes de *X* distingue les alliages Full-Heusler avec la structure $L2_1$. Bien que dans cette structure, les atomes de *X* sont situés sur les positions des seconds voisins, leur interaction est importante pour expliquer les propriétés magnétiques de ces composés [15].

Ces alliages ordonnés se cristallisent dans la structure $L2_1$ avec le groupe d'espace $Fm-3m$.

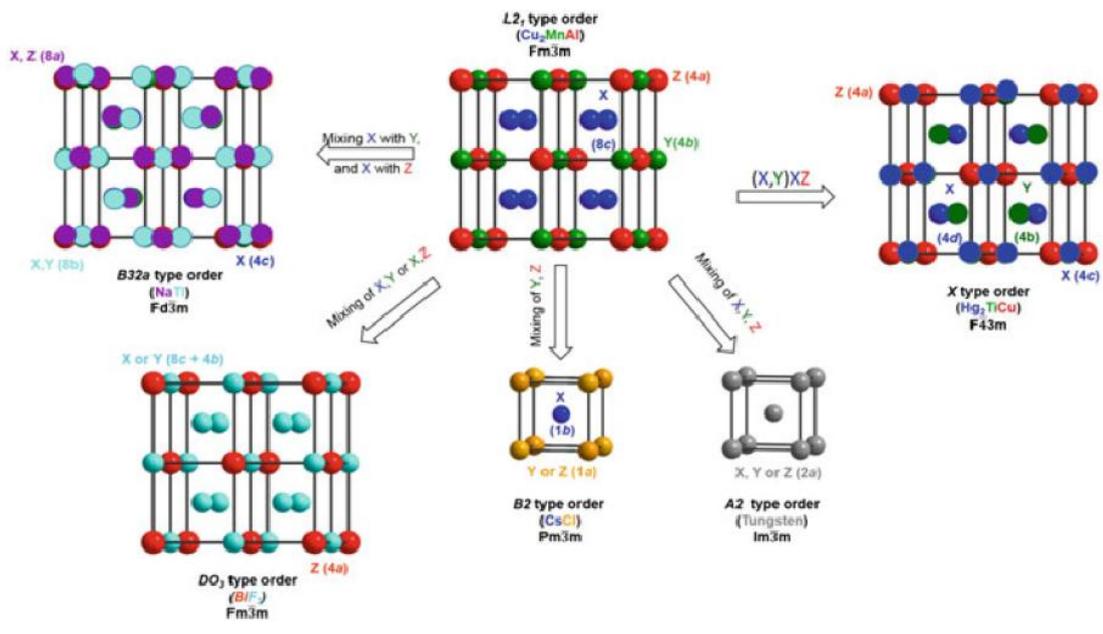


Figure I.6 Différents types de structure des alliages Full-Heusler [1]

Pour cela on peut distinguer les types de structures les plus courants :

✓ *Structure DO_3*

Le groupe d'espace $Fm-3m$ est conservé mais si les atomes X et Y ou X et Z sont mélangés sur leurs positions cristallographiques, la structure de type DO_3 est obtenue, la notation correspondante est le type de structure BiF_3 .

✓ *Structure $B2$*

Si les atomes Y et Z sont mélangés aléatoirement sur leurs positions cristallographiques, on obtient la structure de type $B2$ dans laquelle les sites Y et Z deviennent équivalents. Cette structure peut être décrite sur la base d'un réseau $CsCl$, et comme résultat de ce mélange, on obtient réseau $CsCl$ avec X sur le centre du cube entouré aléatoirement par les atomes Y et Z (voir la figure I.6). La symétrie est réduite, le résultat est le groupe d'espace $Pm-3m$, donc c'est une structure de type $CsCl$. Tous les atomes X sont sur la position *Wykhoff 1b* et les atomes Z et Y sont distribués aléatoirement sur la position *1a*.

✓ *Structure $A2$*

Un désordre complet sur la position *Wykhoff 2a*, dont les composés Full-Heusler X_2YZ entre tous les sites donnent la structure de type $A2$ avec une symétrie réduite $Im-3m$. Les sites X , Y et Z deviennent équivalents, ce qui conduit à un réseau cubique centré également connu sous le nom de structure en tungstène (W).

✓ *Structure $B32a$*

Ce type de structure est formé si les atomes X sur les deux réseaux fcc se mélangent. Par ailleurs, les atomes X d'un sous réseau fcc sont distribués aléatoirement avec les atomes Y , les atomes X dans le second réseau fcc entremêlés avec les atomes Z (groupe d'espace $Fd3m$). Cependant, ce type de commande est très rare à réaliser expérimentalement.

✓ *Structure X*

La structure de type X est aussi parfois appelée structure de Heusler inverse (groupe d'espace $F-43m$). Ce type de structure est formé si le nombre atomique de l'atome Y est supérieur au nombre atomique de l'atome X . La différence avec la structure $L2_1$ est mise en évidence en se référant à la structure X en tant que composé $(XY)XZ$.

✓ *Structure Y*

La structure de type *Y* est formée si chacun des quatre réseaux *fcc* interpénétrés de l'ancienne structure de type $L2_1$ est occupé par un atome différent. Ce type de structure est connu sous le nom $LiMgPdSn$ avec le groupe d'espace $F-43m$.

e) *Les propriétés magnétiques des Heusler*

Dans cette partie, on discute les propriétés magnétiques des alliages Heusler en précisant leurs moments magnétiques et l'interaction d'échange.

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. Divers phénomènes magnétiques peuvent être étudiés dans la même famille d'alliages comme, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de *Pauli*. Ce comportement magnétique reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. A noter que la majorité des alliages de Heusler sont ferromagnétiques et saturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. Le ferromagnétisme et le caractère semi-métallique dans ces alliages posent de sérieux problèmes et leur explication est très compliquée. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres, par exemple : dans les systèmes à base de *Mn* (X_2MnZ) où le moment magnétique total est confiné au *Mn*, le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de *Mn*.

L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de *Mn* via les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés Heusler appartenant à cette famille (X_2MnZ , $X = Fe, Co, Ni, Rh$) les atomes *X* portent un moment magnétique substantiel. Dans ce cas, les choses se compliquent car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques contribuant chacune à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative.

En conclusion, une description exacte du couplage ferromagnétique dans les alliages Heusler n'est pas élucidée.

➤ Le comportement de Slater-Pauling

Les alliages Heusler sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transition et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinéraire. L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient selon le nombre d'électrons de valence (N_v) et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé *Slater-Pauling* [16-17-18].

Le moment magnétique d'un métal peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence d'après *Slater* et *Pauling* [19-20].

La figure I.5 présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence (comportement *Slater-Pauling*). Cette courbe comprend deux parties : la partie positive ($+\mu_B/1e$) et la partie négative ($-\mu_B/1e$).

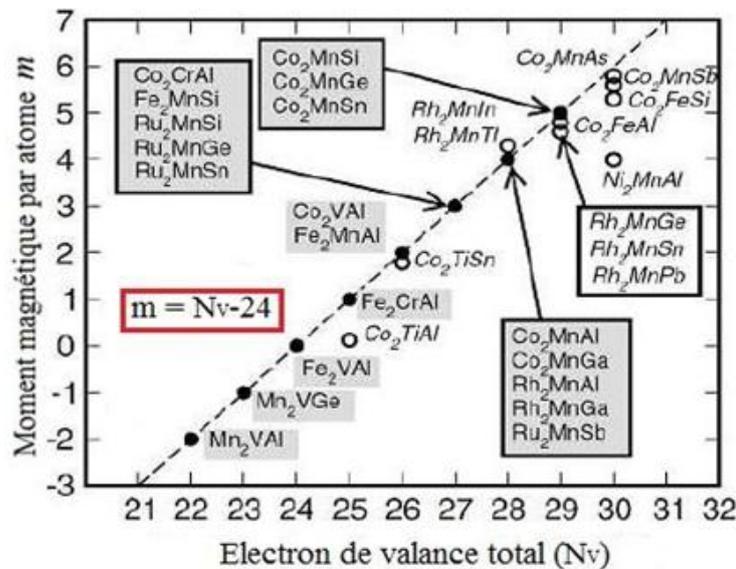


Figure 1.7 : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence [21]

Les alliages situés sur la courbe négative présentent un magnétisme itinérant tandis que les composants se trouvant sur la courbe positive montrent plutôt un magnétisme localisé. Le moment magnétique par atome est assumé être donné par la relation [22]:

$$m \approx N_v - 6 \tag{I.1}$$

où N_v est le nombre d'électrons de valence

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états

minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas $m=N_v-6$ [23-24]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons 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 alliages Full-Heusler X_2YZ on a quatre atomes par maille et la règle *Slater-Pauling* est donnée par :

$$m_{X_2YZ} = N_v - 24 \quad (\text{I.2})$$

D'après la figure I.8, le moment magnétique des alliages Heusler est également contrôlé par l'atome Z. Par exemple le *Si*, qui a 4 électrons de valence, possède un moment magnétique plus élevé par rapport aux composés Heusler équivalents contenant *Al* comme élément Z. Cet effet provient de l'accroissance du nombre d'électrons d associés à l'atome Z.

Comme indiqué précédemment, les changements structuraux des alliages Heusler peuvent avoir un effet important sur leurs propriétés magnétiques. Tous les échanges atomiques peuvent changer l'hybridation locale des orbitales. Les moments magnétiques provenant des électrons de valence localisés au niveau des orbitales d peuvent être affectés par cet échange interatomique [3].

I.2. Semi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de semi-métallicité a été introduit pour la première fois par *Groot et al* [25] en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages semi-Heusler *NiMnSb* [25]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'état électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N\downarrow(E_F)$). La polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, peut se définir par l'expression [26]:

$$P = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)} \quad (\text{I.3})$$

Pour ($P=1$), les matériaux semi-métalliques montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin par conséquent, un taux de polarisation en spin de 100% (voir Figure I.8).

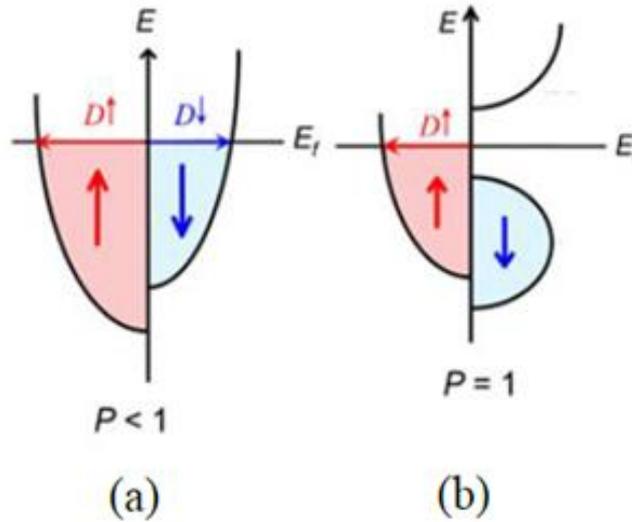


Figure I.8 Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique

Cependant, un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO_2 [27] ou le graphène [28] sont considérés comme étant des semi-métaux, depuis l'étude de Groot [25] et grâce aux propriétés de conduction, les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, tout en envisageant de forts effets magnéto-résistifs (magnéto-résistance tunnel et magnéto-résistance géante).

La structure électronique joue alors un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de semi-métallicité des alliages Heusler. Après les premières études des alliages Heusler, dans les années 70, les premières indications de semi-métallicité sont menées sur les couches de Co_2MnAl et de Co_2MnSn par Kübler [29] et de Co_2MnSi , Co_2MnGe par Ishida [30]. Le composé Co_2FeSi [31], [32] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement semi-métallique.

I.3. Le ferromagnétisme semi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique qui a conduit à un résultat inattendu. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin; une fonctionnalité appelée ferromagnétisme semi-métallique [33,34]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [35].

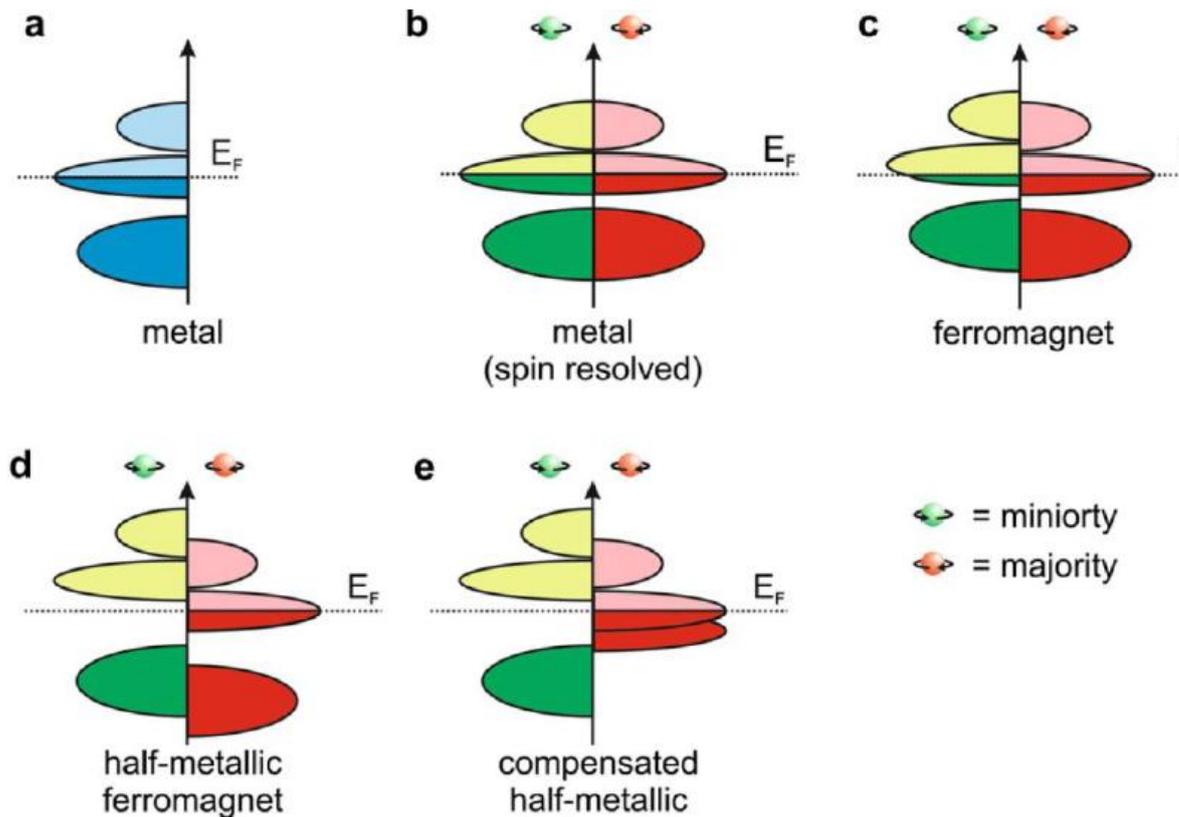


Figure I.9 Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.

La figure I.9 donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de :

(a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi,

(b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés,

(c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable,

(d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin [36].

Les terres rares désignent et regroupent 17 métaux le Scandium, l'Yttrium et les quinze lanthanides (Lanthane, Cérium, Praseodyme, Néodyme, Prométhium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium et Lutécium).

Ces matières minérales aux propriétés exceptionnelles sont utilisées dans la fabrication de produits de haute technologie. Aujourd'hui avec le boom du numérique et des nouvelles technologies vertes et à l'échelle de l'économie mondiale, les terres rares sont considérés comme des matériaux stratégiques mais l'extraction et le traitement des rares polluent et produisent des déchets toxiques et cause un grand problème à l'environnement.

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre, on a donné un aperçu général sur les alliages Heusler et plus précisément les alliages Full-Heusler qui sont caractérisés par leurs grandes températures de Curie et un grand moment magnétique intrinsèque, et dont les propriétés physico-chimiques de ces alliages Full-Heusler sont traitées par la **T**héorie de la **F**onctionnelle de la **D**ensité (DFT) qui sera éclaircie dans le chapitre suivant.

Références

- [1] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [2] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, “Heusler alloy/semiconductor hybrid structures,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 93–107, Apr. 2006.
- [3] Le magazine d’information de l’université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [4] K. Zdogan, I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, L34 (2009)
- [5] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 2945 (2011)
- [6] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. Wójcik, *Phys. Rev. B* **83**, 174448 (2011)
- [7] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 222510 (2012)
- [8] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, *J. Phys. D Appl. Phys.* **42**, 095001 (2009)
- [9] I. Galanakis, E. Saisöglu, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 052509 (2011)
- [10] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* **105**, 07E901 (2009)
- [11] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* **83**, 184428 (2011)
- [12] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2. Landolt-Börnstein, New Series, Group III*, vol 19c, ed. by H.R.J. Wijn (Springer, Berlin 1988) pp. 75–184
- [13] A. Neggache. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl . Thèse de doctorat : Spécialité Physique. Université Paris Nord-Paris XIII. 168p. (2014)
- [14] Heusler Alloys/ Semiconductor hybrid structures: A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata. *Current Opinion in Solid State and Material Science* 10 (2006) 93-107.
- [15] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983)

- [16] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, “Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. 2002.
- [17] J. Slater, “The Ferromagnetism of Nickel,” *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr. 1936.
- [18] L. Pauling, “The Nature of the Interatomic Forces in Metals,” *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec. 1938.
- [19] J.C. Slater, *Phys Rev* 49 (1936)537.
- [20] L. Pauling, *Phys Rev* 54 (1938) 899.
- [21] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, “Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.
- [22] S. Wurmehl, G. Fecher, H. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, “Geometric, electronic, and magnetic structure of Co_2FeSi : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 18, Nov. 2005.
- [23] J. Kübler, *Theory of itinerant electron magnetism*. Oxford: Clarendon Press; 2000.
- [24] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V Ksenofontov, C Felser, H.J. Lin, *Phys Rev B* 72 (2005) 184434.
- [25] R. A. de Groot and F. M. Mueller, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [26] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, “Magnétorésistance géante et électronique de spin.” *Techniques de l’Ingénieur l’expertise technique et scientifique de référence*, 10-Nov-2002.
- [27] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, “Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO_2 (invited),” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, 2002.
- [28] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Half-metallic graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [29] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, “Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.

- [30] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, “Theoretical search for half-metallic films of Co_2MnZ ($Z = \text{Si, Ge}$),” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1998.
- [31] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka, “Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for $\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}$ and Co_2FeSi full-Heusler alloys,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 816–823, Mar. 2006.
- [32] Z. Gercsi and K. Hono, “Ab initio predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co_2Fe -based Heusler alloys,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 32, p. 326216, Aug. 2007.
- [33] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys Rev Lett* 50 (1983) 2024.
- [34] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev B* 28 (1983) 1745.
- [35] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J Appl Phys* 91 (2002) 8340.
- [36] H Zenasni. *Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler* département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2014).
- [37] M. K. Benabadji, « *Prédiction des propriétés semimétalliques des alliages full-Heusler $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$* », département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Magistère (2009).

Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

CHAPITRE II :

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

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), employée dans la détermination des grandeurs physiques d'un système (particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons).

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] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1) Dans ce cas, les N électrons ($3N$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème

quantique à N corps, en un problème mono-corps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

II.1. Problème à N-corps

En effet, la compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Cependant, la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un tel système est extrêmement difficile d'après *Dirac* en 1929 [2].

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

Où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre Ψ .

Etant donné qu'un solide est un ensemble de particules lourdes chargées positivement N (noyaux) et de particules plus légères chargées négativement Z (électrons), le problème se pose quand les particules $N+ZN$ interagissent électro magnétiquement [1]. Généralement, l'hamiltonien exact de ce système s'écrit :

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

Avec :

T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

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

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

Il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de *Schrödinger*. Pour trouver des états propres approximatifs acceptables, on a besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [3].

II.2. Approximations de Born-Oppenheimer

L'équation (II.2) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de *Born-Oppenheimer* (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [3] :

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

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de *Schrödinger* reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (*Born* et *Oppenheimer*) supposent que les noyaux sont très lourds que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel supposé maintenant externe des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (II.2) devient:

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

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.3. Approximations Hartree et Hartree-Fock

L'une des premières propositions de résoudre l'équation de *Schrödinger* est celle de *Hartree*[4]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.5})$$

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* [5] 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 :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.6})$$

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* [6]. 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 $\rho(\vec{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

II.4. Théorème de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux postulats de *Hohenberg et Kohn* [7] suivants:

1. La densité électronique $\rho_0(\vec{r})$, associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.7})$$

Où :

$\int \rho(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique.

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$: Terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left[\frac{\partial [E[\rho(\vec{r})]]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} \quad (\text{II.9})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, il sera alors relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Cependant, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II.5. Equations de Kohn-Sham

La théorie de *Kohn-Sham* [8] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.10})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie

$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.11})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de *Hartree* (l'interaction de *Coulomb* classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et V_{ext} inclue l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de *Hartree* et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad i=1, \dots, N \quad (\text{II.12})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial V_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.13})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (II.12), appelées équations de *Kohn-Sham*. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.6. Différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, diverses méthodes peuvent être utilisées. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}), le potentiel d'échange-corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}}_{(a)} \nabla_i^2 + \underbrace{V_{Ne}(\vec{r})}_{(b)} + \underbrace{V_{Hartree}(\vec{r})}_{(c)} + \underbrace{V_{xc}(\vec{r})}_{(d)} \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

(a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{Ne} . Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudo-potentiels
- Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) Potentiel d'échange-corrélation : Généralités

- LDA
- GGA (approche semi-locale)

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:

- Base numérique de type ondes planes.
- Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de *Schrödinger* est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

✓ *Méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)*

Une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie qui est nommée $E_{cut-off}$. On supprime alors les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur.

Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Cependant, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls qui participent aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur peuvent donc être regroupés avec les noyaux : c'est l'approximation du cœur gelé, et un pseudo potentiel est alors introduit.

Les premiers pseudo-potentiels ont été mis en place en 1958 par *Phillips* et *Kleiman*. [9]. Les pseudo-potentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode plus précise. Les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure ($E_{cut-off}$) élevées sont appelés « *hard* », par comparaison aux pseudos potentiels appelés « *soft* ». *Vanderbilt* a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudos potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses [10]. Ces pseudo potentiels sont appelés « *ultra soft* ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille.

Une autre approche du cœur gelé qui évite les problèmes dus aux pseudos potentiels « *ultra soft* » est le formalisme PAW (Projector Augmented-Wave), développé par *Blöchl* [11] et appliqué au VASP par *Kresse* et *Joubert* [12]. Cette méthode permet de décrire, de manière plus correcte que les pseudos potentiels « classiques », les zones proches des atomes, où les fonctions d'ondes varient fortement. La taille de la base d'ondes planes est équivalente à celles des pseudos potentiels ultra softs. La méthode PAW est donc à priori aussi précise qu'une méthode « tous électrons ».

✓ Méthode FP-LAPW

La méthode **F**ull **P**otential **L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**ave (FP LAPW), développée par l'équipe de *Schwarz*, [13] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de *Kohn-Sham* dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas de rayon R_{mt} (mt = muffin tin), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de régions, représentées schématiquement sur la Figure (II-1), sont décrites par différents types de bases:

- **Région I** : Dans la sphère atomique mt , de rayon R_{mt} , on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires
- **Région II** : Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

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 pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul.

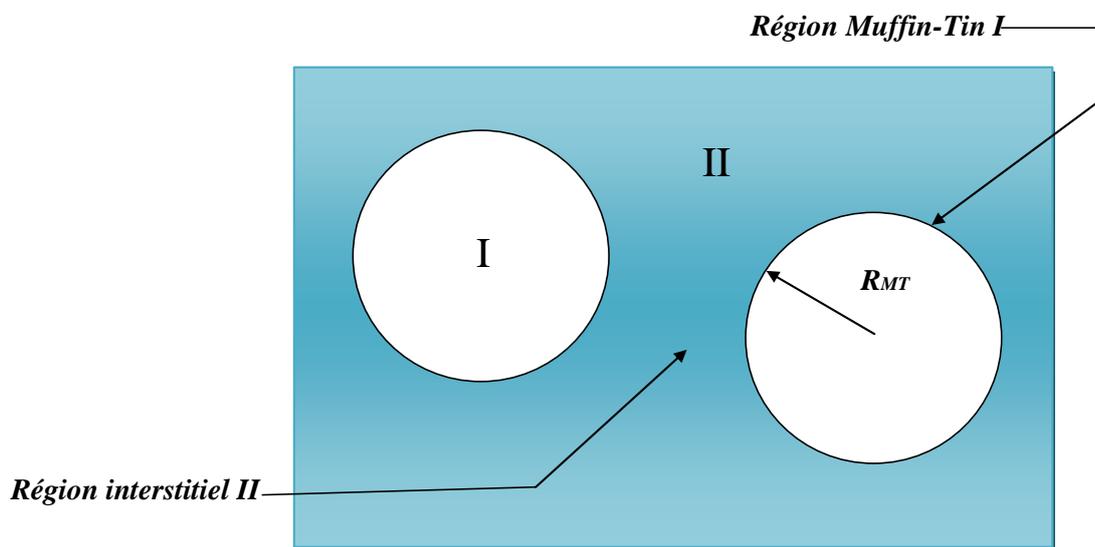


Figure II.1 Partition de la maille unitaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II) [11]

II.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de *Fermi*, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de *Pauli* et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde Ψ .
2. La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $1/|r-r'|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.
3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de « self-interaction », qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de *Kohn-Sham* impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'ondes.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.7.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$:

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

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.16})$$

Avec $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de *Dirac* [2]

Les calculs *Monte-Carlo* quantiques de *Ceperley* et *Alder* [14] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par *Vosko, Wilk* et *Nusair* (VWN) [15] et par *Perdew* et *Zunger* [16] pour aboutir à une forme analytique de $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$.

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes *f* ou *d* étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de *Mott-Hubbard* ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

II.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [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 $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ 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) [19-20] et *Perdew, Burke* et *Ernzerhof* [21-22].

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.7.3. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin ρ^σ est différente de $\rho^{-\sigma}$ qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaires et minoritaires. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r})^\sigma, \rho(\vec{r})^{-\sigma}, \nabla\rho(\vec{r})^\sigma, \nabla\rho(\vec{r})^{-\sigma}] d\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

II.7.4. Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U , terme d'*Hubbard*, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de *Mott Hubbard* tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série $3d$, de terres rares, ou d'actinides ont un effet métalliques en utilisant la méthode LDA.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l . Le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l . Ceci viole la deuxième règle de *Hund* associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de *Hubbard*, $\hat{H}_{Hubbard}$ [23-

24]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par *Dudarev et al.* [25], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{II.20})$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre de *Hubbard* moyenné sphériquement qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$, J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de *Stoner*. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de *Mott-Hubbard* contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de *Dudarev et al.* [24-25] est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m,\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m,\sigma}^2) \quad (\text{II.21})$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence ($U_{eff} = U - J$).

II.7.5. Approximation de Wu Cohen GGA-WC

Z. Wu et *R.E. Cohen* (WC) [27] ont proposé une nouvelle approximation (GGA) de la fonctionnelle d'énergie-échange, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie-corrélation [28]. Elle a apporté une amélioration significative par rapport (LDA) et PBE pour les paramètres de réseau et module de compressibilité de solides. L'approximation (WC) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation GGA. La (WC) est facile à mettre en œuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

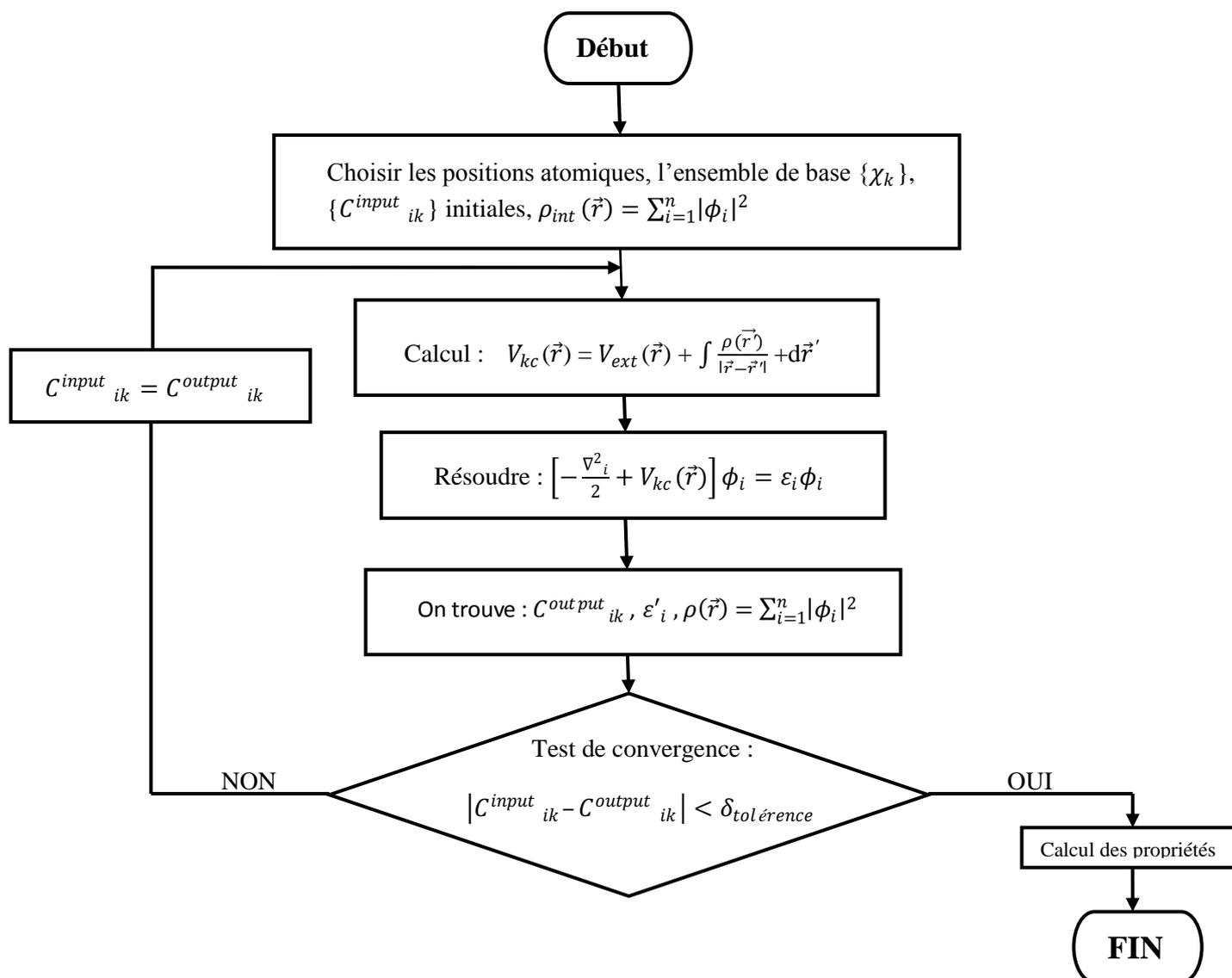


Figure II.2 Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham [26]

II.8. Code Wien2k

Dans cette étude, le programme WIEN2k utilisé a été développé par *Peter Blaha* et *Karlheinz Schwarz* de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990 [29] dont Les versions sont suivantes Wien93, Wien97 et Wien2k [30]. Le programme a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [31,32], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [33], les oxydes non ferromagnétiques [34] et même les molécules [35].

Le code WIEN2k est constitué de différents programmes indépendants, liés par le C-SHELL SCRIPT, illustrés dans le diagramme suivant [26] :

NN : Le programme Wien2k s'avère utile dans la détermination de la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle self consistent field par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle SCF est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

II.9. Conclusion

Les méthodes d'exploitation des données permettent d'atteindre des résultats avec le degré de précision voulu. En effet, la diversité des méthodes est tellement importante pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné et pour choisir efficacement la méthode la plus adoptée à ce type de problème.

Références

- [1] D.R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928), 89, 111, 426.
- [2] P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, *Proc. Roy. Soc (Londres)* 123 (1929), 714-733.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Ann. Phys.* 87 (1927), 457-484.
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, (1928) 89.
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [6] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, (1930) 376.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* 136 (1964), B864-B871.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* 140 (1965), A1133-A1138.
- [9] G. Kresse D. Joubert, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 59 (1999), 3, 1758-1775.
- [10] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64 (2001), 19, 1951341-1951349.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2001).
- [12] A. Aouina, « Rôle du rayonnement dans l’élaboration et l’étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS », Université Constantine.
- [13] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [14] D.M. Ceperly, B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), 566-569.
- [15] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *Can. J. Phy.*, 58 (1980), 1200-1211.
- [16] J.P. Perdew, A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B* 23 (1981), 5048-5079.
- [17] J.P. Perdew, P. John, « Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole », *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 1665–1668.
- [18] J.P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward”, *Physica B* 172 (1991), 1-6.
- [19] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh, C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized

- gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B* 46 (1992), 6671-6687.
- [20] 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: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978-4978.
- [21] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. “Erratum: Generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1397.
- [23] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, “Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I”, *Phys. Rev. B.* 44 (3) (1991), 943-954.
- [24] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, “Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images”, *Phys. Rev. B* 56 (1997), 4900-4908.
- [25] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study”, *Phys. Rev. B* (57) (1998), 1505-1509.
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2016)
- [27] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, (2006) 235116.
- [28] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).
- [30] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003).
- [31] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [32] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [33] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [34] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [35] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [36] B.N.Brahmi, « *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc* », département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2013).

Chapitre III : Résultats Et Discussion

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous traiterons des alliages Full-Heusler de type Rh_2NdIn , Rh_2SmIn ou on va étudier les propriétés électroniques, magnétiques et structurales de ces alliages.

La contribution des métaux de transition et des éléments du groupe III, IV ou V représentés par X , Y , Z , selon le tableau périodique, a un intérêt considérable pour la formule générale des alliages Heusler ou Full Heusler (voir chapitre I). 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) En effet, les variations de ces constituants ont un impact important sur les propriétés physiques de ces alliages, et les informations de ces propriétés recueillies pourront servir à l'élaboration de données fondamentales basées sur les calculs de l'Ab Initio [1] afin de gérer au mieux l'incorporation de ces matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés.

Dans notre étude les atomes Rh occupent les sites (A, C). Le site B correspond aux métaux de transition (Nd , Sm), et l'atome In occupe le site D.

III.1. Propriétés structurales

Nous avons utilisé dans ce travail la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total (FP-LAPW). La méthode est implémentée dans le code Wien2k [2]. Nous avons utilisé des méthodes d'approximation tels que l'Approximation de la Densité Local (LDA) [3], l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) [4] par Wu et Cohen GGA-WC. Le code permet ainsi de calculer les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques. Son algorithme est basé sur la méthode de la DFT.

Nous avons traité les états Rh [Kr] $4d^8 5s^1$, Nd [Xe] $4f^4 5s^2$, Sm [Xe] $4f^6 6s^2$ et In [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$. Les calculs sont performés par le paramètre de convergence $R_{MT} k_{max}=9$ qui correspond à l'énergie de stabilité. D'autres valeurs de paramètres sont $G_{max} = 14$ (le maximum des ondes planes utilisées). $R_{MT}(Rh) = 2.26$ a.u., $R_{MT}(Nd) = 2.38$ a.u., $R_{MT}(Sm) = 2.38$ a.u et $R_{MT}(In)=2.32$ a.u. Chaque valeur d'énergie est calculée par un cycle self consistant où la convergence est considérée comme atteinte lorsque l'énergie totale ne varie plus avec un critère de convergence de 10^{-6} Ry. L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à -6 Ry.

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir de la variation du volume par l'optimisation de l'équation d'état de *Murnaghan* [5] définie par l'équation (III.1) afin d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression.

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

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

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe E par la relation (III.2) suivante :

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

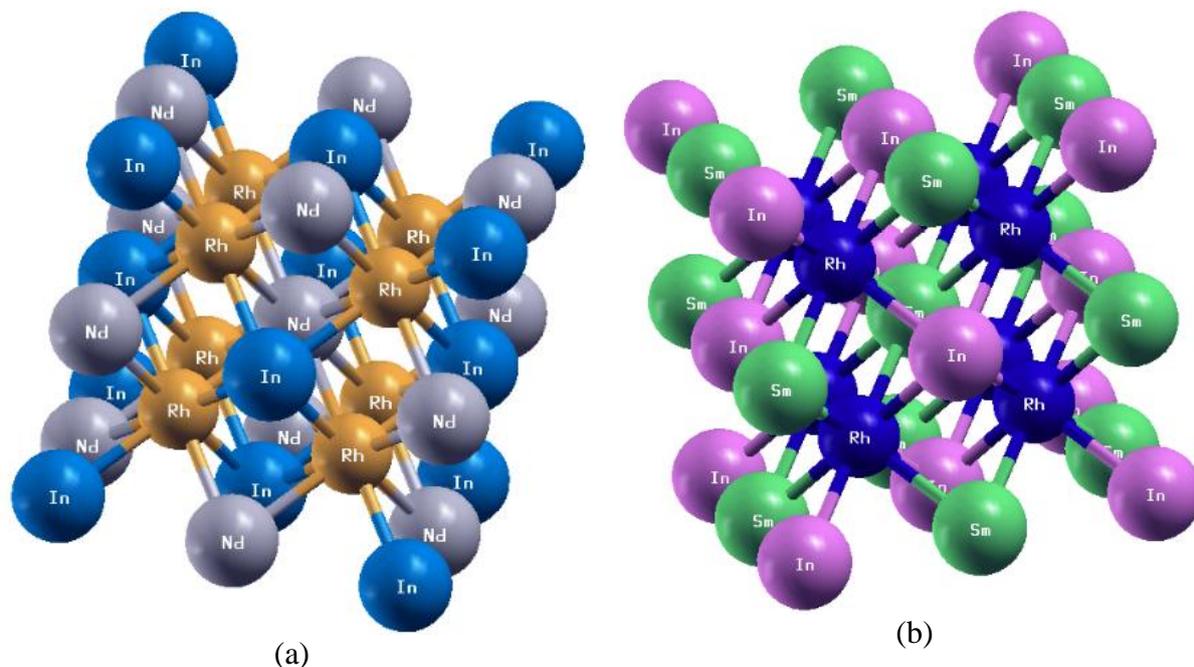


Figure III.1 Illustration schématique obtenue par la visualisation *xcrysden* implémentée dans le code *Wien2k* pour (a) Rh_2NdIn (b) Rh_2SmIn

Tableau III.1 Coordonnées atomiques pour les composés Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$) dans la structure $L2_1$

	4a(0,0,0)	4b(1/2,1/2,1/2)	8c(1/4,1/4,1/)
Rh_2NdIn	In	Nd	Rh
Rh_2SmIn	In	Sm	Rh

Les valeurs des paramètres de maille (a_0), le module de compression (B) et la dérivée de la pression (B') et l'énergie totale des états (PM) et (FM) sont regroupés dans le tableau III.2.

Les figures III.2 (a) et (b) présentent la variation de l'énergie totale pour les deux configurations ferro-paramagnétique avec les deux approximations LDA [3] et GGA-WC [4] en fonction du volume ajusté à l'équation d'état de *Murnaghan* pour le Rh_2NdIn et le Rh_2SmIn respectivement.

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

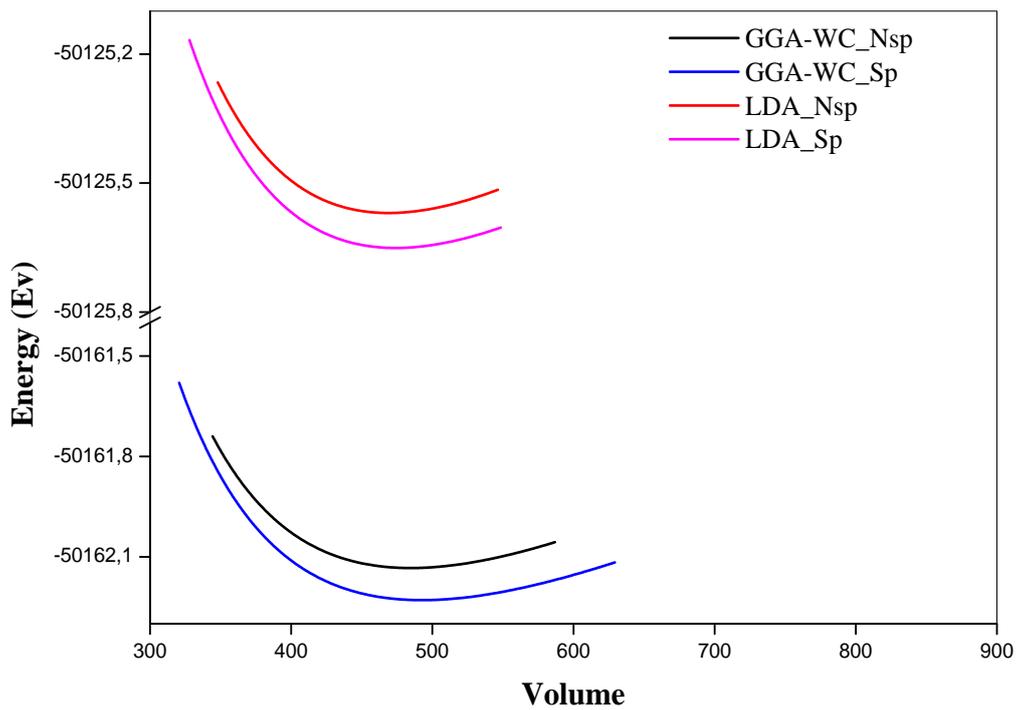
Tableau III.2 paramètre de maille a_0 , module de compression B , la dérivée de la pression B' , l'énergie totale E et la différence d'énergie entre les deux états en électron volt (eV)

Composé	Approximations	ΔE (eV)	États	$a_0(\text{Å}^\circ)$	B	B'	E
Rh ₂ NdIn	LDA	0.0812	FM	6.5490	149.2779	4.7987	-50125.650496
			PM	6.5250	159.7931	4.7418	-50125.569279
	GGA	0.0962	FM	6.6317	134.6628	4.5480	-50162.229662
			PM	6.5964	147.4459	4.4706	-50162.133429
Rh ₂ SmIn	LDA	0.2867	FM	6.5389	148.4210	4.4324	-51734.374811
			PM	6.4861	159.4623	4.5343	-51734.088106
	GGA	0.2954	FM	6.6198	133.9648	4.3586	-51771.547260
			PM	6.5597	147.9098	4.3589	-51771.251839

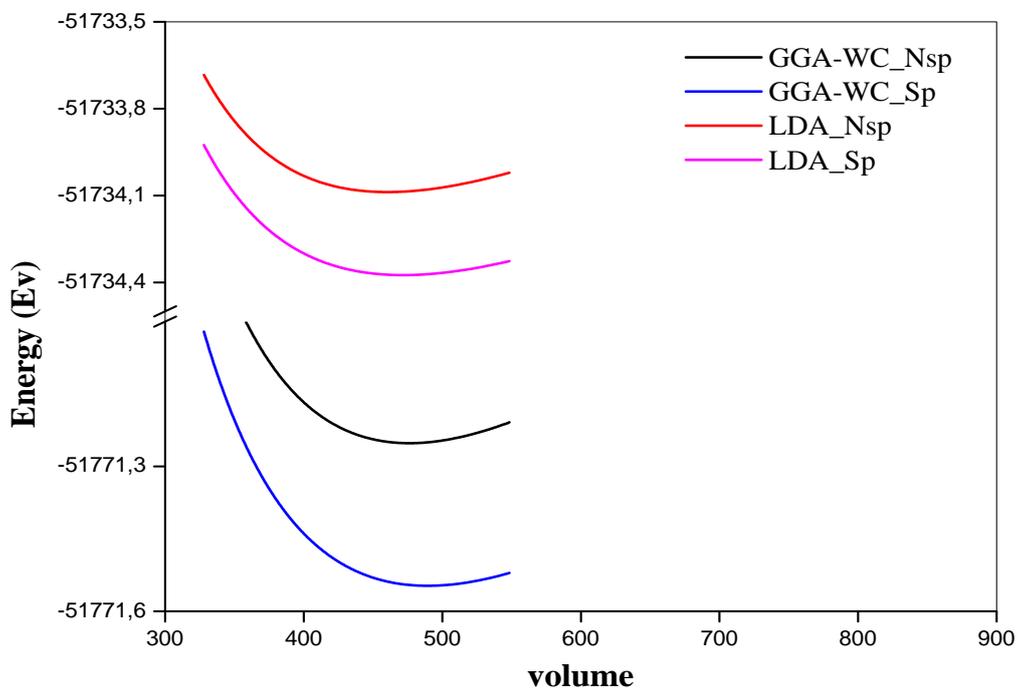
III.2. Moment Magnétique

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.

Le tableau III.3 résume les moments magnétiques totaux des composés étudiés, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque élément, d'où la figure III.3 illustre ces moments magnétiques avec le comportement de Slater-pauling.



(a)



(b)

Figure III.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume ajusté à l'équation d'état Murnaghan, (a) pour Rh_2NdIn et (b) pour Rh_2SmIn .

Tableau III.3 Les moments magnétiques en termes de (μ_B) sont donnés où M_Y représente les atomes Nd et Sm et le moment magnétique total de la cellule unitaire est donné par M_{Tot} . M_{Inst} représente les moments magnétiques interstitiels pour Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$).

	Approximations	M_{Inst}	M_{Rh}	M_Y	M_{In}	M_{Tot}
Rh_2NdIn	LDA	0.21648	-0.10260	3.03154	0.00057	3.04338
	GGA	0.20065	-0.10860	3.11599	-0.00229	3.09716
Rh_2SmIn	LDA	0.19977	-0.14878	5.31596	-0.00694	5.21123
	GGA	0.12896	-0.12709	5.29379	-0.01178	5.15677

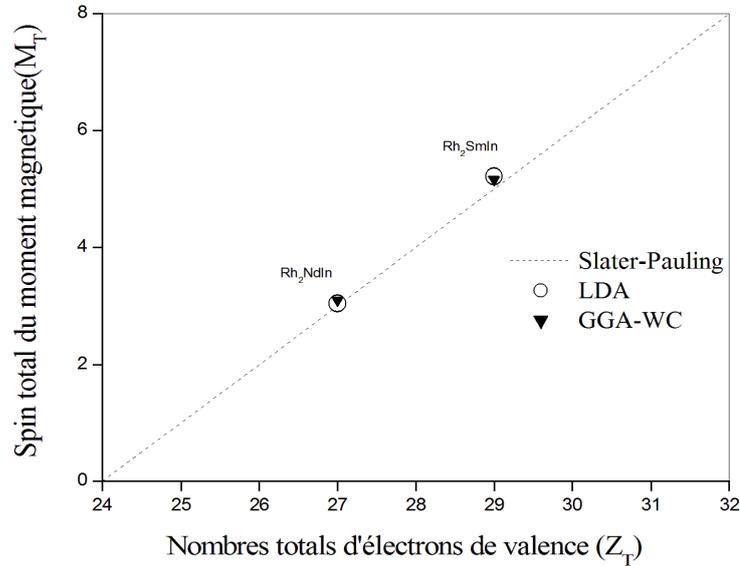


Figure III.3 Moments magnétiques totaux calculés pour les alliages Full-Heusler Rh_2NdIn et Rh_2SmIn . La ligne pointillée représente le comportement de Slater-Pauling. Avec des cercles vides, nous présentons les composés qui s'écartent du SP avec l'approximation LDA et avec le triangle inverse l'approximation GGA-WC.

III.3. Energie de formation

Nous avons proposé d'examiner l'énergie de formation pour indiquer la stabilité relative d'un système complexe tel que les alliages full-Heusler à base de terres rares Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$). Elle est définie comme suit:

$$E_{form}(Rh_2YIn) = E_{tot}(Rh_2YIn) - [2E_{tot}(Rh) + E_{tot}(Y) + E_{tot}(In)] \quad (III.3)$$

Où $E_{tot}(Rh, Y)$ et $E_{tot}(In)$ sont les énergies totales des métaux.

Pour tous les composés, l'énergie de formation calculée a des valeurs négatives (-1,28745365 pour Rh_2NdIn et -1,23130523 pour Rh_2SmIn) qui indiquent leur stabilité thermodynamique dans les cristaux.

III.4. Propriétés Electroniques

Ces propriétés s'avèrent importantes dans l'information sur la conductivité électronique et thermique, permettant aussi d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui existe entre les différents éléments de ce matériau, ces propriétés englobent les structures de bande, les densités de charge et les densités d'états.

Dans notre travail, on a traité ces propriétés électroniques en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-WC [4] où on a simulé les densités d'état électronique des atomes totales et partielles, les plus influentes sont illustrées sur la figure III.5 et le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies et les structures de band des deux alliages étudiés.

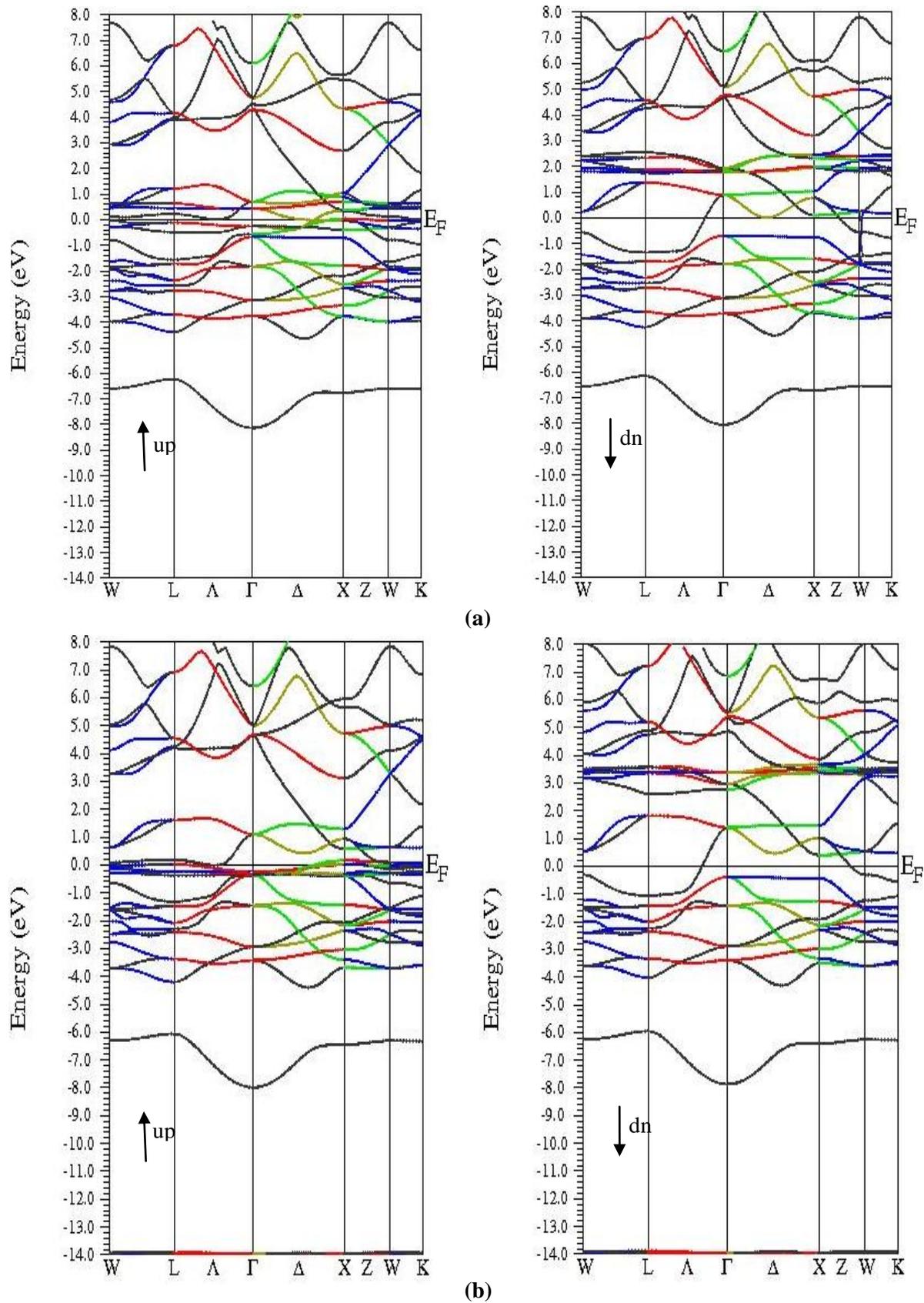
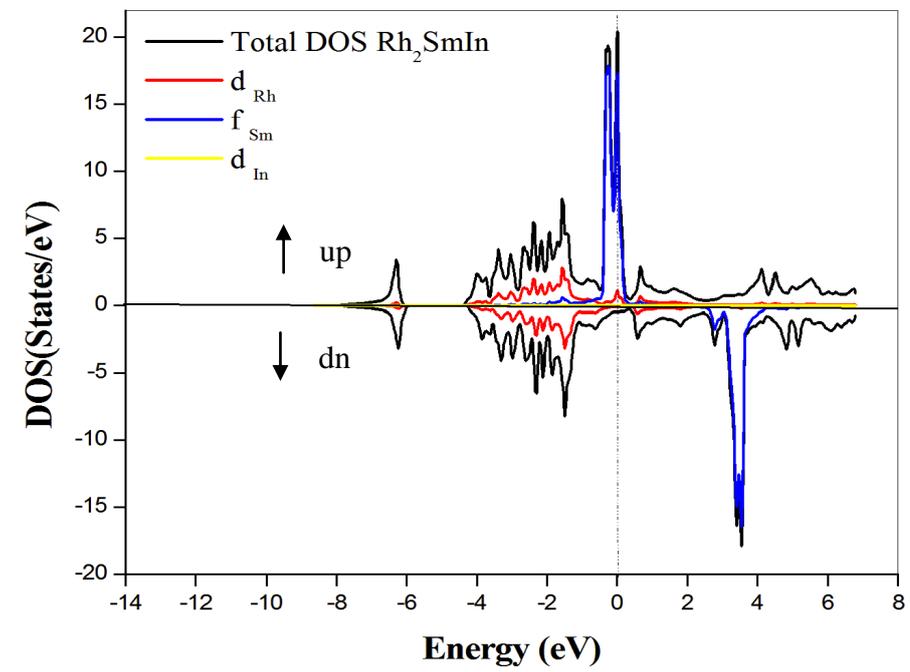
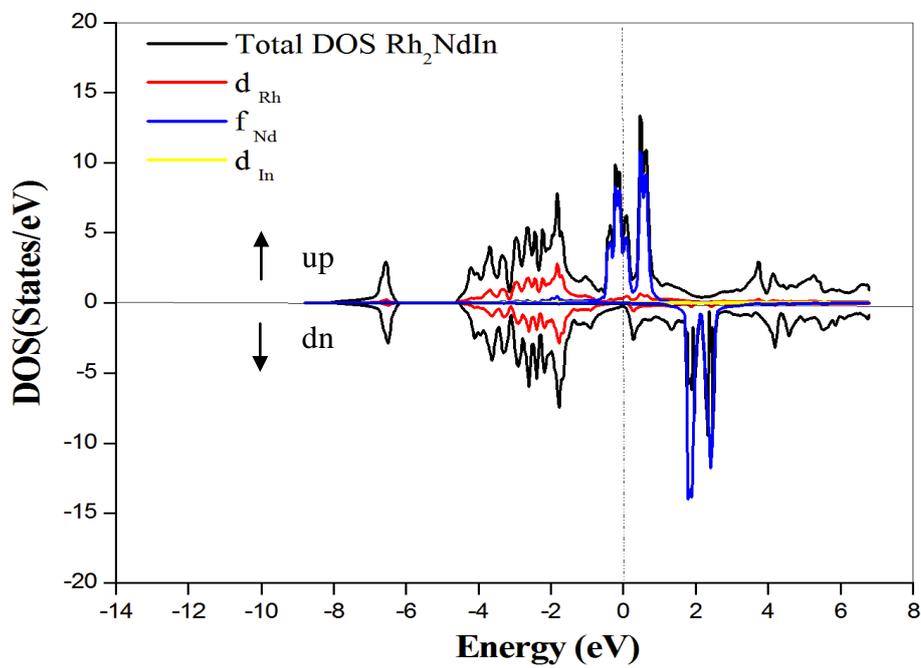


Figure III.4 Structures de bandes électroniques pour : a) Rh_2NdIn b) Rh_2SmIn



(a)



(b)

Figure III.5 Densités d'états totales et partielles pour (a) Rh_2SmIn et (b) Rh_2NdIn

III.5. Interprétation des résultats

Dans cette étude nous avons fixé comme objectif de prédire le paramètre de maille expérimental des deux alliages Full-Heusler Rh_2NdIn et Rh_2SmIn à partir des deux approximations LDA et GGA-WC car la première sur estime et la seconde sous estime d'où nous avons fixé un intervalle de [6.5490 à 6.6317] pour Rh_2NdIn et [6.5389 à 6.6198] pour le Rh_2SmIn , aussi on remarque que l'état ferromagnétique est le plus stable dans les deux alliages ce qui confirme les études expérimentales et théoriques déjà étudiées pour d'autres matériaux Full-Heusler.

Comme nous pouvons le voir dans le tableau III.3 et la figure III.3, la ligne en pointillés représente la courbe de Slater-Pauling, 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, un petit changement du paramètre de maille peut restaurer la semi-métallicité et peut nous donner un moment magnétique entier. Concernant les propriétés magnétiques, le moment magnétique de spin était d'environ $3,04 \mu_B$ pour Nd et de $5,21 \mu_B$ pour Sm .

Nous avons proposé d'examiner l'énergie de formation pour indiquer la stabilité relative des deux alliages Full-Heusler à base de terres rares Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$). Pour les deux composés, l'énergie de formation calculée a des valeurs négatives ($-1,28745365$ pour Rh_2NdIn et $-1,23130523$ pour Rh_2SmIn) qui indiquent leur stabilité thermodynamique dans les cristaux.

Afin de voir le comportement électronique nous avons étudié les propriétés électroniques des deux alliages à l'état ferromagnétique en appliquant l'approximation GGA-WC à partir de figure III.5 on remarque que les deux matériaux ont un caractère magnétique bien défini grâce à l'antisymétrie des états de spin majoritaires et minoritaires.

Toutefois, on note une différence majeure entre les densités d'états électroniques des deux matériaux. Dans le cas du Rh_2SmIn , un pic est présent dans les états de spin *up* au niveau de Fermi exactement au dessus du pseudo gap des états de spin *down*. Ce qui confère au matériau une polarisation très importante au niveau de Fermi.

Pour le Rh_2NdIn , au niveau de Fermi, en même temps que le pseudo gap énergétique des états de spin *down*, les états de spin *up* présentent un dédoublement bien visible du pic (voir figure I.9), ce qui est confirmé par les structures de bande illustrées dans la figure III.4 On remarque

aussi une translation au niveau de Fermi dûe à l'influence des atomes de terres rares ($Y=Nd, Sm$) sur le comportement de l'alliage Full-Heusler.

Enfin, nous concluons que les alliages Full-Heusler Rh_2YIn (Nd, Sm) à base de terres rares ont un comportement semi-métallique vu la structure de densité d'état qui illustre une polarisation pour l'orientation *up* dont un métal et un pseudo gap au niveau de l'orientation *down* qui définit un semi conducteur.

Références

- [1] B.N.Brahmi, « *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc* », département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2013).
- [2] Becke, Axel D. A new mixing of Hartree–Fock and local density functional theories. The Journal of chemical physics, 1993, vol. 98, no 2, p. 1372-1377.LDA
- [3] Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.GGA
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen,D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K “An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties.Karlheinz Schwarz, University of Technology, Vienna/Austria (2009).Wien2k
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Notre préoccupation essentielle est d'apprécier les propriétés structurales, magnétiques et électroniques par une étude théorique d'une classe d'alliages appelés les alliages Heusler et la mise au point de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), appliquée dans le code Wien2k, en adoptant l'Approximation de la Densité Local (LDA) et l'approximation du gradient généralisé formulée par Wu-Cohen (GGA-WC(2006)).

Nous avons mené notre étude auprès des alliages Full-Heusler Rh_2YIn à base d'éléments de terres rares. Ainsi, nous avons focalisé notre attention sur la variation du paramètre de maille (a_0) afin de prédire l'intervalle de la valeur expérimentale en démontrant que ce composé à $T=0^\circ K$, avec et sans spin polarisé, révèle une variation dans les propriétés structurales et nous avons observé que l'aimantation est renforcée par l'inclusion d'éléments de terres rares. A noter que tous les composés sont énergétiquement stables (vu l'existence de l'énergie de formation).

Nous concluons que les alliages Full-Heusler Rh_2YIn (Nd , Sm) à base de terres rares ont un comportement semi-métallique vu la structure de densité d'état qui illustre une polarisation pour l'orientation *up* (métal) et un pseudo gap au niveau de l'orientation *down* (semi conducteur).

Ce qui est du calcul des propriétés électroniques, nous avons remarqué qu'il y a un seul pic au niveau de Fermi pour le Rh_2SmIn ceci explique que cet alliage est un ferromagnétique semi-métallique. Par contre pour le Rh_2NdIn , on remarque qu'il y a un dédoublement de pic au

niveau de Fermi ce qui explique que notre alliage est un ferrimagnétique semi-métallique (voir figure I.9)

Enfin, concernant les propriétés magnétiques, le moment magnétique de spin était d'environ $3,04 \mu_B$ pour *Nd* et de $5,21 \mu_B$ pour *Sm*.

L'étude de ces alliages Heusler à base de terre rare suscite actuellement plus d'intérêt dans la création des aimants permanents et dans la fabrication des machines à refroidissement magnétique.

Nous proposons à cet égard, ces démarches dans les perspectives de ce travail et préconisons à cet effet :

- Des améliorations au niveau des approximations sur une période plus étalée.
- Calculer autres propriétés physiques comme les propriétés élastiques pour voir leurs paramètres de courbure.
- Etudier l'effet magnétocalorique (EMC) de ces matériaux puisqu'elles contribuent efficacement dans le domaine de la réfrigération magnétique par leurs moments magnétiques proches de celui de *Gd* qui est de l'ordre de $7 \mu_B$.
- Faire des études similaires pour d'autres composés à base de terres rares.

Résumé

En physique des matériaux, le changement de l'orientation de spin est un moyen d'inverser l'aimantation d'une couche dans une jonction tunnel magnétique. Le courant nécessaire à ce phénomène dépend des matériaux et le contrôle de ces derniers est un enjeu majeur dans le secteur industriel. Des approches physiques privilégient l'utilisation des matériaux ayant une forte polarisation en spin. Ces matériaux sont appelés semi-métaux ferromagnétiques. Du fait de l'existence d'un pseudo-gap de spin chez les spins minoritaires au niveau de Fermi, ces composés possèdent une forte polarisation de spin.

Notre étude se consacre aux alliages Heusler à base de terres rares de type Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$) afin de déterminer leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Nous avons utilisé dans ce travail, la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total (FP-LAPW), appliquée dans le code Wien2k, en adoptant l'Approximation de la Densité Local LDA et l'approximation du gradient généralisé formulée par Wu-Cohen GGA-WC(2006). L'algorithme du code est basé sur la méthode de la DFT. Nos résultats révèlent un comportement semi-métallique pour les alliages Full-Heusler Rh_2YIn (Nd, Sm) à base de terres rares. En effet, la structure de la densité d'état illustre une polarisation pour l'orientation *up* (caractère métallique) et un pseudo gap au niveau de l'orientation *down*.

Mots clés : Semi-métaux ferromagnétiques, Les alliages Full-Heusler, Terres rares, DFT, Rh_2YIn , Wien2k.

Abstract

In material physics, the change of the spin orientation is a way of reversing the magnetization of a layer in a magnetic tunnel junction. The current required for this phenomenon depends on the materials and the control of these is a major issue in the industrial sector. Physical approaches favor the use of materials with high spin polarization. These materials are called Half-metals ferromagnetic. Due to the existence of a pseudo-spin gap in minority spin at Fermi level, these compounds have a strong spin polarization.

Our study focuses on rare earth Heusler alloys of the Rh_2YIn type ($Y = Nd, Sm$) to determine their structural, electronic and magnetic properties. In this work, we have used the full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method, applied in the Wien2k code, by adopting the Local Density Approximation LDA and the generalized gradient approximation formulated by Wu-Cohen GGA-WC (2006). The code algorithm is based on the DFT method. Our results reveal a semi-metallic behavior for rare earth based Full-Heusler Rh_2YIn ($Y=Nd, Sm$) alloys. Indeed, the structure of the state density illustrates a polarization for the up orientation (metal character) and a pseudo gap at the down orientation.

Keywords: Half-metals ferromagnetic, Full-Heusler alloys, rare earth, DFT, Rh_2YIn , Wien2k.

ملخص

في فيزياء المادة ، تغيير اتجاه السبين هو طريقة لعكس مغنطة الطبقة في مفرق نفق مغناطيسي ا لتيار المطلوب لهذه الظاهرة يعتمد على المواد والتحكم فيها هي قضية رئيسية في القطاع الصناعي. المقاربة الفيزيائية تفضل استخدام المواد ذات الاستقطاب عالية السبين. هذه المواد تسمى اشبله معادن حديدية المغنطة. نظراً لوجود شبه فجوة في السبينات الأقلية عند مستوى فيرمي، هذه المركبات لها قوي استقطاب للسبين.

تركز دراستنا على سبائك هوسلر بناء على العناصر الارضية النادرة نوع Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$) لتحديد خصائصها الهيكلية و الالكترونية والمغناطيسية. في هذا العمل استخدمنا طريقة الموجة الخطية المحتملة -المحتملة بالكامل لمجموع (FP-LAPW) المطبقة في كود wien2k باعتماد تقريب الكثافة المحلية LDA و تقريب التدرج العام الذي أدلى به WU. Cohen (2006) GGA-WC. تعتمد خوارزمية كود على أسلوب DFT. تكشف نتائجنا شبه معدن لسبائك Rh_2YIn ($Y = Nd, Sm$) بناء على العناصر الارضية النادرة ، يوضح هيكل كثافة المستويات الاستقطاب للتوجه الأعلى و شبه الفجوة عند الاتجاه لأسفل.

الكلمات المفتاحية : اشبله معادن حديدية المغنطة , سبائك هوسلر , العناصر الارضية النادرة , DFT, Rh_2YIn , Wien2k.