

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي الأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم
Faculté des Sciences
قسم: علوم المادة
Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : *Physique des Matériaux*
Option : *Physique des Matériaux*

Présenté par
Mlle.CHATI Fatima

THEME

**Calcul ab-initio des propriétés physique de quelques alliages
Full- Heusler(Fe₂ ScIn et Fe₂ MnIn)**

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr. MAABED Said	MAA	Président
Mr. LAGOUN Brahim	MCB	Examineur
Mr .KHENCHOUL Salah	MAA	Encadreur

Promotion 2015/2016

Remerciement

Ce travail à été effectué au sein du département science de matière (SM), Université Amar Teldji, Laghouat. Je tiens à remercier **Dr.ARRAR Rabie** chef département science de matière (SM), pour m'avoir accueillie au sein de son département.

J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon encadreur **Mr. KHENCHOUL Salah** de ma voire dirigé et encadré durant mon travail et que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. sa disponibilités permanentes, son et cas compétences m'ont été d'un grand secours et soutien.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à, **Mr.GUIBADJ Abdenacer** à l'Université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire et Je tiens aussi à remercier **Dr. LAGOUN Brahim** Examineur de ce mémoire.

Mes plus sincères remerciements vont également 'à tous mes enseignants du Département du science de matière (SM),qui ont fortement enrichit ma formation.



DÉDICACE

Je remercie mon dieu ALLAH qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire.

À mon Père Mazari et ma Mère Achoura, à qui je dois tout et qui m'ont soutenu jusqu'au bout.

À mes Frères Hissel et Mohemmed et Saïd et mon Sœur Haimaa, à qui je souhaite beaucoup de réussite dans leurs vies.

À mes Sœurs : Asmaa ; Bothaina ; Badra ; Fatihâ ; Fatna ; Ghazala ; Khadidja ;

maria ; Naïma ; Nassira ; Omelkheir ; Sara ; Lineb

À toute ma grande famille

À tous mes neveux et nièces sans oublier mes beaux frères.

À tous mes amis qui ont une place spéciale dans ma vie et à qui je souhaite beaucoup de bonheur et de réussite.

À tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail.

*Je dédie ce travail
fatima*

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
Références.....	3
CHAPITRE I : méthodes de calcul	
I. La méthode DFT.....	4
I.1. Historique de la DFT.....	4
I.1.2.Equation de Schrödinger.....	5
I.1.3L'approximation de Born-Oppenheimer.....	6
I.1.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	7
I.1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	8
I.1.6 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	9
I.1.6.1Théorème 1.....	9
I.1.6.2Théorème 2.....	9
I.1.7 Les équations de Kohn-Sham.....	10
I.1.8 Fonctionnelles utilisées.....	11
I.1.8.1 La méthode APW.....	11
I.8.1.1 La méthode FP-LAPW.....	13
I.1.8.2 L'approximation de la densité locale (LDA).....	14
I.1.8.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	15
I.1.8.4 Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U).....	16
I.1.9 Wien2k.....	17
Références.....	19
CHAPITRE II :Généralités sur les alliages Heusler	
II.1 Introduction.....	24
II.1.1 L'électronique de spin.....	24
II.1.1.2 La magnéto-résistance géante (GMR).....	24
II.1.1.3 La magnéto-résistance tunnel (TMR).....	25
II.1.1.4 Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).....	28
II.1.2 Alliage Full-Heusler.....	29
II.1.2.1 Structure cristalline	29
II.1.2.2 Alliages semi-Heusler	30
Références	32

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	33
III.2 Détails de calcul et discussions.....	33
III.2.1 l'étude de convergence.....	33
III.2.2 optimisation de structure.....	38
III.2.3.1 moments magnétiques et propriétés électroniques.....	41
III.2.3.2 Les propriétés élastiques à une pression nulle.....	48
Références.....	53
Conclusion générale.....	55

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
Références.....	3
CHAPITRE I : méthodes de calcul	
I. La méthode DFT.....	4
I.1. Historique de la DFT.....	4
I.1.2.Equation de Schrödinger.....	5
I.1.3L'approximation de Born-Oppenheimer.....	6
I.1.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	7
I.1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	8
I.1.6 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	9
I.1.6.1Théorème 1.....	9
I.1.6.2Théorème 2.....	9
I.1.7 Les équations de Kohn-Sham.....	10
I.1.8 Fonctionnelles utilisées.....	11
I.1.8.1 La méthode APW.....	11
I.8.1.1 La méthode FP-LAPW.....	13
I.1.8.2 L'approximation de la densité locale (LDA).....	14
I.1.8.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	15
I.1.8.4 Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U).....	16
I.1.9 Wien2k.....	17
Références.....	19
CHAPITRE II :Généralités sur les alliages Heusler	
II.1 Introduction.....	24
II.1.1 L'électronique de spin.....	24
II.1.1.2 La magnéto-résistance géante (GMR).....	24
II.1.1.3 La magnéto-résistance tunnel (TMR).....	25
II.1.1.4 Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).....	28
II.1.2 Alliage Full-Heusler.....	29
II.1.2.1 Structure cristalline	29
II.1.2.2 Alliages semi-Heusler	30
Références	32

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	33
III.2 Détails de calcul et discussions.....	33
III.2.1 l'étude de convergence.....	33
III.2.2 optimisation de structure.....	38
III.2.3.1 moments magnétiques et propriétés électroniques.....	41
III.2.3.2 Les propriétés élastiques à une pression nulle.....	48
Références.....	53
Conclusion générale.....	55

Liste du figure

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.....	12
Figure I.2	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.....	14
Figure II.1	Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante.(a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.....	25
Figure II.2	Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension V.....	27
Figure II.3	architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [11].....	28
Figure II.4	présentation schématique de la structure $L2_1$ pour les alliages Full Heusler.....	29
Figure III.1	L'étude de convergence du matériau Fe_2MnIn	35
Figure III.2	l'étude de convergence du matériau Fe_2ScIn	37
Figure III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés Fe_2MnIn et Fe_2ScIn l'approximation LDA.....	39
Figure III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés Fe_2MnIn et Fe_2ScIn l'approximation GGA.....	40
Figure III.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés Fe_2MnIn et Fe_2ScIn par l'approximation LDA+U.....	40
Figure III.6	structure des bandes (up et down) de composé Fe_2ScIn par l'approximation GGA.....	42
Figure III.7	Figure III.7: structure des bandes (up et down) de composé Fe_2ScIn par l'approximation LDA+U.....	42
Figure III.8	structure des bandes (up et down) de composé Fe_2MnIn par l'approximation GGA.....	43
Figure III.9	structure des bandes Fe_2MnIn par l'approximation LDA+U...	43
Figure III.10	présenté comparaison du Densité Total (TDOS) de matériaux Fe_2MnIn par l'approximation LDA+U et GGA.....	44
Figure III.11	présenté comparaisons du Densité Total (TDOS) de matériaux Fe_2ScIn par l'approximation LDA+U et GGA.....	44

Liste du figure

Figure III.12	Densité d'états partiel (PDOS) (-d-Fe) par l'approximation LDA+U et GGA.....	45
Figure III.13	Densité d'états partiel (PDOS) (-d-Fe) par l'approximation LDA+U et GGA.....	45
Figure III.14	Densité d'états partiel (PDOS) (-d-Sc) par l'approximation LDA+U et GGA.....	46
Figure III.15	Densité d'états partiel (PDOS) (-d-Mn) par l'approximation LDA+U et GGA.....	46
Figure III.16	Densité Total (TDOS) de matériaux Fe_2ScIn par l'approximation LDA+U et GGA.....	47
Figure III.17	Densité Total (TDOS) de matériaux Fe_2MnIn par l'approximation LDA+U et GGA.....	47

Liste Des Tableaux

Le tableau II.1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.	30
Le tableau III.1	la variation de l'énergie totale en fonction du RKmax.....	34
Le tableau III.2	la variation de l'énergie totale en fonction de nombre de K point.....	35
Le tableau III.3	la variation de l'énergie totale en fonction de nombre Gmax	36
Le tableau III.4	la variation de l'énergie totale en fonction du RKmax.....	36
Le tableau III.5	la variation de l'énergie totale en fonction nombre de K point..	37
Le tableau III.6	la variation de l'énergie totale en fonction de nombre Gmax	38
Le tableau III.7	Les paramètres de maille optimisés en (Å).....	40
Le tableau III.8	regroupé les valeurs obtenues des moments magnétiques totaux calculés pour les deux composés.....	41
Le tableau III.9	Présente Les valeurs de l'élastique constantes (GPa)obtenues par calcul du l'approximation LDA + U.....	48
Le tableau III.10	les vitesses de propagation des ondes transversale et longitudinale (m/s).....	49
Le tableau III.11	présente les calculs du module de compressibilité B , le module de Young (E) (GPa,) le facteur d'anisotropie A_G , le rapport B/G_H , le coefficient de Poisson (σ), le module de cisaillement de Voigt G_V , le module de cisaillement de Reuss G_R , le module de cisaillement de Hill G_H (GPa)	51
Le tableau III.12	présente les calculs les vitesses de propagation des ondes transversale v_t et tongitudinale v_l , a vitesse moyenne du son v_m à température de Debye θ_D	52

Abréviations les plus couramment utilisées :

ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone)

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

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

LDA+U : l'approximation de densité de tournoiement (spin) avec le potentiel de coulomb.

GGA : Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)

PAW Pseudo-potentiel et onde augmentée (Projector augmented wave)

E_f : Niveau de Fermi (Fermi level)

VASP : Vienna ab initio Simulation Package

DOS : Densité d'états (Density of States)

PDOS : Densités d'états partiels.

RK_{max} : Rayon de moffintin.

Nkpt : Nombre de k point.

PW91 : Perdew-Wang 91.

Introduction générale :

Les sciences des matériaux constituent un domaine très actif dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme ...).

L'une des applications électroniques de spin [1] est l'utilisation des demi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « demi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les demi-métaux ferromagnétiques.

La recherche de nouveaux composés Full-Heusler [2] pour les applications dans la spintronique, Fe_2MnIn , Fe_2ScIn ces matériaux sont les alliages Heusler et plus précisément celle des alliages Full-Heusler ferromagnétiques. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques.

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est un formalisme alternatif de la première quantification utilisant les fonctions d'ondes. Elle est particulièrement intéressante pour le traitement des problèmes à N corps en matière condensée. Elle permet de simplifier ces derniers et de générer des procédures de résolution numérique puissantes. Ses applications sont innombrables comme par exemple: structure de bandes en physique du solide, propriétés magnétiques de certains alliages.

Ce mémoire comprend trois chapitres :

➤ **Le premier chapitre**, nous présentons les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette théorie est précise, mais pour la rendre utilisable, plusieurs approximations ont dû être introduites: l'approximation de la densité locale (LDA) qui est basée sur une description de la densité électronique à partir d'un gaz d'électrons libres ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui améliore l'étude des systèmes à forte variation de densité électronique. Nous

donnerons ensuite un bref exposé de la méthode utilisée dans ce travail, à savoir la méthode LAPW.

➤ **Le second chapitre** présente une introduction aux matériaux et la spintronique,

➤ **Le troisième chapitre** nous présentons les résultats de nos calculs obtenus par le code wien2k concernant les propriétés structurales, électroniques, propriétés magnétiques et élastiques des alliages Fe_2MnIn et Fe_2ScIn . Enfin, nous avons terminé ce travail par une conclusion générale, une perspective pour la suite de travaux.

Références :

[1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett 61,2472 (1988)

[2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.

I. La méthode DFT :

I.1. Historique de la DFT :

Les méthodes numériques employées dans ce travail sont issues principalement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous l'appellation de Premiers Principes (First Principles en anglais) de la physique, d'où le nom *Abinitio* donné au calcul reposant sur ces principes.

L'une des premières méthodes de calcul de structure électronique a été dérivée à la fin des années 30 par Hartree et Fock. D'abord Hartree considéra les électrons indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et au noyau [1], puis Fock introduisit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater [2].

Sans rentrer dans le détail de la méthode d'Hartree-Fock notons que cette méthode peut être affinée en écrivant la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater (méthode appelée configuration d'interaction). Le système devient alors rapidement très lourd à calculer [3].

L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [4,5] et Fermi en 1927 [6,7], puis améliorée par Dirac [8] en 1930, fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Cependant en 1964 Hohenberg et Kohn [9] ont tout d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs Noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique. Puis en 1965 Kohn et Sham [10] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité.

I.1.2. Equation de Schrödinger :

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux [11].

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de Ces particules à l'origine de leurs propriétés.

Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [12] :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$H\psi(\{r_i\}, \{R_I\}, t) = \frac{i\hbar\partial}{\partial t}\psi(\{r_i\}, \{R_I\}, t) \quad (\text{I.2})$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps a l'état stationnaire :

$$H\psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = E\psi(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (\text{I.3})$$

Généralement, l'Hamiltonien H est donné par [13] :

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(r, R) \quad (\text{I.4})$$

T_e, T_N : Les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

V_{ee}, V_{NN} : sont les opérateurs d'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux .

V_{Ne} : est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons.

$$T_e(r) = \frac{-\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad (\text{I.5})$$

$$T_N(R) = \frac{-\hbar}{2M} \sum_i^A \nabla_i^2 \quad (\text{I.6})$$

$$V_{ee}(r) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I.7})$$

$$V_{NN} = \sum_{i < j} \frac{z_i z_j e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I.8})$$

Malheureusement, en raison du degré élevé de complexité il est impossible de résoudre cette équation sans appliquer quelques approximations [14].

I.1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer :

La première approximation faite pour résoudre l'équation (I.1) est l'approximation adiabatique faite en 1926 par Born et Oppenheimer [8].

Généralement, l'Hamiltonien H est donné par (I.4) :

T_N : peut être négligée

V_{NN} : Est constant

Cette approximation repose sur le fait que la masse des électrons est nettement inférieure à celle des noyaux, tandis que leur vitesse de déplacement est nettement supérieure à celle des noyaux. Ainsi, les termes liés à l'énergie cinétique des noyaux et aux interactions noyaux-noyaux peuvent être négligés [15].

Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$H_e = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{Ne}(r, R) \quad (\text{I.9})$$

$$H_N = T_N(R) + V_{NN}(R) \approx V_{NN}(R) \quad (\text{I.10})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer constitue une première simplification qui permet de voir le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statiques [16].

I.1.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock :

Une seconde approximation vient compléter celle de Born-Oppenheimer proposée par Hartree.

la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que :

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_n(r_n) \quad (\text{I.11})$$

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [14] a montré que la fonction d'onde de Hartree (I.12) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde $\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ par un déterminant de Slater [17].

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) \cdots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \vdots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.12})$$

L'approximation de base de la théorie de Hartree-Fock est d'approcher la fonction d'onde à N électrons $\psi_{\vec{r}}(\vec{r})$ par le produit antisymétrique de fonctions d'onde à un électron $\psi_{\vec{r}}(\vec{r})$ et de déterminer ces dernières via un processus variationnel appliqué à la valeur attendue de l'Hamiltonien [18] Ces fonctions mono-électroniques satisfont à l'équation :

$$\left[\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \sum_j \int \frac{e^2 |\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} dr' \right] \psi_i - \sum_{j \delta_{s_i}, \delta_{s_j}} \int \frac{\psi_j^*(r') \psi_i(r)}{|r-r'|} dr' \psi_j(r) = E_i \psi_i \quad (I.13)$$

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{me}}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\hat{V}_{NN}} \right] \psi_i(r) \psi_j(r) \quad (I.14)$$

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétrique par rapport à l'échange [19].

Hartree et Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [13].

I.1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

L'expression de l'Hamiltonien du système quantique obtenue après la première approximation de Born-Oppenheimer est déjà plus simple que l'expression initiale, mais ne permet pas encore la résolution analytique de l'équation de Schrödinger.

Plusieurs méthodes ont été mises au point dans l'optique de simplifier encore l'expression de l'Hamiltonien électronique. Parmi celles-ci, la méthode de Hartree-Fock (HF) fait figure de modèle historique et est très efficace dans le cas d'atomes ou de molécules- d'où son utilisation massive – mais se montre moins précise pour la description de solides cristallins.

L'avènement d'une nouvelle approche, visant à exprimer l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité électronique totale – et non plus à partir de fonctions d'onde des électrons – a permis de pallier aux limites de la HF. Bien que Thomas et Fermi énoncèrent cette idée dès les années 1930 , il fallut attendre 1964

pour qu'un cadre théorique exact appelé théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) soit développé par Hohenberg et Kohn[20].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donné pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Beaucoup de livres sont consacré à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn [21].

I.1.6 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

I.1.6.1 Théorème 1 :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme [22]:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{I.15})$$

Où

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{e-e} \quad (\text{I.16})$$

$F[(\rho)]$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{e-e} l'énergie d'interaction électron-électron.

I.1.6.2 Théorème 2 :

L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique $E[(\rho)]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental (principe variationnel).

Les autres propriétés de l'état fondamental $E_0 = E_0(\rho)$ sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental

$$E_v(\rho_0) = \min E_v(\rho) \quad (\text{I.17})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

Ce second théorème équivaut à un principe de minimisation qui peut être utilisé pour déterminer la densité fondamentale. Si la forme de la fonctionnelle énergie est connue, la densité peut être déterminée en utilisant le second théorème [11].

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

$$E_{v_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{I.18})$$

$$E_{v_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) \hat{V}_{ext}(r) dr \quad (\text{I.19})$$

Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues [13].

I.1.7 Les équations de Kohn-Sham :

L'idée de base introduite par Kohn et Sham a été d'utiliser un système fictif d'électrons non interagissant en remplaçant la répulsion instantanée par un potentiel effectif. En utilisant une base de fonctions d'onde pour obtenir la densité on peut réécrire la fonctionnelle de la densité (Eq I.18) sous la forme [23].

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{I.20})$$

Où le terme $T_s[\rho]$ décrit l'énergie cinétique d'électrons non interagissant pas et caractérisés par la densité $\rho(r)$, le terme $J[\rho]$ décrit l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron, le terme $E_{XC}[\rho]$ correspond à l'énergie d'échange corrélation [23]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(r)) + V_{xc}(\rho(r)) + V_{ext}(\rho(r)) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r), i = 1, \dots, N \quad (\text{I.21})$$

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

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I.22})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (I.20) appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes constitue un potentiel effectif 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[24].

I.8 Fonctionnelles utilisées :

I.8.1 La méthode APW :

Cette méthode APW (augmented plane wave) a été proposée pour la première fois par Slater en 1937 [25], Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions:

Région de cœur et région interstitielle. La région de cœur, près du noyau, a un potentiel et une fonction d'onde similaires à ceux de l'atome isolé. Le potentiel et les fonctions d'onde présentent une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère « Muffin- Tin » MT de rayon R_a . Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. (Figure I.1)

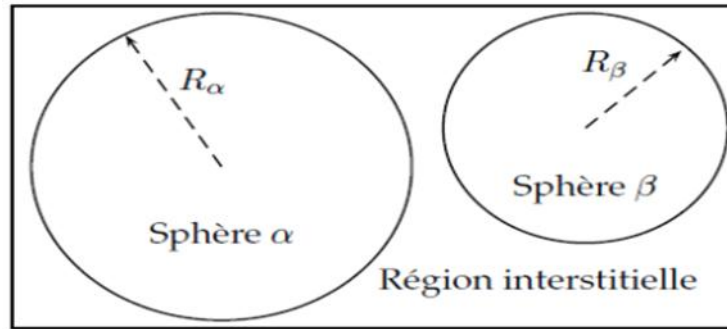


Figure I.1: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement..

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i \cdot (K+G) \cdot r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.23})$$

$$\phi = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.24})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la maille, C_G et $A_{l,m}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie

radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{I.25})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation.

I.8.1.1 La méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$, $Y_{ml}(r)$ et de leurs dérivées.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l^\circ(r) = rU_l(r) \quad (\text{I.26})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l° assurent, à la surface de la Sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i \cdot (K+G) \cdot r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.27})$$

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r) + B_{l,m} U_l^\circ Y_{lm}(r)] & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.28})$$

Où les coefficients $B_{l,m}$ correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients $A_{l,m}$. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs et la méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT.

Autre différence entre les deux méthodes, c'est que dans la première (APW) on considère que le potentiel atomique a une symétrie sphérique, par contre dans la seconde (FP-LAPW) on prend tout le potentiel, Figure I.2 suivante montre le différence entre les deux

estimées. L'expression des énergies d'échange-corrélation doit donc prendre en compte les variations locales de la densité $\rho(r)$, d'où le développement de nouvelles méthodes telles que la GGA.

I.8.3L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans le cadre de la GGA [27] la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins.

L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] dr \quad (I.30)$$

La fonction f est déterminée par ajustement à l'aide de résultats expérimentaux ou grâce à des calculs de type Monte-Carlo. Il existe plusieurs paramétrisations comme celle de Perdew et al [28-30].

Cette méthode conduit certes à une augmentation systématique des paramètres de maille pour certains matériaux contenant des éléments lourds, mais, en comparaison avec la LDA, il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [31-32] et Perdew, Burke et Ernzerhof [33-34].

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.

I.8.4 Les 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 sont en effet obtenus métalliques en 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, $H_{Hubbard}$ [35-37]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al. [36], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (I.31) \quad T_e(r) = \frac{-\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad (I.32)$$

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.

$$U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n) \quad (I.33)$$

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. [38-39] est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}^2) \quad (I.34)$$

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

L'emploi de telles fonctionnelles en lieu et place de la GGA ou la LDA permet de se rapprocher encore des données expérimentales connues, tels que les paramètres de maille ou encore le gap énergétique de certains systèmes [40]. De manière générale, les fonctionnels hybrides sont particulièrement efficaces pour la description de molécules et de matériaux isolants, mais pas pour les systèmes métalliques. Leur inconvénient majeur est que de tels calculs sont généralement plus gourmands en ressources informatiques que pour les fonctionnels classiques, du fait de l'incorporation de termes Hartree-Fock.

I.1.9 Wien2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K. Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz [41]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [42,43], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [44], les oxydes non ferromagnétiques [45] et même les molécules [46]. Wien2k [47] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHEL SCRIPT. L'usage des différents

programmes est présenté dans la Figure. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

- **NN** : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le 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 coeur 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 Brillouin.
- **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant 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 à partir de la densité.
- **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcul les densités de valence.
- **LCORE** : Calcul les états du coeur et les densités.
- **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

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 :89, 111, 426, 1928.
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [3] P-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat “ Étude ab initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur” l’Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2008).
- [4] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr //J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.
- [5] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23 :542, 1927.
- [6] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.
- [7] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell atome. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.
- [8] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26 :376, 1930.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, Nov
- [10] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [11] H. Zenasni. Etude théorique des propriétés magnétique, électronique et structurales des alliages heusler. Division Etude et Prédiction des Matériaux Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables. TLEMCCEN ,2013,p48, p50, p51.

- [12] Zahia AYAT., thèse de magister, université d'Ouargla 2006,p7.
- [13] A. MEZIANI. Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluorose-pérovskites CsCdF₃ et KZnF₃. Thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT. ANNABA, Année 2012,p5,p6, p7.
- [14] L. KAHAL. Etude des Propriétés Electroniques des Matériaux Ferromagnétiques. Thèse présentée en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences. Oran , 2011 ,p8, p9.
- [15] M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann Phys. 87, (1927) 457.
- [16] Born, M. and J.R. Oppenheimer, On the Quantum Theory of Molecules. Annalen der Physik (Leipzig), 1927. 84: p. 457.
- [17] J.-L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [18] L. KAHAL. Etude des Propriétés Electroniques des Matériaux Ferromagnétiques. Thèse présentée en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences. Oran , 2011 ,p9.
- [19] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930). p5.
- [20] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975) p6.
- [21] E. BRUYER. Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques systèmes Ln₂Ti₂O₇(Ln = lanthanides) et d'hétérostructures SrTiO₃/BiFeO₃. THÈSE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ARTOIS, D'ARTOIS,p55.
- [22] KH. DAOUD. Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques. THESE DOCTORAT EN SCIENCES, SETIF, 15/03/2012 p8.
- [23] S. L E ROUX. Étude par dynamique moléculaire ab-initi odes verres de chalcogénures GeSet(M₂S)_{0.33}(GeS₂)_{0.66}M=Na, Ag, THÈSE présentée en vu d'obtenir le grade de Docteur de l'Université de Montpellier II, spécialité « Chimie et Physicochimie des Matériaux », MONTPELLIER, 11 Juillet 2008,p33.

- [24] S. L E ROUX. Étude par dynamique moléculaire ab-initiodes verres de chalcogénures GeSet(M2S)0.33(GeS2)0.66M=Na, Ag, Thèse présentée en vu d'obtenir le grade de Docteur de l'Université de Montpellier II, spécialité « Chimie et Physicochimie des Matériaux » , MONTPELLIER,11 Juillet 2008,p34.
- [25] S. LARDJANE. Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt.Thèse en Convention de Cotutelle InternationalePrésentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR EN, TLEMCEM,18/06/2013,p44.
- [26] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [27] Ishizawa, N., et al., Compounds with perovskite-type slabs. V. A high-temperature modification of La₂Ti₂O₇. Acta Crystallographica Section B, 1982. 38(2): p. 368-372.
- [28] Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 1981. 23(10): p. 5048-5079.
- [29] Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 1981. 23(10): p. 5048-5079.
- [30] Perdew, J.P. and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical Review B, 1992. 45(23): p. 13244-13249.
- [31] J.P. Perdew , J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C.
- [32] Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", Phys. Rev. B 46 (1992), 6671-6687.
- [33] 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.

- [34] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [35] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. “Erratum: Generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1397.
- [36] AzamSoltaniMohammadi, Seyed. Mahdy Baizae, Hamdollah salehi, “Density Functional Approach to Study Electronic Structure of ZnO Single Crystal”, *World Applied Sciences Journal* 14 (10) (2011), 1530-1536.7 (1996), 3865-3868.
- [37] 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. *condensed Matter*, 2008. 20(6): p. 06420
- [38] 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), 4900-4908.1.
- [39] 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.
- [40] Marsman, M., et al., Hybrid functionals applied to extended systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008. 20(6): p. 064201.
- [41] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [42] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [43] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [44] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [45] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).

[46] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).

[47] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

II.1. Introduction :

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [1,2].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler.

L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, est basée sur le contrôle des courants de charges dans les hétéro structures semi-conductrices. Ces dernières années, il y a eu beaucoup d'activité de recherche dans une nouvelle discipline appelée l'électronique de spin ou « Spintronique ». Son principe repose sur la manipulation non plus seulement de la charge des électrons, mais aussi de leur spin pour agir sur la mobilité des électrons et ouvrir un champ d'application vaste dans le domaine de la miniaturisation des systèmes de stockage et de détection de l'information. L'un de ses premiers succès a été l'invention à la fin des années 1980 des vannes de spin, qui ont permis un saut technologique important et une multiplication considérable de la capacité de stockage des disques durs. Albert Fert et Peter Grünberg se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte de la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance ou GMR)[3,4].

II.1.1 L'électronique de spin :

La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel (TMR: Tunnel MagnetoResistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

II.1.1.2 La magnétorésistance géante (GMR) :

Le principe de fonctionnement d'une GMR est basé sur un empilement de multicouches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques, par exemple de Fe et Cr [5,6]. Un changement de résistance important est observé lorsque sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné.

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

- (flèche verte), tandis que les électrons de spin minoritaire (e^{down}) sont plus fortement diffusés
- (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée.

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

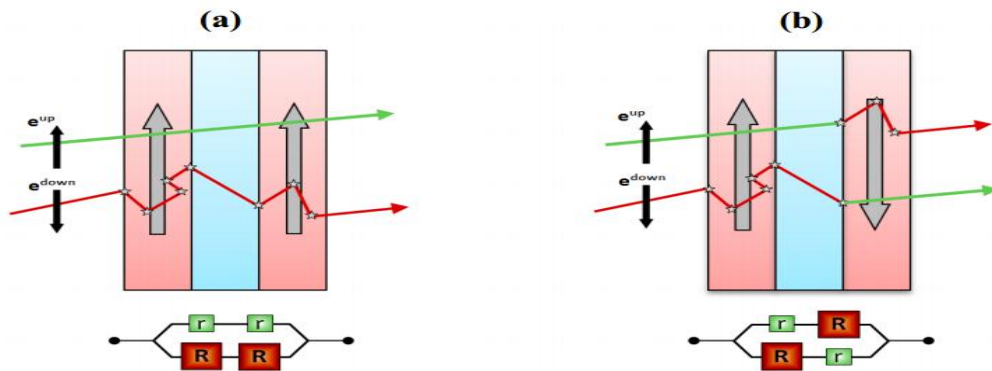


Figure II.1: Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante.(a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.

II.1.1.3 La magnétorésistance tunnel (TMR) :

Un effet similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé dans des systèmes constitués de deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et couche piégée) séparées par une fine couche isolante (appelée barrière

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

En 1975, après les premières expériences de Tedrow et al. sur le transport tunnel dépendant du spin [8], Jullière [9] observe la magnétorésistance tunnel dans une tricouche $\text{Fe}/\text{GeO}_x/\text{Co}/\text{GeO}_x$ (GeO_x : oxyde de germanium amorphe) à basse température. L'effet disparaît par application d'une faible tension ou par élévation de la température. S'inspirant du travail de ses prédécesseurs, Jullière a développé un modèle basé sur deux hypothèses pour rendre compte de cette TMR. La première hypothèse est que le spin de l'électron est conservé lors du transport tunnel.

La seconde est que la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode réceptrice. Le nombre d'électrons candidats au passage est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode émettrice. Le courant pour chaque canal de spin est donc proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes.

La Figure II.2 est une représentation schématique du modèle de Jullière. Les densités d'états des électrons de spins majoritaire et minoritaire (n_{\uparrow} et n_{\downarrow}) sont représentées par des paraboles décalées en énergie. Ce décalage en énergie induit ce que Jullière définit comme la polarisation P des matériaux ferromagnétiques :

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (\text{II.1})$$

Dans une configuration parallèle des aimantations des deux matériaux ferromagnétiques, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire est importante dans l'électrode émettrice F_1 et dans l'électrode réceptrice F_2 . La résistance correspondante est donc faible r_{\uparrow} pour ce canal de spin, alors que la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin minoritaire est faible dans les deux électrodes, la résistance tunnel R_{\downarrow} dans ce cas est importante. Par conséquent, le courant est principalement dû au canal de spin majoritaire. La résistance globale de la jonction tunnel magnétique dans l'état parallèle est donnée par :

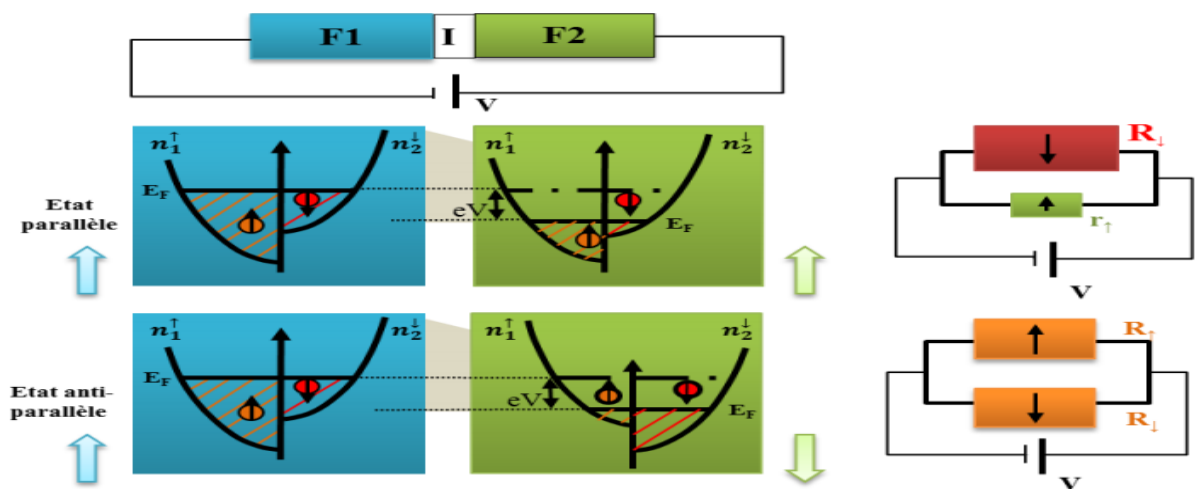
$$R_{\uparrow\uparrow} = \frac{r_{\downarrow} \cdot R_{\uparrow}}{r_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad (\text{II.2})$$

Dans la configuration d'aimantations antiparallèles, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire ou minoritaire est faible soit dans l'électrode émettrice

F_1 soit dans l'électrode réceptrice F_2 . Les deux canaux conduisent de façon équivalente et globalement plus faible que dans le cas d'aimantations parallèles. Par conséquent, les résistances tunnel des électrons de spins majoritaires R_{\uparrow} et spins minoritaires R_{\downarrow} sont moyennes. La résistance totale de la jonction tunnel magnétique dans l'état antiparallèle est :

$$R_{\uparrow\downarrow} = \frac{R_{\downarrow} \cdot R_{\uparrow}}{R_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \tag{II.3}$$

La faible résistance r_{\uparrow} rend $R_{\uparrow\uparrow}$ plus faible que $R_{\uparrow\downarrow}$. Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraîne donc un changement de courant électrique à travers la barrière tunnel.



La Figure II.2: Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension V.

La magnétorésistance tunnel est définie comme la variation relative de la résistance du système entre ses deux valeurs extrêmes :

$$\text{TMR} \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{(n_1^{\uparrow}n_2^{\uparrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\downarrow}) - (n_1^{\uparrow}n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\uparrow})}{n_1^{\uparrow}n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\uparrow}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \tag{II.4}$$

Où G est la conduction électrique de la jonction (G_P : configuration d'aimantations parallèle et G_{AP} : configuration d'aimantations antiparallèle), n_i^{\uparrow} et n_i^{\downarrow} avec $i = 1$ ou 2 représentent les densités d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire dans chaque électrode et P_j avec $j = 1$ ou 2 est la Polarisation du courant dans chacune des électrodes au niveau de Fermi. Cette quantité est sans dimension et s'exprime couramment en %.

Après plusieurs tentatives, ce n'est que vingt ans plus tard, en 1995 que Moodera et al. [10] ont pu observer une TMR conséquente à température ambiante mesurée sur une jonction de type $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ ou $\text{NiFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$. La TMR atteinte est 11.8% à 295 K.

II.1.1.4 Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) :

La magnéto-résistance tunnel a rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Il est possible de fabriquer des matrices de jonctions (TMR) de taille submicronique pour coder l'information par une série de 0 et de 1 : état « 0 » correspond à la configuration parallèle (résistance faible) et état « 1 » correspond à la configuration antiparallèle (résistance forte). En pratique, plus la différence entre les deux niveaux de résistance est élevée, plus la lecture de l'état est rapide. La non-volatilité de ces systèmes magnétiques et la démonstration d'écritures sub-nanoseconde permettent d'envisager leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support pour le traitement de données logiques. De tels systèmes sont appelés MRAM.

La Figure II.3 représente l'architecture des MRAM: une jonction tunnel magnétique connectée en série avec un transistor de sélection, une ligne de bit et une ligne de mot. L'écriture est effectuée en fermant le transistor et en faisant passer des courants à travers la ligne de bit et la ligne de mot qui se croisent au niveau du point mémoire adressé. On crée ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction. Ces deux champs sont suffisants pour changer l'orientation de la couche libre. Chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas le renversement de l'aimantation de la couche libre car le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants doit être supérieur au champ coercitif de la couche libre.

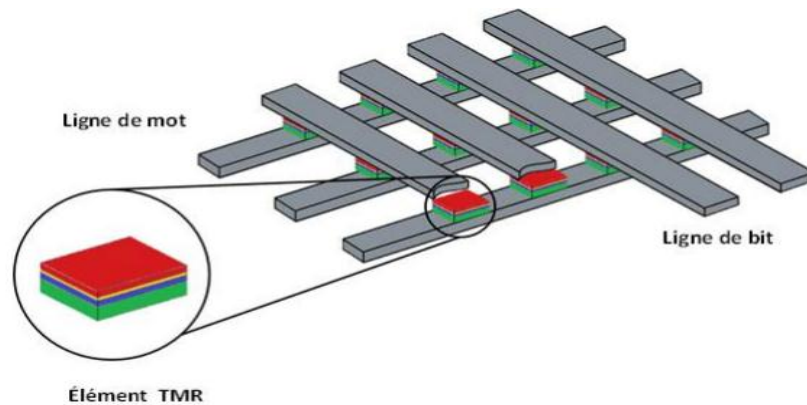


Figure II.3: architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [11].

Le principe de lecture d'un bit est de faire circuler un courant entre une ligne de mot et une ligne de bit.

La mesure de la résistance ainsi obtenue correspond à l'état de résistance faible ou fort. Cependant, en appliquant une tension entre deux lignes, un ensemble de chemins possibles pour le courant traversant une ou plusieurs jonctions tunnel magnétiques se superposent. Pour éviter ce problème de lecture, un transistor en série a été ajouté avec chaque cellule pour pouvoir les adresser chacune individuellement lors de la lecture.

II.1.2 Alliage Full-Heusler :

Les alliages dits **Full-Heusler** se cristallisent dans la structure $L2_1$ et ont une composition stœchiométrique de type X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V du tableau périodique. On note que ces composés appartiennent au groupe d'espace $Fm\bar{3}m(N^\circ 225)$. Les atomes dans la maille ont des positions spéciales, pour chaque matériau on a fixé le Fe(1/4, 1/4, 1/4), les atomes Mn, Sc (1/2, 1/2, 1/2) et atome In (0,0,0)..

X : Fe
Y : Sc , Mn
Z : In

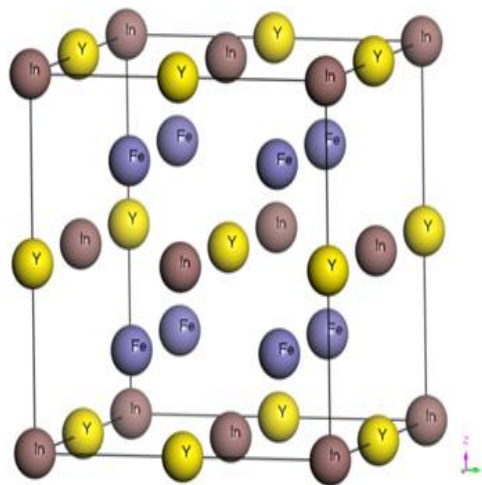


Figure II.4 : présentation schématique de la structure $L2_1$ pour les alliages Full Heusler

II.1.2.1 Structure cristalline :

Il existe deux familles distinctes d'alliages Heusler, l'une avec la composition 01:01:01 et l'autre avec la composition de 02:01:01. Les alliages de la première famille ont la formule générale XYZ.

et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, $F\bar{4}3m, C1_b$) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un

remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé

par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [12]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure tels que résumés dans le tableau II.1.

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

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés.

Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

II.1.2.2 Alliages semi-Heusler

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans ce mémoire, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares.

L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [13-14]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

Références :

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett 61,2472 (1988)
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn Phys. Rev. B 39, 4828 (1989)
- [5] M.N. Baibich, J. M. Broto , A. Fert , F. N.Van dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet A. Friederich, J. Chazelas, “Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)Cr magnetic superlattices”, Phys. Rev. Lett. 61 21 (1988), 2472-2475.
- [6] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange”. Phys. Rev. B 39 7 (1989), 4828-4830.
- [7] Maria marins de castro suza, “Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire”, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [8] P.M. Tedrow, R. Meservey, “Spin-dependent tunnelling into ferromagnetic nickel”, Phys. Rev. Lett. 26 (1971), 192-195.
- [9] M. Julliere. “Tunneling between ferromagnetic films”, Phys. Lett. A, 54 3 (1975), 225-226.
- [10] J.S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, “Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions”, Phys. Rev. Lett.74(1995), 3273-3276.
- [11] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, “Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip”, IBM J. Res. & Dev. 50 (2006), 1-5.
- [12] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- [13] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976)1540.
- [14] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 (2006)560.

III.1. Introduction :

dans ce chapitre Nous allons, présenter nos résultats de calcul obtenues propriétés structurales, magnétiques, électroniques et propriétés élastiques obtenues en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1]. Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) [2] est implémentée dans le code Wien2k [3]. Pour Les alliages dits Full Heusler. Il n'y a pas des valeurs expérimentales présentées. Nous avons adapté les approximations (LDA), (LDA+U) et du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burker et Ernzerhof (PBE96)[4].

III.2 Détails de calcul et discussions :

III.2.1 l'étude de convergence :

Au cours de ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés Fe_2YIn ($\text{Y} = \text{Sc}, \text{Mn}$). On utilise les fonctionnels LSDA, PBE-GGA et LSDA+U.

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un rayon de coupure $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans les régions interstitielles.

Afin d'achever une bonne précision des calculs auto-cohérent, nous avons testé la convergence des paramètres numériques qui gouvernent la précision de la méthode FP-LAPW pour chaque composé. Dans cette méthode, les paramètres les plus importants sont : le nombre des points spéciaux « k » utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin ; et le produit entre le plus petit rayon de muffin tin R_{mt} et le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque $K_{max}(R_{mt} \times K_{max})$. Ce produit détermine le nombre d'ondes planes dans les régions interstitielles. Le choix particulier des rayons muffin-tin R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi

que de la nature atomique . Nous avons effectué plusieurs tests de convergence sur une large gamme des systèmes afin de déterminer le paramètre $R_{mt} \times K_{max}$ et le nombre des points spéciaux k . Les rayons muffin-tin que nous avons utilisés pour les différentes atomes (Fe, Sc, Mn, In) sont choisis telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères muffin-tin. Les valeurs minimales R_{mt} , en unité atomique (u.a), sont données comme suit : 2.2 pour (Fe₂, Sc, Mn) ; 2.35 pour In Le choix de paramètre de coupure $R_{mt} \times K_{max}$ la grille des points spéciaux « k » dans la zone de Brillouin irréductible, ainsi que le G_{max} choisis pour nos calculs de l'énergie total et les autres propriétés sont donnés dans le tableau ci-dessous : ces Tableaux présenté Paramètres de convergence correspondant à chaque composé étudié.

Pour premier matériaux Fe₂MnIn :

Le tableau III.1 : : la variation de l'énergie totale en fonction de nombre RKmax

RKmax	E	$\Delta E/E$
6	-19151.30957	1.8545 E-05
6.5	-19151.45762	8.11478 E-06
7	-19151.53928	3.85101 E-06
7.5	-19151.5785	1.803119 E-06
8	-19151.59691	8.41612 E-07
8.5	-19151.60636	3.4840 E-07
9	-19151.61027	1.44018 E-07

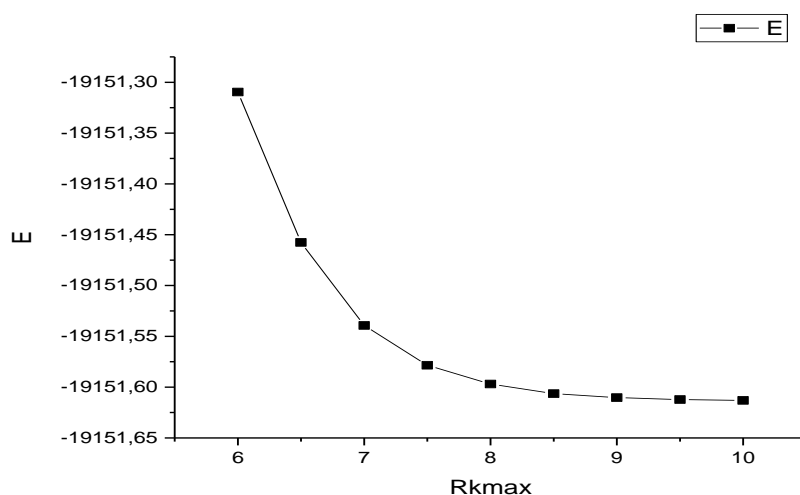


Figure III.1 : L'étude de convergence du matériau $Fe_2 MnIn$

Le tableau III.2 : la variation de l'énergie totale en fonction de nombre de K point

nkpt	E	$\Delta E/E$
56	-19151.5395	1.84539 E-08
72	-19151.54004	-9.8154 E-09
84	-19151.53974	5.82721 E-09
104	-19151.53993	-4.03884 E-09
120	-19151.53993	-4.38189 E-09
145	-19151.53991	-3.31984 E-09
165	-19151.53998	-6.66422 E-09
195	-19151.53993	-4.28895 E-09

Le tableau III.3 : la variation de l'énergie totale en fonction de nombre Gmax

Gmax	E	$\Delta E/E$
12	-19151.53968	2.0364E-11
13	-19151.53969	-3.87958 E-10
14	-19151.53968	5.27373 E-11
15	-19151.53968	3.75949 E-11
16	-19151.53968	-2.4541 E-11
17	-19151.53968	-2.4541 E-11
18	-19151.53968	-8.56328 E-11
19	-19151.53968	5.74375 E-12

Pour deuxième matériaux Fe₂ScIn :

Le tableau III.4 : la variation de l'énergie totale en fonction de nombre RKmax

RKmax	E	$\Delta E/E$
6	-18363.3674	1.51539 E -05
6.5	-18363.5091	7.43583 E -06
7	-18363.5808	3.53452 E -06
7.5	-18363.6145	1.69808 E - 06
8	-18363.6314	7.77505 E -07
8.5	-18363.6397	3.23331 E -07
9	-18363.6436	1.126 E -07

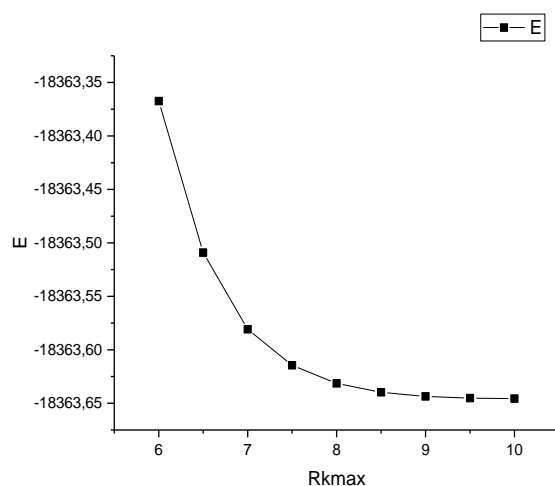


Figure III.2 : l'étude de convergence du matériau Fe_2ScIn

Le tableau III.5 : la variation de l'énergie totale en fonction nombre de K point

nkpt	E	$\Delta E/E$
56	-18363.5805	-7.48383 E-09
72	-18363.5802	9.79983 E-09
84	-18363.58	2.07634 E-08
104	-18363.5803	8.46676 E-09
120	-18363.5806	-8.28978E-09
145	-18363.5807	-1.8306 E-08
165	-18363.5805	-6.47586 E-09
195	-18363.5805	-7.29106 E-09

Le tableau III.6 : la variation de l'énergie totale en fonction de nombre G_{max}

G_{max}	E	$\Delta E/E$
12	-18363.5808	1.37228 E -10
13	-18363.5808	1.39951 E -10
14	-18363.5809	-2.34158 E-11
15	-18363.5808	5.7723 E -11
16	-18363.5809	-2.72228 E-12
17	-18363.5809	-4.3564 E-12
18	-18363.5809	1.0892 E-12
19	-18363.5809	5.446 E-13

Après l'étude de convergence Ce qui justifie notre choix pour les propriétés structurales et électroniques de la grille des K-points (104) ; et $Rk_{max}8$; $G_{max}15$ avec une tolérance d'énergie de 10^{-6} .

Donc notre choix des paramètres d'entrée sont : le nombre des point est 104 point ; $G_{max} = 15$; $Rk_{max} = 8$. Dans cette étude, les états $Fe(4s^23d^6)$, $Sc(4s^23d^1)$, $Mn(4s^23d^5)$ et $In(5s^25p^14d^{10})$ sont traités comme des électrons de valence.

III.2.2 optimisation de structure :

Une structure optimisée correspond à une énergie totale minimale, avec des atomes relaxés c.à.d. . Pour atteindre cette structure, on doit varier les paramètres de volume en fonction de l'énergie totale, et l'énergie minimale est celle qui correspond aux paramètres de mailles optimales.

Nous avons effectué une optimisation structurale sur les alliages étudiés pour l'état ferromagnétique . Les courbes d'optimisations des volumes de maille sont présentées dans les figures III.3, III.4 et III.5. les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.7.

On remarque que dans tous les cas, notre résultats sont en accord avec celle présentés par Gilleßen [5]. Dans les deux cas, Les paramètres de maille optimisés obtenus avec GGA-PBE était légèrement plus élevé que les valeurs donnée par la référence précédente.

Il faut citer que Les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation de Murnaghan [6] donnée par:

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

E_0, V_0 :Sont respectivement l'énergie et le volume à l'équilibre.

B : le module de compression, il est défini comme suit :

$$B = V_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} \quad (\text{III.2})$$

B' : La dérivée du module de compression.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.3})$$

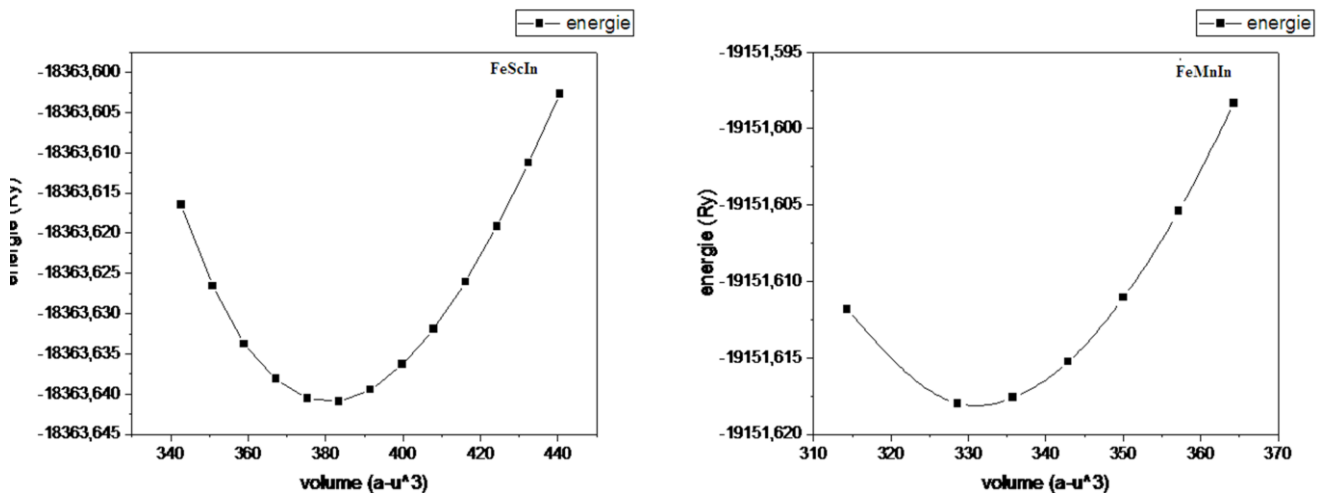


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés Fe_2MnIn et Fe_2ScIn par l'approximation LDA

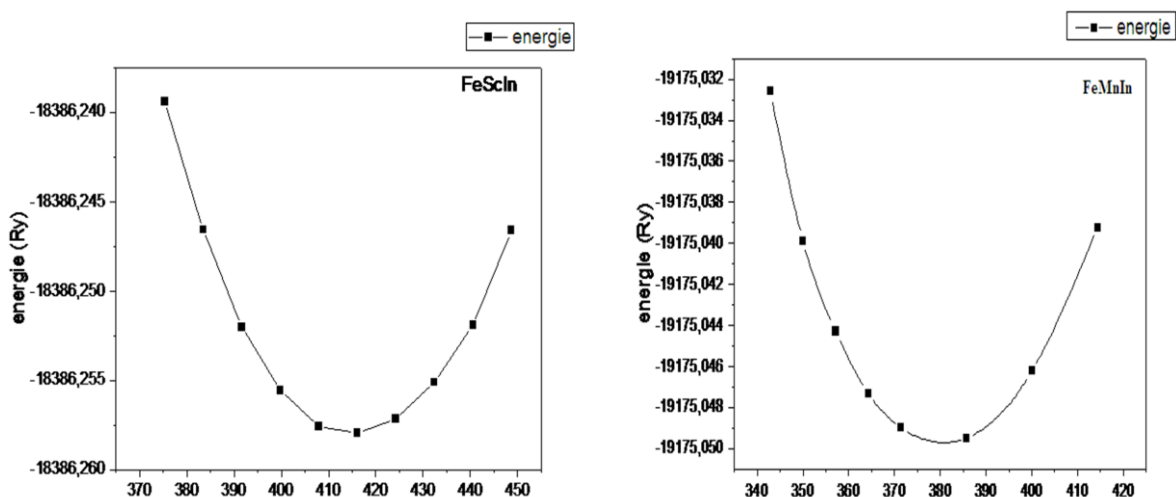


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés Fe₂MnIn et Fe₂ScIn par l'approximation GGA

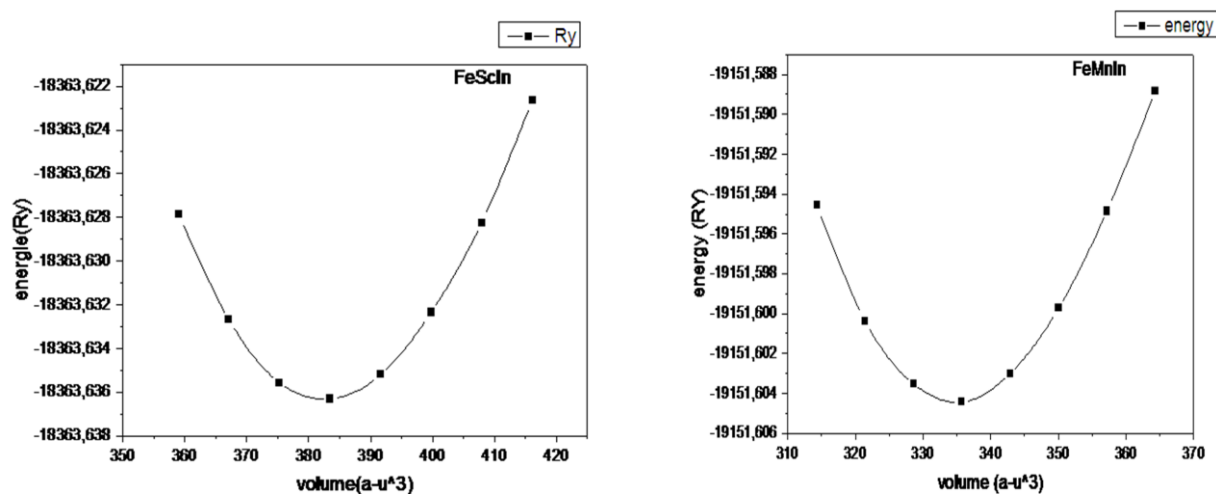


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés Fe₂MnIn et Fe₂ScIn par l'approximation LDA+U

Le tableau III.7: Les paramètres de maille optimisés en (Å).

Matériau	$a_{\text{précédent}}$	a_{obtenu}		
		LDA	GGA	LDA+U
Fe ₂ MnIn	5.96 ^(a)	5.813	6.083	5.831
Fe ₂ ScIn	6.23 ^(a)	6.088	6.266	6.099

a :Ref [5]

III.2.3.1 moments magnétiques et propriétés électroniques :

Après nous avons calculé les paramètres de réseau optimisés, nous avons utilisé ces valeurs pour déterminer les autres propriétés. Il est bien connu que, le moment magnétique total dans les alliages full-Heusler suit la règle Slater-Pauling [7, 8]. Il sera donné à $M_T = N_V - 24$, où M_T est le moment magnétique de spin par unité de cellule et N_V est le nombre total d'électrons de valence. Nous regroupé les valeurs obtenues dans le tableau III.8. Les moments magnétiques totaux calculés, des deux composés, ne sont pas en accord avec la règle Slater-Pauling. Nous avons trouvé que les sites de Mn contribuent beaucoup plus au moment magnétique dans le composé Fe_2MnIn . Pour l'autre alliage les atomes de Sc, ont un moment antiparallèle. Toutes les approximations adoptées montrent que le moment magnétique de In est négatif et il ne participe pas directement aux moment magnétique total.

Le tableau III.8 : regroupé les valeurs obtenues des moments magnétiques totaux calculés pour les deux composés

Matériaux	N_V	Fonctionnel	Moment magnétique				
			$M_{T\text{-precedent}}$	M_{Fe}	$M_{(Mn,Sc)}$	M_{In}	M_T
Fe_2ScIn	22	LSDA	-	1.06917	-0.14698	-0.02706	1.88525
		LDA+U	-	1.07218	-0.14912	-0.02766	1.88431
		GGA-PBE	3.58	2.31946	-0.34786	-0.04660	3.93238
Fe_2MnIn	26	LSDA	-	1.10730	1.99420	-0.04349	4.13130
		LDA+U	-	1.53188	1.98212	-0.05229	4.94688
		GGA-PBE	7.19	2.39074	2.55884	-0.07184	7.17450

Il est bien clair que la structure de bande électronique des deux composés ne possède pas un gap. Les figures III.10 et III.11 représentent les tendances de la densité d'états (DOS); il comprend également une comparaison entre les résultats obtenus par la LDA+U et GGA. Elles densité des états partiels (PDOS) indique que Fe_2MnIn et Fe_2ScIn alliages sont principalement occupés avec le 3d-Fe et 3d-Sc (3d-Mn) électrons.

La polarisation de spin au niveau de Fermi est une propriété importante dans le domaine de la spintronique, Elle est définit par l'expression suivante :

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (\text{III.4})$$

N_{\uparrow} et N_{\downarrow} sont les densités dépendant du spin des états à E_F . Les alliages Fe_2MnIn et Fe_2ScIn ne sont pas polarisés en spin. L'existence des états énergétiques près de niveau de Fermi justifie le caractère métallique, et ces matériaux ne sont pas plus appropriés pour des applications spintronique.

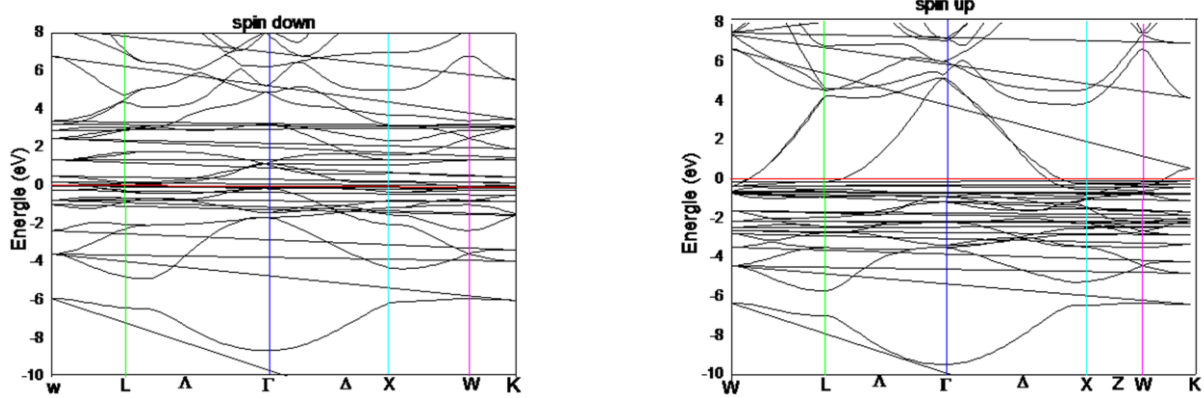


Figure III.6: structure des bandes (up et down) de composé Fe_2ScIn par l'approximation GGA

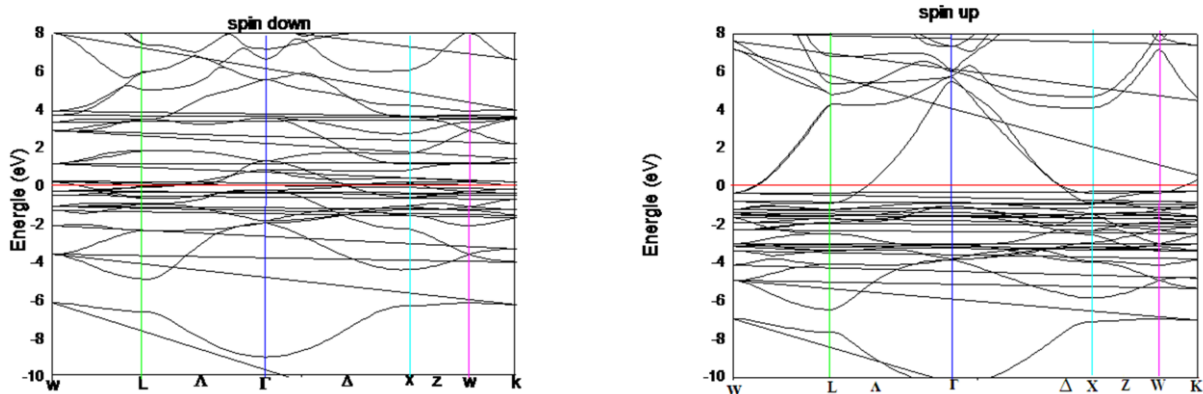


Figure III.7: structure des bandes (up et down) de composé Fe_2ScIn par l'approximation LDA+U

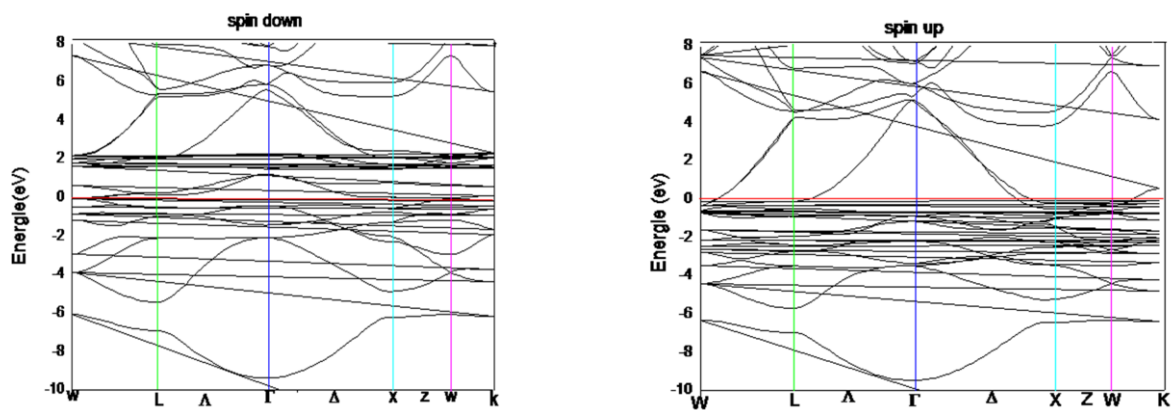


Figure III.8 : structure des bandes(up et down) de composé Fe_2MnIn par l'approximation GGA

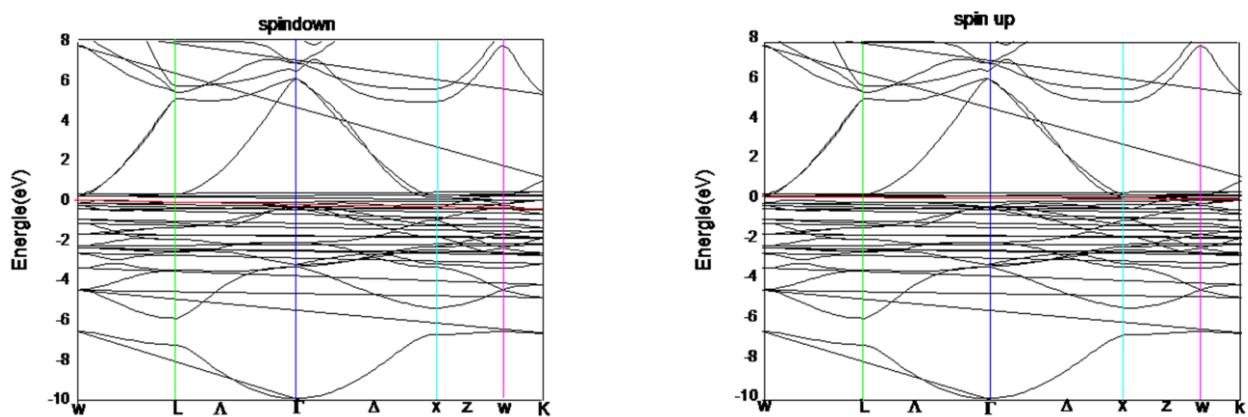


Figure III.9 : structure des bandes Fe_2MnIn par l'approximation LDA+U

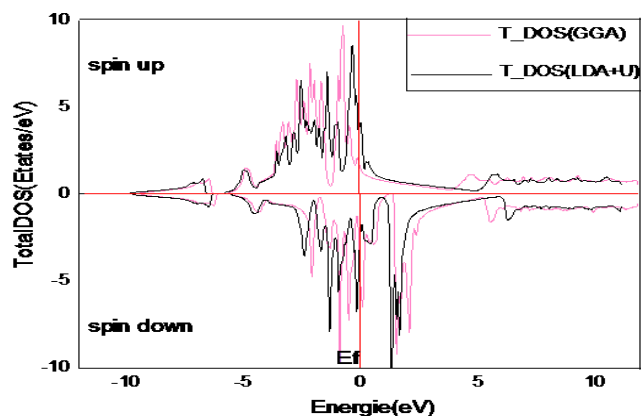


Figure III.10 :présenté comparaison du Densité Total (TDOS) de matériaux Fe_2ScIn par l'approximation LDA+U et GGA

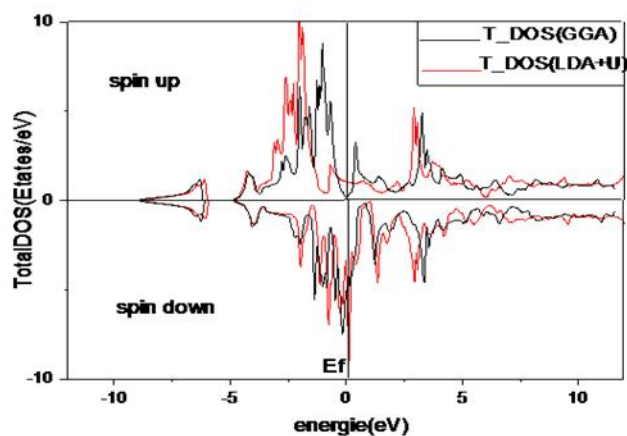


Figure III.11 : présenté comparaisons du Densité Total (TDOS) de matériaux Fe_2MnIn par l'approximation LDA+U et GGA

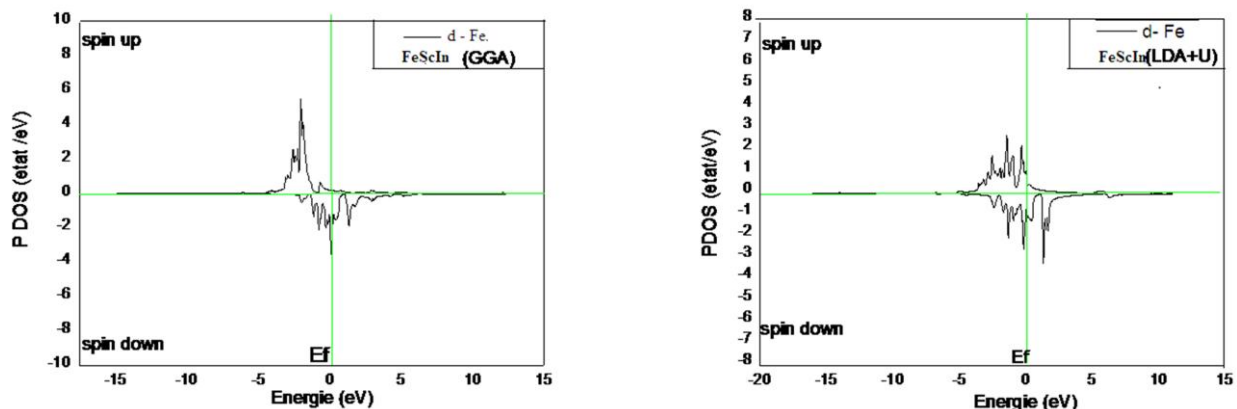


Figure III.12 : Densité d'états partiel (PDOS) (-d-Fe) par l'approximation LDA+U et GGA

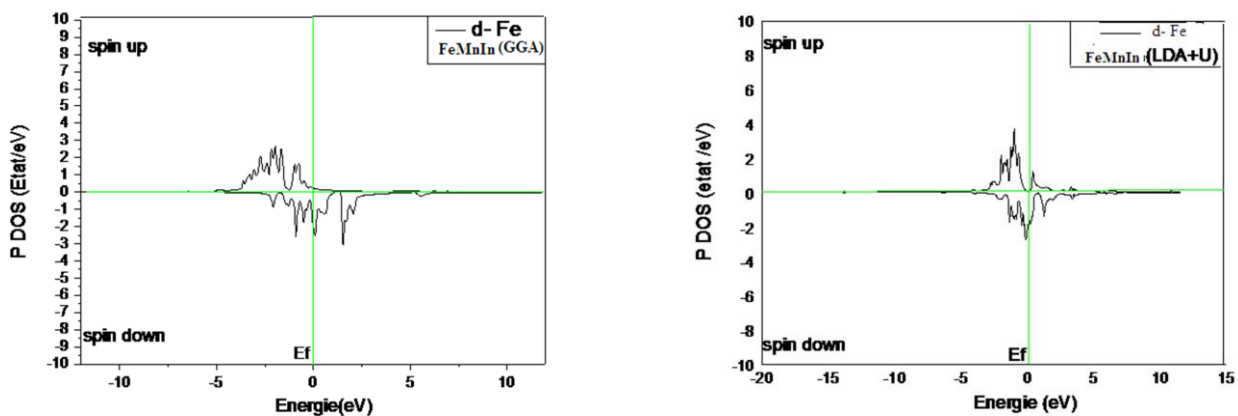


Figure III.13 : Densité d'états partiel (PDOS) (-d-Fe) par l'approximation LDA+U et GGA

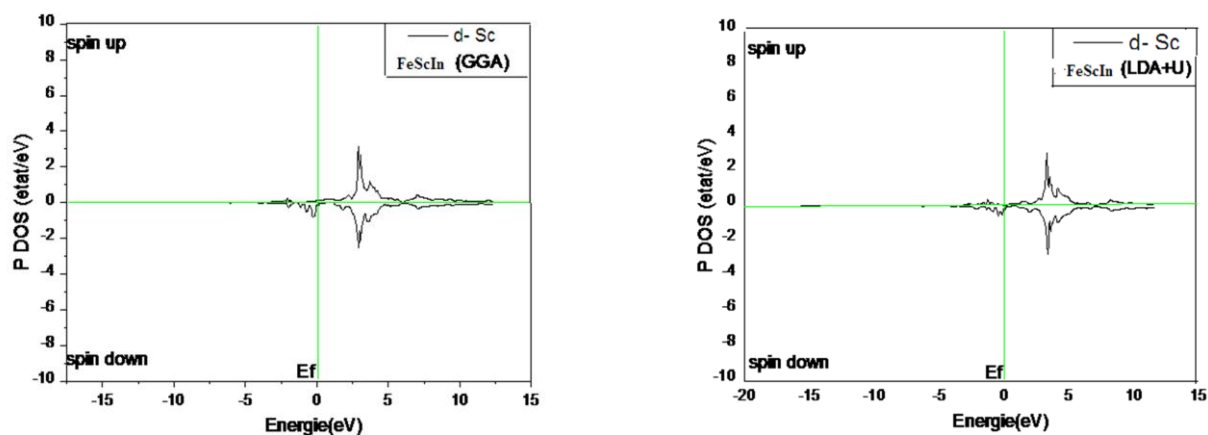


Figure III.14 : Densité d'états partiel (PDOS) (-d-Sc) par l'approximation LDA+U et GGA

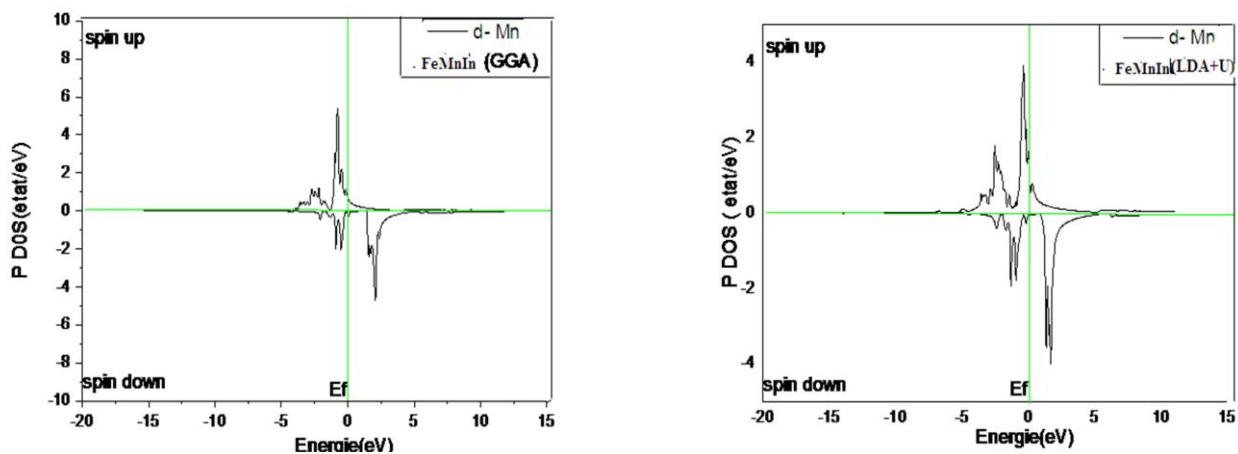


Figure III.15: Densité d'états partiel (PDOS) (-d-Mn) par l'approximation LDA+U et GGA

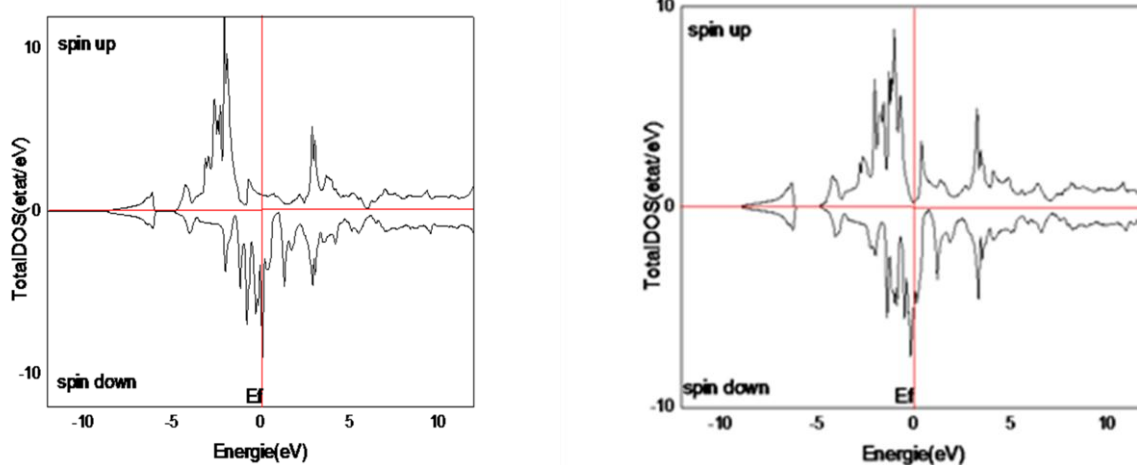


Figure III.16 : Densité Total (TDOS) de matériaux Fe_2ScIn par l'approximation LDA+U et GGA

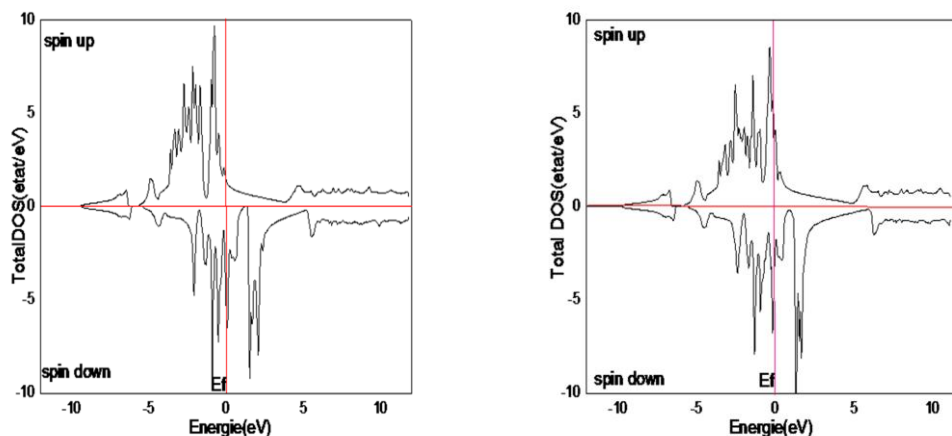


Figure III.17 : Densité Total (TDOS) de matériaux Fe_2MnIn par l'approximation LDA+U et GGA

III.2.3.2 Les propriétés élastiques à une pression nulle :

Nous avons commencé avec l'état monocristallin ; les constantes élastiques fournissent des informations importantes sur l'anisotropie des liaisons interatomiques et de la stabilité structurale. Les valeurs des constantes élastiques obtenues dans ce travail par calcul LDA + U à une pression nulle sont énumérées dans Le tableau III.9. On note que nos constants élastiques calculés satisfont le critère de stabilité [10]:

$$(C_{11} - C_{12}) > 0 ; (C_{11} + 2C_{12}) > 0 ; C_{11} > 0 ; C_{44} > 0 ; C_{12} < B < C_{11} , \quad (\text{III.5})$$

ce qui indique clairement la stabilité de ces composés. Les alliages étudiés sont caractérisés par valeur C_{11} grande par rapport à C_{12} et C_{44} Ce qui signifie que ces matériaux sont plus résistants a compression unidirectionnelle de la déformation de cisaillement, et les valeurs élevées de la constante élastique C_{11} reflète la force de la liaison Sc (Mn) –In suivant les directions principales [100], [010] et [001]. Nous avons également calculé C' , qui représente la résistance à la déformation de cisaillement à travers le plan(110), au moyen de l'expression suivante :

$$C' = (C_{11} - C_{12})/2, \quad (\text{III.6})$$

Un autre paramètre important est le facteur d'élasticité anisotrope, ce qui donne une mesure de l'anisotropie de la vitesse de l'onde élastique dans un cristal et elle est donnée comme suit:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = \frac{C_{44}}{C'} , \quad (\text{III.7})$$

Le tableau III.9 : présente Les valeurs de l'élastique constantes(GPa) obtenues par calcul du l'approximation LDA + U

Matériaux	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C'	A
Fe₂MnIn	190.472	183.127	80.767	3.672	21.995
Fe₂ScIn	221.938	121.658	104.336	50.14	2.080

$A > 1$, le cristal est plus rigide dans les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ [11].

Le calcul des constantes élastiques C_{ij} , Nous permettra d'évaluer les vitesses des ondes élastiques des matériaux étudiés suivant les directions principales [100], [110] et [111] de la maille, Ces paramètres sont donnés par la résolution de l'équation de Christoffel [12]

$$(C_{ijkl}n_jn_k - \rho v^2 \delta_{il})u_l = 0, \quad (\text{III.8})$$

Où C_{ijkl} est le tenseur des constantes élastiques, ρ est la densité de la matière, n est la direction de l'onde propagation, u est la polarisation de l'onde et v est la vitesse de l'onde. Les solutions de ce l'équation sont de deux types: d'une vitesse longitudinale avec une polarisation parallèle à la propagation direction (v_l) et deux vitesses transversales (v_{t_1} et v_{t_2}) ayant une polarisation perpendiculaire à n . Pour un système cubique, les vitesses des ondes qui se propagent le long des principales directions [100], [110] et [111] sont donnés comme suit:

$$v_l^{100} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad v_t^{100} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (\text{III.9})$$

$$v_l^{110} = \sqrt{\frac{C_{11}+C_{12}+2C_{44}}{2\rho}}; \quad v_{t_1}^{110} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}; \quad v_{t_2}^{110} = \sqrt{\frac{C_{11}-C_{12}}{2\rho}} \quad (\text{III.10})$$

$$v_l^{111} = \sqrt{\frac{C_{11}+2C_{12}+4C_{44}}{3\rho}}; \quad v_t^{111} = \sqrt{\frac{C_{11}-C_{12}+C_{44}}{3\rho}} \quad (\text{III.11})$$

Le tableau III.10 : les vitesses de propagation des ondes transversale et longitudinale (m/s)

Matériaux	ρ	v_l^{100}	v_t^{100}	v_l^{110}	$v_{t_1}^{110}$	$v_{t_2}^{110}$	v_l^{111}	v_t^{111}
Fe₂MnIn	9.420	4497	2928	5331	2928	625	5580	1766
Fe₂ScIn	9.084	4580	2982	5428	2109	636	5683	1799

D'autre part, Les constantes élastiques sont liées aux paramètres macroscopiques comme les modules de cisaillement G_H et de Young (E) ainsi que le coefficient de Poisson (σ). En général, les propriétés élastiques d'un solide sont très importantes pour la compréhension du comportement mécanique du cristal. Le module de Young (E) qui exprime la rigidité du matériau (exprime la force de liaisons atomique). Pour une structure cubique, ils sont exprimé par la relation suivante [13] :

$$E = \frac{9BG_H}{3B+G_H}; \quad \sigma = \frac{3B-2G_H}{2(3B+G_H)} \quad (\text{III.12})$$

Pour un système cubique le module on défini B : module de compressibilité qui, mesure la résistance à une modification du volume dans les solides :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad (\text{III.13})$$

Pour des cristaux cubiques, il est lié aux constantes élastiques selon l'approximation de Voigt- Reuss- Hill [14] par les relations suivantes:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}; G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}; G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.14})$$

d'où G_V est le module de cisaillement de Voigt [15] correspondant à la limite supérieure des valeurs G_H et G_R est le module de cisaillement de Reuss [16] pour les cristaux cubiques correspondant aux valeurs plus faibles.

Cependant, Il est noté que les modules de compressibilités B et cisaillement G_H permettent la description de la résistance mécanique.

L'anisotropie élastique d'un cristal cubique est mesurée par la variation entre les modules à travers le facteur d'anisotropie A_G :

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (\text{III.15})$$

La ductilité : indique le degré de la déformation plastique qu'un matériau peut supporter avant la rupture (résistance à la rupture). Le comportement Ductile/ Fragile de ces matériaux peut être prédit. Selon le critère de Pugh [17] un matériau est ductile si le rapport B/G est supérieur à 1.75 à condition que leur température de fusion soit supérieure à 900 ° C. Cette valeur à été établie aussi pour séparer le domaine de la rigidité de celui de la ductilité [18], ainsi il peut être considéré comme une mesure de la ductilité/Fragilité des solides [19]. A l'origine, le coefficient de Pugh a été calculé dans le cadre de l'étude des métaux simples et des alliages métalliques.

Le tableau III.11 : présente les calculs du module de compressibilité B(GPa), le module de Young (E) (GPa), le facteur d'anisotropie A_G , le rapport B/G_H , le coefficient de Poisson (σ), le module de cisaillement de Voigt G_V , le module de cisaillement de

Reuss G_R , le module de cisaillement de Hill G_H (GPa).

Matériaux	B	G_V	G_R	G_H	E	σ	A_G	B/G_H
Fe₂MnIn	185.57	49.92	8.60	29.26	83.40	0.43	0.70	6.21
Fe₂ScIn	155.08	82.66	72.84	77.74	199.78	0.28	0.06	1.99

A partir des constantes élastiques calculées, nous avons calculé la température de Debye θ_D qui est un paramètre fondamentalement important lié à des nombreuses propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. Dans le cas présent, la température de Debye θ_D est déterminée en utilisant la moyenne des vitesses du son v_m , selon la relation suivante [20] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V} \right]^{\frac{1}{3}} v_m, \quad (\text{III.16})$$

où h est la constante de Plank, k_B la constante de Boltzmaan, n le nombre d'atomes, V volume demaille élémentaire, v_m La vitesse moyenne du son

La vitesse moyenne du son v_m est donnée par la relation suivante [21]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (\text{III.17})$$

Après avoir calculé le module de compressibilité B, et le module de cisaillement G_H , nous pouvons facilement calculer les vitesses de propagation des ondes transversale v_t et v_l cela selon les équations de Navier [22] :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G_H}{3\rho}}, v_t = \sqrt{\frac{G_H}{\rho}}, \quad (\text{III.18})$$

Le tableau III.12 : présente les calculs les vitesses de propagation des ondes transversale v_t (m/s) et tongitudinale v_l (m/s) , a vitesse moyenne du son v_m (m/s) à température de Debye θ_D

Matériaux	v_l	v_t	v_m	θ_D
Fe₂MnIn	1766	5578	2002	258
Fe₂Scln	5338	2926	3260	401

Références :

- [1] O.K. Anderson, Phys. Rev B 42 (1975) 3060.
- [2] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, K.U. Leuven (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks), (2002).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [5] M. Gilleßen, Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation, Thesis, Aachen, 2009..
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA 1944; 30: 244.
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 49 (1936) 931–937.
- [8] L. Pauling, Phys. Rev. 54 (1938) 899–904.
- [9] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc. 36 (1939) 160-172.
- [10] B.B. Karki, G.J. Ackland, J. Crain, J. Phys: Condens. Matter. 9 (1997) 8579.
- [11] E.B. Christoffel, Annali di Matematica. 8 (1877) 193–243.
- [12] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht and P.C. Schmidt, Intermetallics 2003; 11:23-32
- [13] R. Hill. Proc. Phys. Soc. London A 1952; 65: 349.
- [14] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik Teubner, Leipzig (1928) pp 313 315.
- [15] A. Reuss, Angew. A Math. Mech 1929; 9: 49.
- [16] J.R. Morris, Y. Ye, Y.B. Lee, B.N. Harmon, K.A. Gschneidner, A.M. Russell, Acta Mater. 52 (2004) 4849.
- [17] S.F. Pugh. Philos Mag 45 1954; 45: 823 843

- [18] L. G. Hector, J. F. Herbst, "Electronic and elastic properties of RCo_5 and RCo_5H_n ($R = La, Ce, Pr$)", *Journal of Alloys and Compounds*, 379, 41, 2004.
- [19] L. Vitos, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson. Elastic Property Maps of Austenitic Stainless Steels. *Phys. Rev Lett.*(2002).
- [20] O. L. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids*1963; 24: 909.
- [21] S. Ganeshan, S. L. Shang, H. Zhang, , Y. Wang, , M. Mantina & Z. K. Liu, *Intermetallics*. 17(2009) 313-318.
- [22] E. Schreibe, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York 1973.

Conclusion générale :

Notre travail constitue une contribution à la caractérisation de deux composés ternaires de la famille des Full-Heusler à savoir : Fe_2ScIn ; Fe_2MnIn .

Notre démarche a été guidée par la méthode DFT avec l'approximation de la densité locale (LDA) ; LDA+U.approximation de du gradient généralisé (GGA), la méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT.

Nous avons commencé l'étude de convergence, Ensuite Nous avons effectué une optimisation structurale sur les alliages étudiés pour l'état ferromagnétique.

On remarque que dans tous les cas, notre résultats sont en accord avec celle présentés par Gilleßen , Les moments magnétiques totaux calculés, des deux

composés, ne sont pas en accord avec la règle Slater-Pauling. Nous avons trouvé que les sites de Mn contribuent beaucoup plus au moment magnétique dans le composé Fe_2MnIn . Pour l'autre alliage les atomes de Sc, ont un moment antiparallèle. Toutes les approximations adoptées montrent que le moment magnétique de In est négatif et il ne participe pas directement aux moment magnétique total. nous sommes attaqués aux propriétés électroniques en traçant les schémas de bandes et les densités d'états totale et partielles. Cette partie a été suivie par l'étude des propriétés élastiques où nous avons déterminé les constantes et les modules élastiques ainsi que la température de Debye.

Les propriétés structurales telle que la densité d'état à l'état ferromagnétique des alliages Fe_2MnIn ; Fe_2ScIn montrent clairement le caractère métallique par ce que n'existence pas d'un gap au niveau de Fermi dans une direction de spin.

Abstract:

Density functional theory based on full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method is used to investigate the structural, magnetic, electronic and elastic properties of Heusler alloys Fe_2YIn ($Y=Sc, Mn$), It is shown that calculated the spin magnetic moments using the LSDA, GGA-PBE and LSDA+U approximations, are not in agreement with Slater-Pauling rule. The obtained results of electronic properties show that, these alloys do not exhibit the half-metallicity. The calculation of elastic properties indicates that these materials have a ductile behavior.

Keywords:

Heusler alloys; spin polarization; magnetic moment; spintronics.

Résumé:

Dans ce travail, théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur Laméthode desondes planes augmentées linéarisées(FP-LAPW) est utilisée pour étudier les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques des alliages Full-Heusler Fe_2ScIn et Fe_2MnIn . Il est indiqué que le moment magnétique de ces deux composés n'est pas en accord avec la règle de Slater-Pauling, ces alliages ne présentent pas la demi-métallicité et ils sont des matériaux ductiles.

Mots-clés : Spintronique ; les alliages d'Heusler ; Demi-métal ;Théorie de la fonctionnelle de la densité.

ملخص :

في عملنا هذا يتضح لنا أن نظرية الكثافة الوظيفية التي تعتمد أساسا على تقريب الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) تستعمل من اجل دراسة الخصائص الهيكلية المغناطيسية، الالكترونية، المرونية لخلائط هسلر $Fe_2 ScIn$ و $Fe_2 MnIn$.

يشار ان العزم المغناطيسي لهذين المركبين لا يتفق مع قاعدة سلاتر-بولينغ، هذه الخلائط لاتمثل نصف المعدنية وهي مواد لينة.

الكلمات المفتاحية: الإلكترونيات الدورانية ؛ خلائط هسلر؛ نصف معدن؛ نظرية الكثافة الوظيفية .