

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



كلية العلوم
Faculté des Sciences
Département: Sciences de la matière
Mémoire de Master
Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

Présenté par:
HASSINE Mohamed Tahar

THEME

Etude de l'effet de la structure et les fortes corrélations sur les propriétés électroniques et magnétiques des alliages d' Heusler Co_2VIn et V_2CoIn .

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. BOUCHENAFI Mohamed	Président
Mr. MEBARKI Hanifi	Examineur
Mr. FAID Fares	Encadreur
Mr. BENMKHLOUF Abdenour	Co-Encadreur

Année Universitaire 2019/2020.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail a mon père qui a été mon ombre durant toutes les
années des études.*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse,
Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à
ma mère.*

A mes frères et à mes sœurs,

A toute la famille,

A tous mes amis,

A Tous les professeurs du Département des sciences des matériaux

*A tous qui m'ont aidé de près ou de loin. Je remercie également tous mes collègues et
mes amis pour leur soutien, et leur encouragement.*

Remerciement

Ce travail a été effectué au département de science de la matière, la faculté des sciences à l'université de Amar Telidji, Laghouat (UATL),

*Nous remercions notre encadreur **FAID Fares** maître de conférence classe B à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL), l'attention qu'il nous a apporté, et le cadre de travail qu'il nous a offert. Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si précieux, de m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.*

*Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur **BENMKHLOUF Abdenour**, pour leur dirigé et suivi ce travail.*

*J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur **BOUCHENAFIA Mohammed** maître de conférence A à maître de conférence à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL), pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **MEBARKI Hanifi** maître de conférence à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL) pour avoir m'honoré et faire partie de mon jury.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Messieurs **MAABED Said** **FADELA Mohamed**, **SAADA Sara** et **A. KHEMLLOUL Fakhereddine** pour toute leurs conseils, leurs aides techniques et leurs promptitudes à m'accorder tout l'espace que mes calculs m'amenaient à solliciter Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants et tout la famille du département.*

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à ceux qui, de près ou de loin, chacun à sa manière, ont contribué de mémoire.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	I
<i>Table des matières</i>	II
<i>Liste des figures</i>	IV
<i>Liste des tableaux</i>	VI
<i>Introduction générale</i>	1

Chapitre 1: Cadre théorique des calculs ab-initio

1.1.	Introduction	5
1.2.	Équation de Schrödinger	5
1.3.	L'approximation de Born-Oppenheimer	6
1.4.	L'approximation de Hartree	6
1.5.	Approximation de Hartree –Fock	7
1.6.	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
1.6.1.	Théorème de Hohenberg et Kohn	8
1.6.2.	Théorème de Kohn-Sham	8
1.7.	Fonctionnelle d'échange-corrélation	10
1.7.1	Approximation de la densité locale (LDA)	11
1.7.2.	Approximation du gradient généralisé (GGA)	11
1.8.	Méthode APW	12
1.9.	La méthode de LAPW	14
1.10.	Les énergies de linéarisation (E_l)	15
1.11.	Développement en orbitales locales	15
1.11.1.	La Méthode LAPW+LO	15
1.11.2.	Méthode APW +lo	16
1.12.	La Méthode FP-LAPW	16
1.12.1.	Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	17
1.13.	Le code de calcul Elk	18
	Références	19

Chapitre 2: Etats de l'art en physique de la spintronique

2.1.	Introduction	21
2.2.	Les différentes formes de magnétisme	21
2.2.1.	Le diamagnétisme	21
2.2.2.	Paramagnétisme	22

2.2.3.	Ferromagnétisme	22
2.2.4.	Antiferromagnétisme	23
2.2.5.	Ferrimagnétisme	24
2.3.	La physique des alliages d'Heusler	24
2.3.1	Structure cristalline des alliages full-Heusler	25
2.3.2.	Les alliages half-Heulser	26
2.3.3.	Les alliages d'Heusler quaternaires	27
2.4.	Les applications des alliages Heusler	28
2.4.1.	La magnéto-résistance géante (GMR)	28
2.4.2.	Magnéto-résistance à effet tunnel TMR	28
2.5.	Le ferromagnétisme demi-métallique	29
Références		31

Chapitre 3: Résultats et Discussions

3.1.	Introduction	33
3.2.	Les propriétés structurales et configurations magnétiques	33
3.2.1.	Rappels cristallographiques	33
3.2.2.	Détails de calculs	34
3.3.	Optimisations structurales et ordre magnétique	35
3.4.	Propriétés électroniques	38
3.4.1.	Calcul par l'approche GGA	39
3.4.2.	Calcul par l'approche GGA+U	43
3.5.	Propriétés magnétiques	46
3.5.1.	règle de Slater-Pauling et Slater-Pauling généralisée	46
3.5.2	Les moments magnétiques	46
Références		49
Conclusion Générale		51

Liste des figures

Chapitre 1

- Figure 1.1.** Organigramme décrivant le processus itératif pour la résolution de l'équation de Kohn et Sham. 10
- Figure 1.2.** Séparation de l'espace en région interstitielle et sphères Muffin-Tin (TM). 12

Chapitre 2

- Figure 2.1 .** Diamagnétisme : (a) réseau de spins, (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$, (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ 22
- Figure 2.2.** Paramagnétisme: (a) réseau de spins, (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$, (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$. 22
- Figure 2.3.** Ferromagnétisme : (a) réseau de spins, (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$, (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$. 23
- Figure 2.4.** Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins, (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$, (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$. 23
- Figure 2.5.** Ferrimagnétisme: (a) réseau de spins, (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$, (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$. 24
- Figure 2.6.** Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs. 25
- Figure 2.7.** Les deux structures d'Heusler (Full-Heusler) : a) régulière, b) inverse. 26
Les positions des atomes $X=$ ●, $Y=$ ● et $Z=$ ● sont en coordonnées Wyckoff.
- Figure 2.8.** Structure cristalline des alliages Half-Heusler XYZ et densité d'états de l'alliage NiMnSb: Le site rouge est occupé par $X=$ ●, le site bleu par $Y=$ ● et le site vert par $Z=$ ●. 27
- Figure 2.9.** Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes $X=$ ●, $X'=$ ●, $Y=$ ● et $Z=$ ● sont en coordonnées Wyckoff. 27

- Figure 2.10.** Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique. 29

Chapitre 3

- Figure 3.1.** Structure cristalline du composé X_2YZ dans les deux types Hg_2CuTi et Cu_2MnAl et $X=$ ●, $Y=$ ●, $Z=$ ● 33
- Figure 3.2.** L'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé Co_2VIn dans les deux phases structurales Cu_2MnAl et Hg_2CuTi . 36
- Figure 3.3.** L'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé V_2CoIn dans les deux phases structurales Cu_2MnAl et Hg_2CuTi . 37
- Figure 3.4.** Représentation de la première zone de Brillouin. 38
- Figure 3.5.** Structure de bandes polarisées en spin de Co_2VIn calculée par l'approche GGA-PBE dans la structure d'Heusler régulière. 39
- Figure 3.6.** Structure de bandes polarisées en spin de V_2CoIn calculée par l'approche GGA-PBE dans la structure d'Heusler inverse. 40
- Figure 3.7.** Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de Co_2VIn calculées par GGA-PBE 42
- Figure 3.8.** Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2CoIn calculées par GGA-PBE 42
- Figure 3.9.** Structure de bande polarisée en spin de Co_2VIn calculée par l'approche GGA+U dans la structure d'Heusler régulière. 43
- Figure 3.10.** Structure de bandes polarisées en spin de V_2CoIn calculée par l'approche GGA+U dans la structure d'Heusler inverse. 44
- Figure 3.11.** Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de Co_2VIn calculées par GGA+U. 45
- Figure 3.12.** Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2CoIn calculées par GGA+U. 45

Liste des tableaux

Chapitre 2

Tableau. 2.1.	Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure L21. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage.	26
----------------------	---	----

Chapitre 3

Tableau. 3.1.	La configuration électronique et les R_{mt} (u.a) des alliages d'Heusler Co_2VIn et V_2CoIn .	35
Tableau.3.2.	Les paramètres de maille d'équilibre a (Å), le module de compression B (GPa), la dérivée du module de compression B' et ΔE différence d'énergie entre les configurations Magnétique et Non magnétique.	38
Tableau. 3.3.	Les valeurs calculées du moment total en μB et les moments magnétiques partiels en μB pour l'alliage d'Heusler régulière Co_2VIn .	48
Tableau .4.4.	Les valeurs calculées du moment total en μB et les moments magnétiques partiels en μB pour l'alliage d'Heusler inverse V_2CoIn .	48

Introduction Générale

Introduction Générale

L'électronique de spin peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons [1]. Ce domaine de la physique est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) indépendamment par Albert Fert et Peter Grunberg [2, 3]. Aujourd'hui, la physique de la spintronique [4, 5] a fourni une grande motivation pour la construction de nouveaux matériaux magnétiques permettant de rependre à un certain nombre de défis technologiques. D'intérêt particulier, les demi-métaux ferromagnétiques (HFMs) sont des composés pour lesquels une seule direction de spin présente un gap au niveau de Fermi (E_F), tandis que l'autre direction de spin présente un caractère métallique et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

Le comportement des matériaux demi-métallique ferromagnétique a été prédit par Groot et al par les méthodes de premier principe (*ab-initio*) sur la base des calculs de la structure de bande pour les alliages Half-Heusler NiMnSb et PtMnsb. Après cette prédiction théorique, plusieurs demi-métaux ont été découverts et étudiés tels que les structures de pérovskites [6], les oxydes CrO₂ [7, 8] et certains métaux de transitions [9,10]. Les premières synthèses des alliages d'Heusler à base de cobalt, les premières prédictions théoriques et indications de la demi-métallicité sont rapportées sur les couches de Co₂MnAl et Co₂MnSn par Kubler et Co₂MnSi, Co₂MnGe par Ishida [11]. Depuis l'étude de Gotoh [12], un grand nombre de composés tel que les alliages d'Heusler qui ont un intérêt majeur en spintronique. Ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin.

L'intérêt des techniques de calcul *ab-initio* pour la compréhension des résultats expérimentaux n'étant plus à démontrer, nous avons choisi d'effectuer des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour répondre aux diverses questions se posant autour des alliages d'Heusler. L'ambition de ce mémoire est d'apporter une contribution en élargissant le savoir théorique sur les alliages d'Heusler : ces derniers peuvent alors être choisis pour faire partie intégrante de dispositifs de l'électronique de spin plus performants.

La classe des composés Heusler y compris les composés XYZ et X₂YZ n'ont pas seulement un nombre infini de membres, mais aussi une grande variété de propriétés qui peut être trouvées dans cette classe de matériaux, allant de semi-conducteurs

ferromagnétiques, semi-métalliques, supraconducteurs et isolants topologiques de mémoire.

Au cours de la dernière décennie, les alliages Heusler ont attiré une attention particulière en raison de leurs propriétés intéressantes dans les applications pratiques comme les domaines magnéto électronique et spintronique, aussi ils restent attractifs pour d'autres applications techniques comme les dispositifs d'injection de spin les filtres à spin [13], les jonctions de tunnels [14] ou les dispositifs GMR en raison de haute température de Curie par rapport à ces composés [15].

Les alliages d'Heusler sont des alliages ternaires intermétallique constituant deux grands groupes : les Half Heusler avec la formule chimique XYZ et les full-Heusler avec la formule chimique X_2YZ où X, Y sont des métaux de transitions et Z est un élément s et p. Les full-Heusler cristallisent dans la phase $L2_1$ de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Les trois éléments chimiques s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents. Les deux atomes de X se positionnent aux sites tétraédrique c'est-à-dire les sites (0, 0, 0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ alors que les atomes Y et Z se trouvent au niveau des sites octaédriques ainsi qu'aux positions $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ pour les atomes Y et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ pour les atomes Z. Si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période $Z(Y) > Z(X)$, on distingue les Heusler inverses. En effet cette structure est souvent observée par les matériaux à base de Mn. La structure d'un Heusler inverse est décrite par quatre sous réseaux cfc. Les atomes X sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et 4c $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ respectivement.

Dans ce mémoire nous allons étudier les propriétés structurales électroniques et magnétiques des alliages full-Heusler des composés Co_2VIn et V_2CoIn par la méthode des ondes planes linéairement augmenté à potentiel total (FP-LAPW) sur la base de la (DFT) qui est implanté dans le code Elk. Mises à part l'introduction et la conclusion générale, ce mémoire s'articule autour de trois chapitres.

- ✚ Le premier chapitre est consacré à la description de la théorie de la densité fonctionnelle DFT et la méthode FP-LAPW.
- ✚ Dans le deuxième chapitre on parle de la spintronique et les alliages Heusler et les matériaux utilisés dans ces alliages, qu'elle que phénomène liés à la technologie.
- ✚ On regroupe les différents résultats obtenus et leurs interprétations dans le troisième chapitre.

References

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 2024.
- [2] A. Fert F. Nguyen Van Dau F. Petroff P. Etienne-G. Creuzet A. Friederich M. N. Baibich, J. M. Broto and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, **61** (21)(2472 - 2475): 219, November 1988.
- [3] F. Saurenbach G. Binasch, P. Grünberg and W. Zinn. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical Review B*, **39** (7)(4828 - 4830): 219, March 1989.
- [4] R. J. Jr. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry and J. M. D. Coey, *Science* **282**. (1998) 85.
- [5] V.P. Antropov A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson and V.A. Gubanov. Local spin-density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **67**, (1) (2472 - 2475):65 – 74, November 1987.
- [6] S. M. Watts, S. Wirth, S. von Molner, A. Barry and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B* **61**, (2000) 9621.
- [7] N. E. Brener, J. M. Tyler, J. Callaway, D. Bagayoko and G. L. Zhaw, *Phys. Rev. B* **61**, (2000) 16852.
- [8] B. G. Liu. *Phys. Rev. B* **67**, (2003) 172411.
- [9] J. C. Zheng and J. W. Davenport, *Phys. Rev. B* **69**, (2004) 144415.
- [10] J. Kubler, A. Williams and C. Sommers (1983). *Phys. Rev. B* **28** (1983) 1745
- [11] S. Ishida, T. Fujii and S. Asano, *Phys. B Condens. Matter*. **245**, (1998) 1.
- [12] M. Gotoh, M. Phashi, T. Kanomata and Y. Yamaguchi, *Physica B* **306** (1995) 213.
- [13] Y. Miura, H. Uchida, Y. Oba, K. Abe and M. Shirai, *Phys. Rev. B* **78**, pp. 064416(1-10) (2008).(2009).
- [14] B. Hülßen, M. Scheffler, P. Kratzer, *Phys. Rev. B* **79**, pp. 094407(1-9) (2009).
- [15] I. Zutic, J. Fabian and S. D. Sarma. *Rev. Mod. Phys.* **76**, pp. 323-410 (2004).

Chapitre 1

Cadre théorique des calculs

ab-initio

1.1 Introduction

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser des variables ajustables. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Density Functional Theory) qui constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la théorie de la fonction de densité (DFT) et les approximations utilisées de cette dernière qui est utilisée dans les calculs ab-initio pour calculer les propriétés physiques des matériaux.

1.2 Équation de Schrödinger

Pour un corps solide constitué de N noyaux et N électrons. L'équation qui décrit ce système quantique dans son état fondamental est l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit comme suit [1]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1-1)$$

Où

H : représente l' Hamiltonien.

Ψ : la fonction d'onde du système.

E : l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien de l'équation (1-1) est donné par l'expression suivante :

$$H = T_N + T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (1-2)$$

T_N : l'énergie cinétique des noyaux.

T_e : l'énergie cinétique d'électrons.

V_{ee} : l'énergie d'interaction entre électrons.

V_{Ne} : l'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.

V_{NN} : l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux.

La résolution de l'équation (1.1) d'un N Corps ce qui est impossible analytiquement, pour cela de nombreuses approximations ont été élaborées afin de pouvoir résoudre cette équation.

1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation pour simplification de l'équation (1.1) est l'approximation adiabatique [2] faite en 1926 par Born et Oppenheimer, qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation est basée sur la très grande différence entre les masses des noyaux et des électrons ($m_{proton} = 1836 m_e$) ceci étant due les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux. Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique. Ainsi, l'énergie potentielle V_{NN} devient une constante.

$$\Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}) = \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \times \phi_N(\{\vec{R}_i\}) \quad (1.3)$$

De ce fait, l'Hamiltonien se réduit à un Hamiltonien électronique :

$$H_{tot} = T_e + V_{ee} + V_{ex} \quad (1.4)$$

T_e : L'énergie cinétique du gaz d'électron.

V_{ee} : L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

V_{ex} : Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe.

La fonction d'onde électronique $\Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\})$ vérifie l'équation suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.5)$$

L'équation obtenue (1.3) est plus simple mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree

1.4. L'approximation de Hartree

Cette approximation est basée sur le modèle électronique indépendant, où consiste à supposer que le déplacement de chaque électron dans le champ moyen (électronique et nucléaire), et ainsi notre problème passe d'un grand nombre d'électrons à un seul électron, et l'hamiltonien écrit comme suit [3] :

$$\Psi_e(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.6)$$

1.5. Approximation de Hartree –Fock

En 1930, Fock montra que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe de Spin le principe d'exclusion de Pauli-selon fock, le modèle Hartree a été introduit en introduisant le principe de spin du système électronique, afin qu'ils existent N! probabilité de distribuer des électrons en N position ($\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \dots \dots \vec{r}_N$) où la fonction d'onde est écrite sur forme spécifique de l'ardoise [4, 5].

$$\Psi_e = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2)\psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(r_N)\psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: la constante de normalisation

Les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

1.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept de base de la théorie de la densité fonctionnelle est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. Cet outil est actuellement utilisé pour la description et l'analyse de plusieurs propriétés physiques et mécaniques des solides cristallins, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. L'extension au cas dépendant du temps a été formulée assez récemment et est l'une des rares théories bien fondées permettant l'étude de scénarios dynamiques (telle l'irradiation) dans les systèmes électroniques complexes.

La théorie de la fonctionnelle de la densité montre qu'il est possible de décrire toute la complexité de problème à N corps par l'intermédiaire d'un système non-interagissant (appelé effectif) dont l'Hamiltonien peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité totale à un corps (à l'hypothèse de Kohn-Sham près).

Cette idée est principalement due au travail de Thomas [6] et Fermi [7] dans l'année 1927 bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT.

1.6.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964) [8]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes suivants :

- **Théorème 1**

Ce théorème démontre que la densité électronique $\rho(r)$ est une seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques de tout système. Hohenberg et Kohn ont représenté V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité des électrons $\rho(r)$, par conséquent la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$.

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d(r) \quad (1.7)$$

Avec

$$F_{HK} = [E[\rho(r)]] = T[\rho] + V[\rho] \quad (1.8)$$

$E[\rho(r)]$: représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$V_{ext}(r)$: représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

V : est l'interaction électron-électron.

- **Théorème 2**

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 .

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (1.9)$$

Pour un nombre d'électrons fixés et un potentiel extérieur, l'état fondamental du système est le minimum de la fonctionnelle d'énergie et $\rho_0(r)$ la densité fondamentale qui minimise cette fonctionnelle. Alors à partir de la densité électronique de l'état fondamental, toutes les propriétés d'un système défini par le potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées. L'énergie atteint sa valeur minimale si seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

1.6.2. Théorème de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [9] 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 :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.10)$$

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 :

$$E_{V_{ext}}[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (1.11)$$

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

V_{ext} : inclue l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de Kohn et Sham sont les suivantes:

- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.12)$$

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

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.13)$$

- La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N équations de Schrödinger afin d'obtenir les Ψ_i

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{et } i = 1, \dots, N \quad (1.14)$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto-cohérente.

En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$ est obtenu pour lequel l'équation (1.13) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

Pratiquement, la résolution de l'équation (1.13), ce fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent, illustré par l'organigramme de la (Figure 1-1).

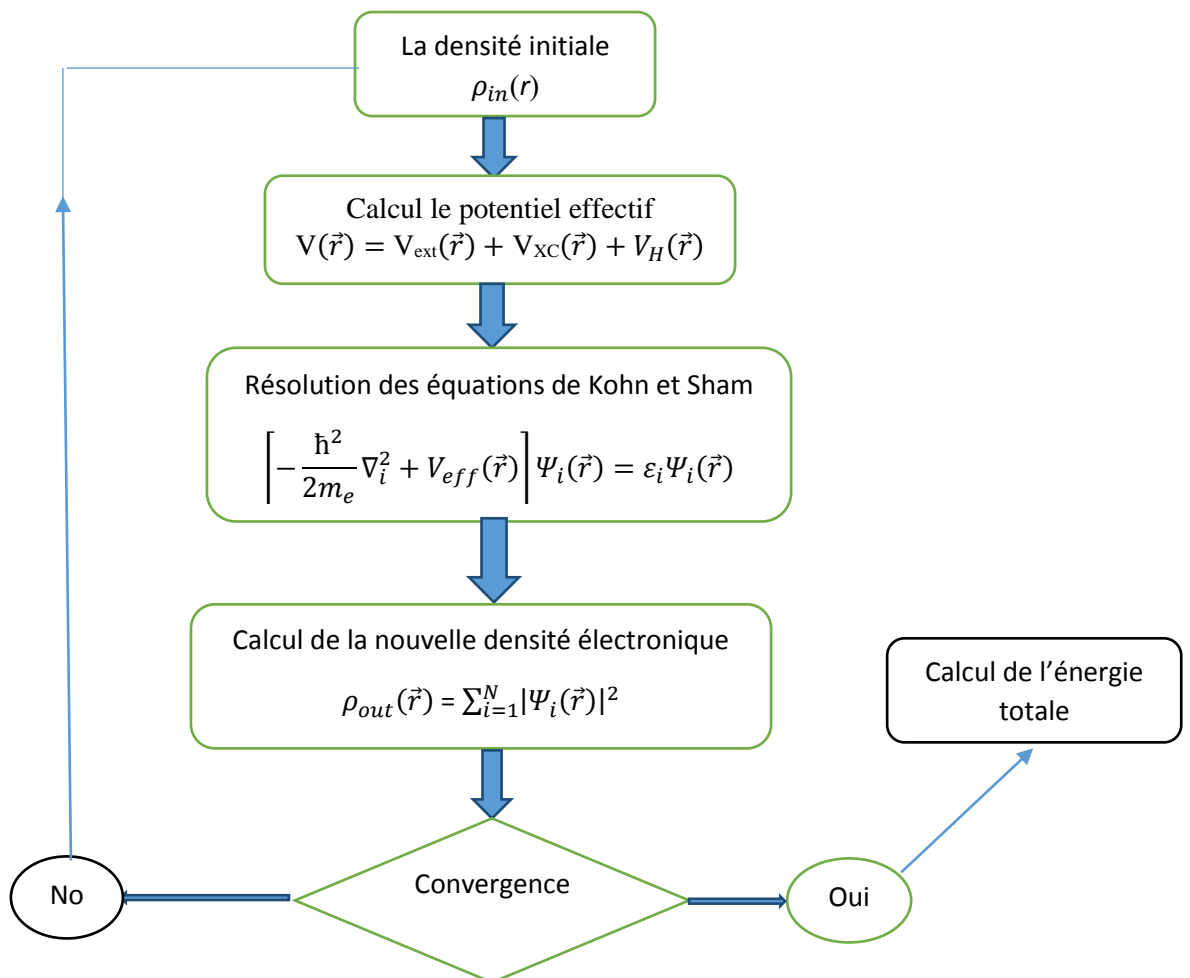


Figure. 1.1. Organigramme décrivant le processus itératif pour la résolution de l'équation de Kohn et Sham.

1.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS

difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[n(r)] d^3r \quad (1.15)$$

$\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}$: est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point, elle dépend de $\rho(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

1.7.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électron uniforme pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. A cet effet, cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. Cette énergie est considérée comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . L'énergie d'échange et de corrélation totale s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule $\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}$ par l'équation suivante [10].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.16)$$

Où, $\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

1.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les fonctionnelles de gradient généralisé (GGA), en général, c'est une constituent une amélioration des fonctionnelles LDA décrites précédemment. Le terme de gradient généralisé vient du fait qu'on «corrige » l'expression LDA de l'énergie d'échange-corrélation par une expression dépendante du gradient de la densité électronique, en jouent sur la portée de ce gradient pour obtenir les propriétés électroniques désirées, et de leurs gradients s'écrivent de la forme générale suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.17)$$

Où, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme [11].

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA fournisse une meilleure description de l'énergie totale, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre, des modules

d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale [12]. En revanche en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Vander Walls, liées à des corrélations de longue portée. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faible.

1.8. Méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [13]. Cette méthode est basée sur les remarques suivant, au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde présentent une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solution radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et des ondes dans la région interstitielle.

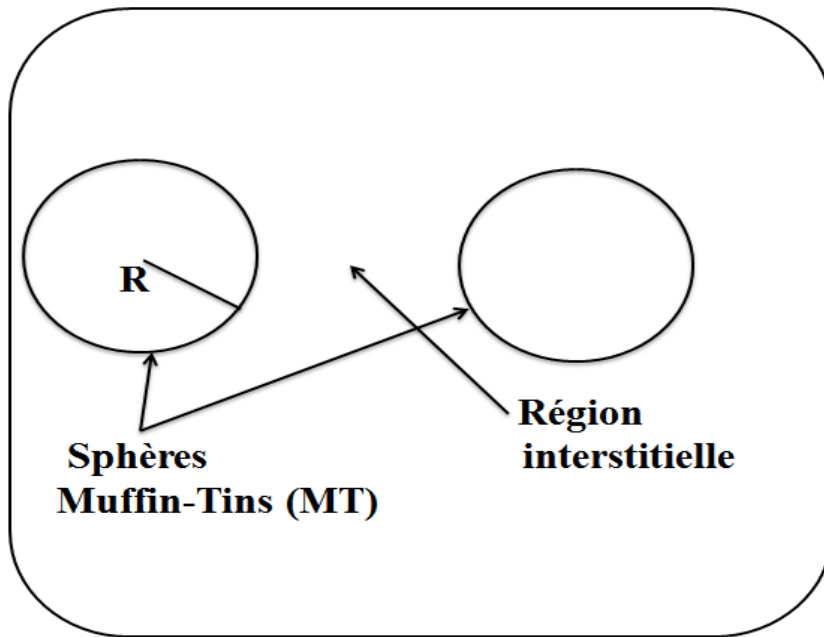


Figure 1.2. Séparation de l'espace en région interstitielle et sphères Muffin-Tin (TM).

Donc à partir de la remarque de Slater, on peut écrire la fonction d'onde $\phi(r)$ sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (1.18)$$

Où,

$\emptyset(r)$: la fonction d'onde

Ω : le volume de la cellule unitaire

$U_l(r)$: la fonction radiale

$Y_{lm}(r)$: l'harmonique sphérique

G : le vecteur du réseau réciproque

K : le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin

La résolution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger donne la solution régulière $U_l(r)$ qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) rU_l(r) = 0 \quad (1.19)$$

Où, $V(r)$ c'est le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiale, définies par cette équation (1.19) sont des fonctions orthogonales à tout état propre du cœur. Mais cette orthogonalité se disparaît en limite de la sphère [14]

Comme on peut le remarquer dans l'équation de Schrödinger suivant :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (1.20)$$

Où, U_1 et U_2 sont des solutions radiale pour les énergies E_1 et E_2 .

Ces différents choix des fonctions d'onde sont justifiés par les remarques de Slater: les solutions de l'équation de Schrödinger sont des ondes planes lorsque le potentiel est constant. Dans le cas de potentiel sphérique, les solutions sont des fonctions radiales.

On sait que dans la région « Muffin-Tin » le potentiel et les fonctions d'onde présentent une symétrie sphérique, donc cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure symétrique comme la structure cubique à faces centrées, et de mois en mois satisfaisant pour la diminution de symétrie du matériau.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\emptyset(r)$, à la surface Muffin-Tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existant dans les régions interstitielles, après quelques calculs, on trouve que

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R)} \sum_G C_G j_l (|K + g|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (1.21)$$

Les coefficients A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G , et les énergies E_l sont les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont décrit par le coefficient G deviennent compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères.

La méthode APW ainsi présente quelques difficultés :

1- La valeur de E doit être celle de la valeur propre de l'Hamiltonien associée à $\phi(r)$. mais la fonction $\phi(r)$ est inconnue, il faut donc commencer par une valeur initiale supposée E pour obtenir la fonction d'onde et résoudre le problème par une série d'itération.

2- $U_l(r)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm} , cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule aux limites de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales.

La méthode APW n'est plus utilisée actuellement car elle est remplacée par les méthodes dérivées LAPW [15, 16], LAPW+LO, et APW+LO [17].

1.9. La méthode LAPW

Une amélioration de la méthode APW est la méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Koelling et Anderson qui est basée sur l'idée suivant : la représentation de la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères MT se fait par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)_l$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW.

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (1.22)$$

Et les fonctions $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)_l$ satisfaisant la condition suivant :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (1.23)$$

Donc les fonctions d'onde augmentées deviennent des fonctions de base qui s'écrivent sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (1.24)$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont des coefficients du développement en harmonique sphérique Y_{lm} ils sont de même nature, et comme la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle.

Par conséquent La fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et l'énergie E_l

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (1.25)$$

Où: $O((E - E_l)^2)$: C'est l'erreur quadratique énergétique. La précision dans la méthode LAPW est contrôlée par deux paramètres : $R_a^{min} K_{max}$ et l_{max}

R_a^{min} : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-Tin.

K_{max} : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

l_{max} : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-Tin.

1.10. Les énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur, mais cette condition n'est pas satisfaite dans le cas où il n'y a pas le même nombre d'états de cœur. Par conséquent il y a un risque de confondre les états de semi cœur avec les états de valence, donc pour éliminer le problème de non orthogonalité de quelque états de cœur dans la méthode LAPW, on est besoin de faire une modification au niveau de E_l . La meilleure solution dans certains cas est d'utiliser un développement en orbitales locales, mais cette option n'est pas disponible dans tous les programme, donc on doit choisir un rayon de Muffin Tin sphère le plus grand possible.

1.11. Développement en orbitales locales

1.11.1. La Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, pour cela on ajoute un troisième type de fonction de base C_{lm} [18]. Donc on écrit ces orbitale locale sous la forme d'une

combinaison linéaire de deux fonction radiale et la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonction:

$$\phi(r)_{lm}^{LO} = \begin{cases} 0 & r > R \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm} & r < R \end{cases} \quad (1.26)$$

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} .

A partir de ces modifications, on peut traiter l'ensemble des bande par une seul fenêtre d'énergie [19]. Un orbital est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné. Un orbital local est égal à zéro dans la région interstitielle.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composées beaucoup plus large.

1.11.2. Méthode APW +lo

Une base « APW+lo » est définie par une combinaison des deux types des fonctions d'ondes.

Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergie E_l .

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (1.27)$$

Et des orbitales locales définies par :

$$\phi(r)_{lm}^{LO} = \begin{cases} 0 & r > R \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{lm} & r < R \end{cases} \quad (1.28)$$

Les orbitales qui convergent plus lentement ou bien les atomes ayant une petite taille de sphèresont écrit avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [19].

1.12. La Méthode FP-LAPW

La méthode FPLAPW (Full-potentiel linearezed Augmented Plane Waves) combine le choix de groupe de base LAPW (équation (1.28) avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères Muffin Tins [20]. Donc on écrit le potentiel sous la forme :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_k e^{iKr} & r > R \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (1.29)$$

Et la densité sous la forme

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_k e^{iKr} & r > R \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (1.30)$$

Cette méthode est devenue possible avec le développement d'une technique pour l'obtention du potentiel de coulomb pour une densité de charge périodique sans aucune approximation de forme et avec l'inclusion des éléments de la matrice Hamiltonienne.

1.12.1. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT. Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle.

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} e^{ik_n \cdot r} \quad (1.31)$$

Avec : $k_n = k + k_n$

et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) \quad (1.32)$$

Avec

Ω : Est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et k_n un vecteur du réseau réciproque.

La méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh

$$\phi(k_n, R) = 4\pi\Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R) \quad (1.33)$$

Et tenant compte la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(K_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (1.34)$$

Avec :

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R) - \left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R)}{R^2 \left[\left(\frac{d}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{dU_l}{dr} \right) \right]} \quad (1.35)$$

Et

$$B_{lm}(K_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (1.36)$$

Avec

$$b_l(k_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R)}{R^2 \left[\left(\frac{d}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{dU_l}{dr} \right) \right]} \quad (1.37)$$

1.13. Le code de calcul Elk

Elk est un code de calcul pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la méthode FP-LAPW. Ce package est un programme qui permet d'accéder à l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes construits avec des électrons et noyaux comme des solides périodiques [21]. Elk relativement n'est pas le plus rapide des codes mais il est le mieux entretenu, grâce aux programmeurs qui y contribuent en fonction de leurs intérêts et leurs priorités de recherche. Elk est mis à la disposition du public dans le cadre du GNU General Public Licence et les sources sont libres d'accès.

Références

- [1] E. Schrödinger. (erste Mitteilung). *Ann. Physik.* 79, 361 (1926).
- [2] M. Born and J.R. Oppenheimer. *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge philos. Soc.* 89, 24, 1928.
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [5] V. Fock, "Naherungsmethode Zur losung des quantenmechanischen mehrkorper probleme ", *Z. Phys.* 61: 126, (1930).
- [6] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927
- [7] E. Fermi, "Un metodostatistico per la determinazione di alcune priorietadell' atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [8] John C. SLATER. *Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1.* McGrawHill, (1960).
- [9] W. Kohn, L.J. Sham "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.* 140 (1965), A1133-A1138.
- [10] Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry 2nded*, Wiley (2007).
- [11] V. Sahni, *Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation.* , New York.
- [12] J.Hutter, "Introduction to Ab Initio Molecular Dynamics"(University of Zurich, 2002).
- [13] Mark E. Casida, *La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps.*
- [14] R.M. Martin, 'Methods of Electronic Structure' (Cambridge university press, 2004).
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, and M Ernzerhof, *phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [16] Christofer J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry 2nded*, Wiley (2004).
- [17] Guillemoles. J.F. Lusson. A, Cowache. P, Massaccesi. S, Vedel. J, Lincot. D. *Advanced Material*, 6, 379(1994),
- [18] Christofer J. Cramer. *Essentials of computational Chemistry, theorie and module 2^{ed}*(2004).

[19] O. Krogh. Andersen. "Linear method sinbandtheory". **Physical Review B**, **12(8)**: 3060–3083, October 1975.

[20] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman. "Full potential consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule". **Physical Review B**, **24(2)**: 864–875, July (1981).

[21] <http://elk.6.3.22.sourceforge.net>

Chapitre 2

*Etats de l'art en physique de
la spintronique*

2.1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons rappeler les notions importantes sur la physique de la spintronique pour mettre l'accent sur l'intérêt et la motivation du sujet. Tout d'abord, nous allons aborder brièvement les différentes formes de magnétisme (diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme). La deuxième partie de ce chapitre est réservée à une présentation des matériaux demi-métallique et plus particulièrement des alliages d'Heusler.

2.2. Les différentes formes de magnétisme

Les propriétés magnétiques d'un corps sont dictées par le moment magnétique individuel m_i de l'atome constituant le matériaux et par l'orientation et le comportement de tous ces moments m_i à l'intérieur de la matière. En se basant sur ces deux critères, on classe les matériaux souvent dans les catégories suivantes.

2.2.1 Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière atomique (matière constituée d'atomes), l'origine du diamagnétisme est un phénomène quantique pouvant être expliqué par la modification du mouvement orbital des électrons autour du noyau atomique. Lorsqu'on applique un champ magnétique H les électrons dans la matière vont avoir un mouvement supplémentaire autre que le mouvement naturel qu'ils ont dans la matière. Ce mouvement va créer un moment magnétique m_{in} induit par le champ : m_{in} est opposé au champ H [1].

La susceptibilité magnétique des matériaux diamagnétiques est très faible et négative, autour de 10^{-5} ou 10^{-6} . Le champ magnétique induit par ce phénomène est donc très faible.

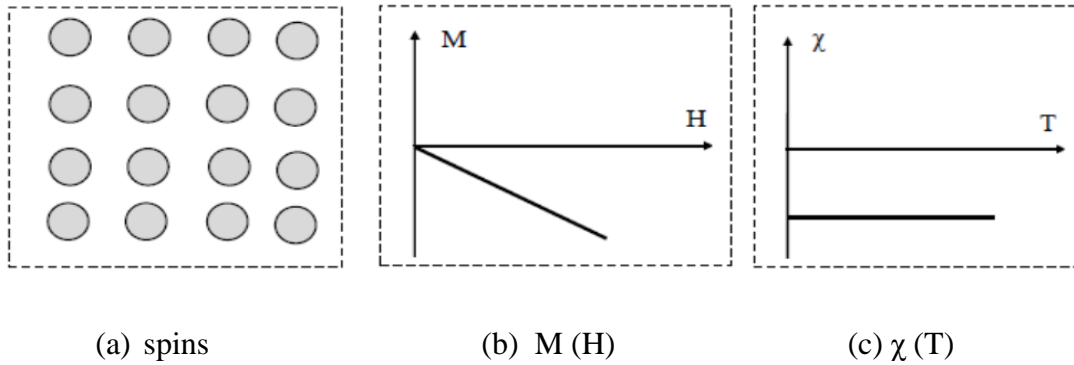


Figure 2.1. Diamagnétisme : (a) réseau de spins, (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$, (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [2].

2.2.2 Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué, (leur susceptibilité magnétique est positive mais très faible, de l'ordre de 10^{-3}) [3]. Chaque atome d'un tel matériau a un moment magnétique non-nul. Sous l'action d'un champ extérieur, les moments magnétiques s'orientent et augmentent ce champ, qui décroît cependant avec la température, l'agitation thermique désorientant les dipôles élémentaires. Les matériaux paramagnétiques perdent leur aimantation dès qu'ils ne sont plus soumis au champ magnétique.

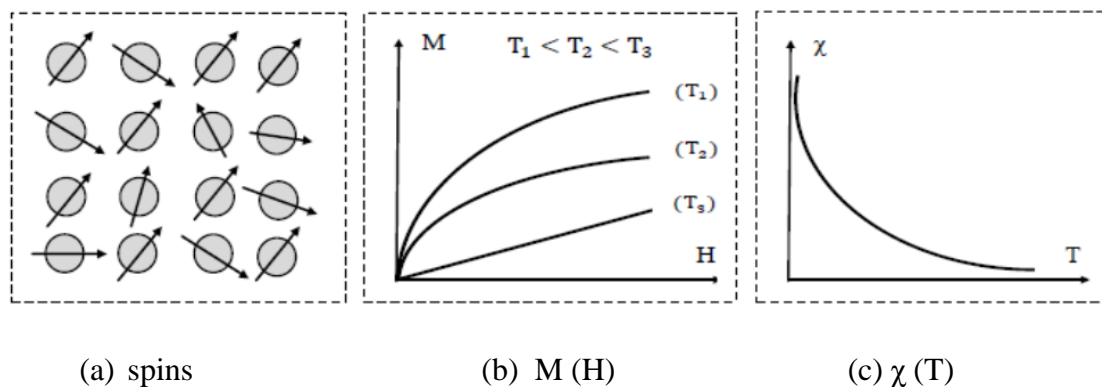


Figure 2.2 Paramagnétisme: (a) réseau de spins, (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$, (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [2].

2.2.3. Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques possèdent une susceptibilité grande et positive au champ magnétique extérieure. Ils présentent une forte attraction aux champs magnétiques et sont capables de conserver leurs propriétés magnétiques après suppression du champ magnétique externe. Les matériaux ferromagnétiques possèdent quelques électrons non

appariés, aussi leurs atomes ont un moment magnétique net. Tous les spins sont ordonnés parallèlement dans le réseau cristallin (la même direction). Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie ferromagnétique [4].

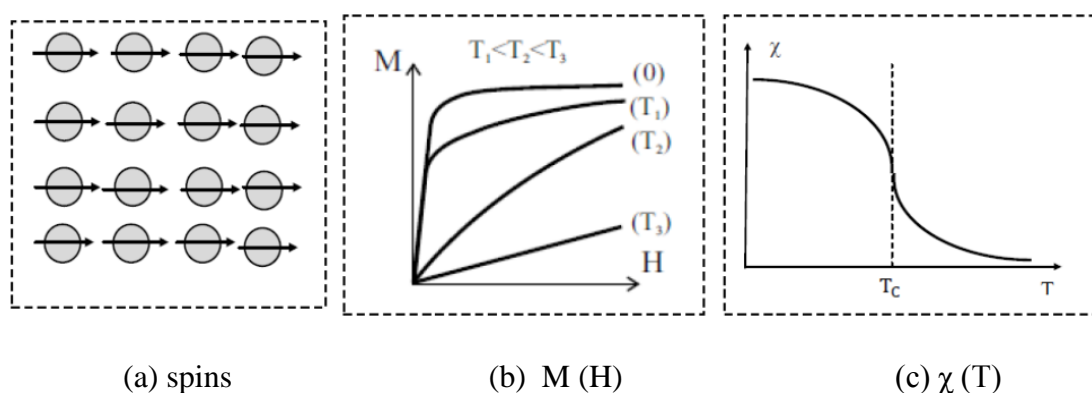


Figure 2.3. Ferromagnétisme : (a) réseau de spins, (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$, (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [2].

2.2.4. Antiferromagnétisme

L'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques [5].

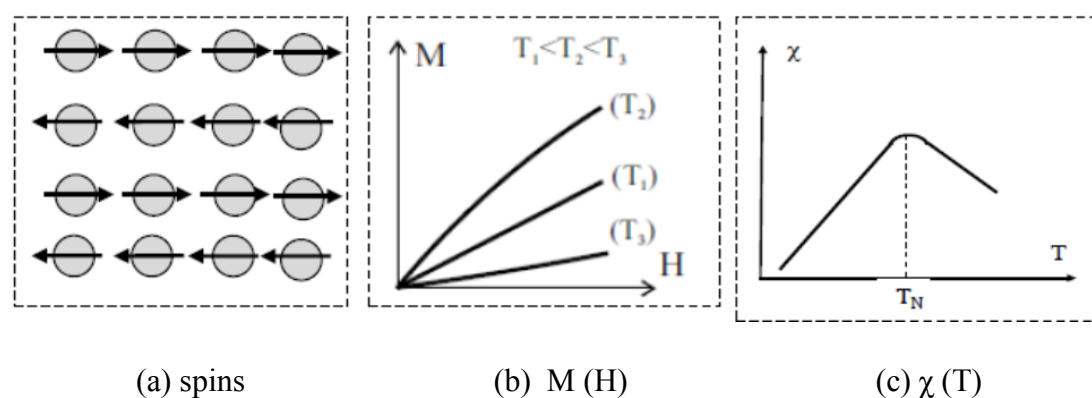


Figure 2.4. Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins, (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$, (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [2].

2.2.5 Ferrimagnétisme

Ferrimagnétique est un corps dont les moments magnétiques sont alignés antiparallèlement, les domaines magnétiques constituent des ensembles pouvant être alignés dans des sens opposés mais leur moment magnétique résultant diffère de zéro alors que le champ extérieur est nul. Le ferrimagnétisme s'observe dans des matériaux comportant deux types d'atomes se comportent comme des aimants de force différente et orientés en sens contraire [6].

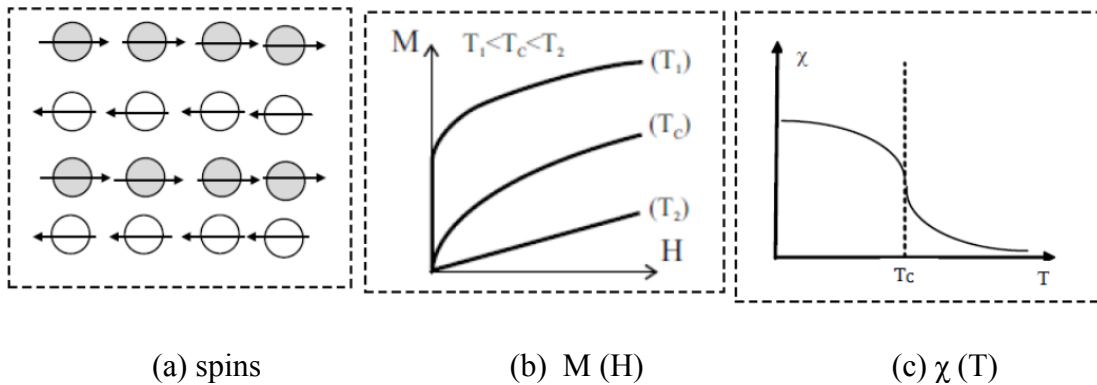


Figure 2.5. Ferrimagnétisme: (a) réseau de spins, (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$, (c) la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ [2].

2.3 La physique des alliages d'Heusler

Depuis la naissance de la physique de la spintronique, les Heusler font encore l'objet de recherches et occupent une place intéressante en physique des matériaux à cause de leurs diverses propriétés magnétiques et électroniques. L'histoire de cette classe des matériaux peut être remontée à l'année 1903, *Fritz Heusler* a découvert qu'un alliage avec une formule du type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique [7]. C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par *Bradley* et *Rodger*, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [8]. Après un répit médiatique, cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallité pour le demi-Heusler NiMnSb [9]. Cette propriété électronique, caractérisée par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins, est intensément. De nombreuses autres propriétés intéressantes ont été trouvées comme la semi conductivité dans l'alliage Fe_2TiSi , la supraconductivité dans Ni_2ZrGa [10], systèmes de fermion lourds comme Cu_2CeIn et effet mémoire de forme Ni_2MnGa [11].

Même les isolants topologique sont été récemment prédits dans V₂YBi [12, 13]. Cette classe de matériaux attirent potentiel l'attention des physiciens grâce à des calculs ab-initio prédisant la demi-métallicité de nombreux membres de ladite sous-famille [14, 15], recherchée dans la communauté de l'électronique de spin.

2.3.1. Structure cristalline des alliages full-Heusler

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X₂YZ et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée L₂₁ est représentée sur la figure 2.2. Le prototype de cette structure régulière est Cu₂MnAl [16, 17]. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225), les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2). Chaque atome est situé dans un environnement cubique. Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes Y et 4 atomes Z, alors que les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atomes X. Toutes ces informations sont présentées dans le tableau 2.1. Généralement, les atomes X et Y sont des métaux de transition et l'atome Z est un élément du groupe principal ; la liste exhaustive des combinaisons d'éléments aboutissant à un alliage d'Heusler est résumée sur la Figure 2.6.

X₂YZ Heusler compounds

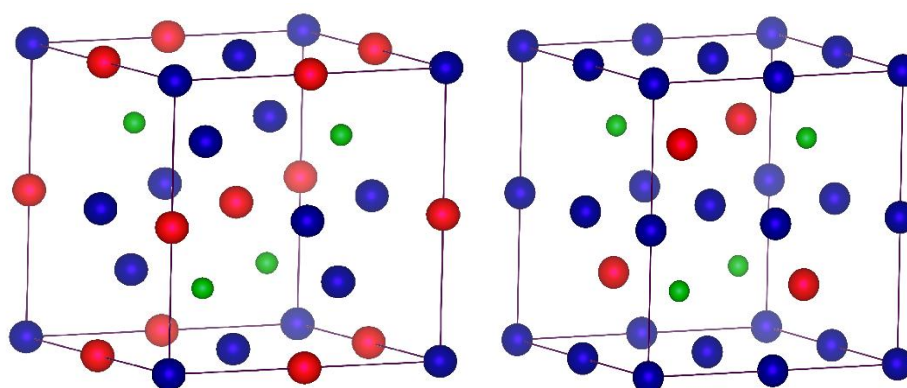
H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure 2.6. Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse et différente est observée. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X, avec le prototype Hg_2CuTi . Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique $F\bar{4}3m$ (groupe d'espace N° 216) comme illustré sur la figure 2.7.

Atome	1 ^{er} voisins	d/a_0	2 ^{ème} voisins	d/a_0	3 ^{ème} voisins	d/a_0
X	4Y et 4Z	0.433	6X	0.5	12X	0.707
Y	8X	0.433	6Z	0.5	12Y	0.707
Z	8X	0.433	6Y	0.5	12Z	0.707

Tableau 2.1: Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure L21. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage.



a) Structure Heusler inverse

b) Structure Heusler régulière

Figure 2.7. Les deux structures d'Heusler (Full-Heusler) : a) régulière, b) inverse. Les positions des atomes X= (rouge), Y= (bleu) et Z= (vert) sont en coordonnées Wyckoff.

2.3.2. Les alliages half-Heusler

Ce type d'alliages est chimiquement défini par la formule XYZ. Il cristallise dans une structure cubique non-centro symétrique groupe d'espace ($n^{\circ}216, F\bar{4}3m, C1_b$) où les éléments X, Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4) dans la phase chimique la plus ordonnée. Cette structure

correspond à celle d'un alliage full-Heusler X_2YZ où un atome X sur deux aurait été retiré de la cellule élémentaire [18].

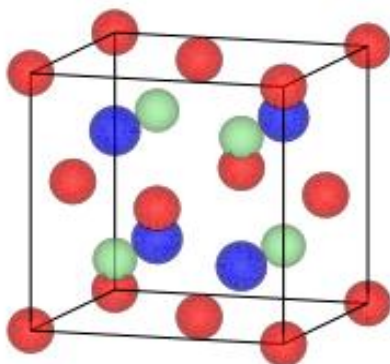


Figure 2.8. Structure cristalline des alliages Half-Heusler XYZ de l'alliage NiMnSb:

Le site rouge est occupé par $X=$ ●, le site bleu par $Y=$ ● et le site vert par $Z=$ ●

2.3.3. Les alliages d'Heusler quaternaires

Dans une structure full-Heusler X_2YZ , où chaque site de sous-réseau est occupé par un élément différent c'est-à-dire l'un des éléments X est substitué par un autre élément de métal de transition X' . L'alliage, d'Heusler formé est un quaternaire avec la formule chimique $XX'YZ$. Cette structure présente le prototype $LiMgPdSn$ (Space group no.216; F43m) [19]. Dans cette optique, les deux éléments différents X et X' situent dans les positions $4a$ et $4d$, respectivement, Y est placé sur les positions $4b$ et Z sur les positions $4c$ comme illustrer la figure 2.9 [20].

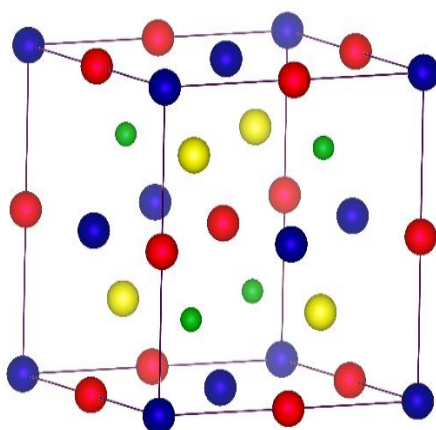


Figure 2.9. Structure Heusler quaternaire ($LiMgPdSn$). Les positions des atomes $X=$ ●,

$X'=$ ●, $Y=$ ● et $Z=$ ● sont en coordonnées Wyckoff.

2.4. Les application des alliages Heusler

2.4.1 La magnétorésistance géante (GMR)

En 1986, l'influence de magnétorésistance géante (GMR) sur les couches multi magnétiques a été découverte par P. Grunberg [21] et A. Fert [22]. La GMR est un effet quantique observé dans les structures de films minces composé d'une alternance de couche ferromagnétiques Fe et de couches non magnétiques Cr. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe. Il existe un couplage antiferromagnétique entre les aimantations de deux couches ferromagnétiques successives à travers la couche non magnétique. Ce couplage tend à aligner les aimantations des couches ferromagnétiques successives de façon antiparallèle en champ magnétique nul. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les aimantations tournent dans la direction du champ jusqu'à devenir parallèles au champ à saturation. Deux paramètres principaux sont utilisés pour quantifier la magnétorésistance géante. Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante:

$$MR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad 2.1$$

Où $R_{\uparrow\downarrow}$ et $R_{\uparrow\uparrow}$ sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

Des structures artificielles plus complexes, appelées vanes de spin, ont été pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. La magnétorésistance géante est aussi observée dans des composés granulaires, par exemple dans les matrices de cuivre contenant des granules de cobalt. Cependant, les effets ne sont pas aussi importants que ceux présentés par les multicouches et les champs de retournement des aimantations sont également plus élevés.

2.4.2. Magnétorésistance à effet tunnel TMR

La magnétorésistance à effet tunnel (TMR) fut découverte en 1975 par Michel Jullière, utilisant du fer comme matériau ferromagnétique et du Germanium comme isolant. C'est une propriété qui apparait quand deux matériaux ferromagnétiques sont séparés par une fine membrane isolante de l'ordre de 1nm. La résistance électrique opposée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à un autre à travers la couche

isolante varie en fonction de l'orientation relative des deux couches magnétiques. Cette résistance atteint généralement son maximum dans un alignement antiparallèle.

Mais ce n'est pas qu'après l'obtention d'une magnétorésistance tunnel élevée à température ambiante que la communauté scientifique s'est focalisée sur l'effet tunnel polarisé en spin, Jusqu'en 1995 grâceaux travaux de Jagadeesh Moodera.

2.5. Le ferromagnétisme demi-métallique

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 demi-métallique [23, 24]. De Groot et all. Ont développé un système de classification du ferromagnétisme demi-métalliques en trois groupes distingue (Figure2.10).

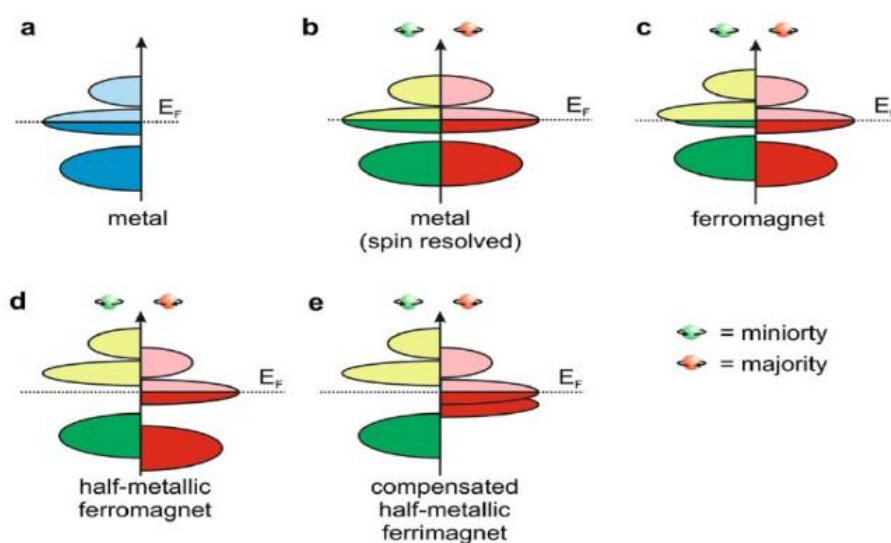


Figure 2.10. Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique.

La Figure.2.10. donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (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 demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro et la disparition des interactions spin-orbite. Comme la plupart des composés d'Heusler ne contiennent que des éléments 3d donc ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme demi-métallique.

Références

- [1] F. Faid thèse de doctorat : « Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe » Université Mohamed Boudiaf d'Oran.
- [2] M. Boudjerda, « Etude d'un isolateur coplanaire en bande X pour des applications télécoms », Université Ferhat Abbas, Setif, Mémoire magister (2012).
- [3] D.C. Jiles. Introduction to magnetism and magnetic materials. Chapman and Hall, 1998.
- [4] H. Bouabdallah thèse de doctorat « Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler Ti_2VZ ($Z=Ge, Sn, Pb$) » L'Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbes.
- [5] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, Journal of Applied Physics, 105 (2009) 07B110.
- [6] M. LANTRI Tayeb thèse de doctorat « Etude ab-initio des propriétés structurales, opto-électroniques et magnétiques des composés Heusler type $A_{3-x}B_xC$ » L'Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
- [7] Friedrich Heusler. "Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft". **Über magnetische Manganlegierungen**, 5(219), 1903.
- [8] A. J. Bradley and J. W. Rodgers. The crystal structure of the heusler alloys. Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences: , **144 (852)**:340 – 359, March 1934.
- [9] P. G. van Engen R. A. de Groot, F. M. Mueller and K. H. J. Buschow. New class of materials: Half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, **50 (25)**(2024 -2027), June 1983.
- [10] J. Winterlik et al. *Phys. Rev.*, **B 78 (184506)**, March 2008.
- [11] R. Lahiouel et al. *Z. Physik*: , **B 67, (185)**, March 1987.
- [12] L. Mañosa A. Planes and M. Acet. *J. Phys. Condens. Matter*: , **21**:233201, March. 2009.
- [13] J. S. Lian C. Li and Q. Jiang. *Phys. Rev.*, **B 83**:235125, March 2009.

- [14] Ishida S. Fujii, S. Sugimura and S. Asano. Hyperfnefelds and electronic structure of the heusler alloys Co_2MnX ($x=\text{al, ga, si, ge, sn}$). *Journal of Physics: CondensedMatter*:**2** (8583), 1990.
- [15] ShoekiKashiwagi Shoji Ishida, ShinpeiFujii and Setsuro Asano. Shoji ishida, shinpeifujii, shoeikashiwagi, and setsuroasano. *Journal of the Physical Society of Japan*:**64** (6):2152 – 2157, June 1995.
- [16] Friedrich Heusler. Über magnetischeManganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen PhysikalischenGesellschaft*, 5 :219, 1903.
- [17] A. J. Bradley and J. W. Rodgers. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 144(852) :340-359, March 1934.
- [18] M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, and R. A. de Groot. Half metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects. *Reviews of Modern Physics*, 80(2):315-378, April 2008.
- [19] Rudra. Banerjee Subhradip. Ghosh Biplab. SanyalAshis. Kundu, Srikrishna. Ghosh. New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures. *scientificreports*, **7** (1803):1–14, May 2017.
- [20] A. Bahnas, these de doctorat: Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes L'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- [21] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.
- [22] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61 (1988) 2472.
- [23] C.M. Fang, G.A. de Wjis, R.A. de Groot, *J ApplPhys* 91 (2002) 8340.
- [24] Kübler J, Williams AR, Sommers CB. *Phys Rev B*. 1983; 28:1745-55.

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Co_2VIn et V_2CoIn , dans le cadre de la DFT. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code Elk. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGA. En tenant compte des fortes corrélations des orbitales d des atomes des transitions V et Co, nous avons utilisé GGA+U.

3.2. Les propriétés structurales et configurations magnétiques

3.2.1 Rappels cristallographiques

Les alliages d'Heusler Co_2VIn et V_2CoIn ont la formule chimique X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. En général, les alliages d'Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées. Selon les positions atomiques on peut distinguer deux types structuraux différents :

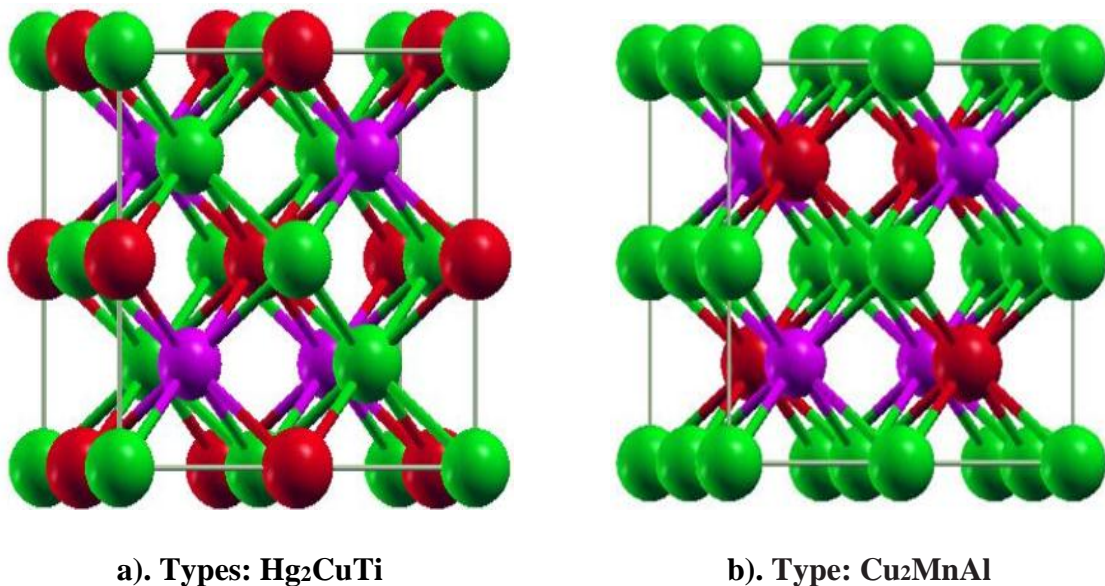


Figure 3.1: Structure cristalline du composé X_2YZ dans les deux types Hg_2CuTi et Cu_2MnAl et $\text{X} = \bullet$, $\text{Y} = \bullet$, $\text{Z} = \bullet$

- Hg_2CuTi : les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et B (1/4, 1/4, 1/4), l'atome Y occupe le site C (1/2, 1/2, 1/2), et l'atome Z le site D (3/4, 3/4, 3/4) comme le montre

la figure 3.1. a.

- Cu_2MnAl : 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 Z le site D (3/4, 3/4, 3/4) (voir la figure 3.1. b).

Dans les alliages d'Heusler, il est constaté que la préférence de site des atomes X et Y est fortement influencée par le nombre de leurs électrons 3d dans le processus de cristallisation. La règle régissant l'occupation des sites des atomes a été confirmée [1]. Pour les métaux de transition 3d, les éléments avec plus d'électrons 3d occupent préférentiellement les sites A (0, 0, 0) et C (0.5, 0.5, 0.5) et ceux avec moins d'électrons 3d ont tendance à occuper les sites B (0.25, 0.25, 0.25) [2, 3]. Dans la suite de cette section, nous allons montrer que la structure de type Hg_2CuTi est plus favorable que la structure de type Cu_2MnAl dans les composés V_2CoIn , et la structure de type Cu_2MnAl est plus favorable que la structure Hg_2CuTi dans le composé Co_2VIn . Ceci est conforme à la précédente règle parce que l'atome Co est plus électronégatif que l'atome V puisque le cobalt a plus d'électrons de valence que les atomes de vanadium.

3.2.2 Détails de calculs

L'optimisation structurale, les calculs de la structure électronique et l'étude des propriétés magnétiques des alliages d'Heusler Co_2VIn et V_2CoIn sont effectuées par la méthode FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT à l'aide de code de calcul Elk [4], qui plus performant dans l'étude des systèmes magnétiques. Pour le traitement de l'énergie d'échange et corrélation nous avons fait appel à l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE (96) proposée par Perdew *et al* [5]. La fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont développés par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchantes entourant les sites atomiques et par des ondes planes dans la région interstitielle. Dans cette étude, nous avons aussi développé les fonctions de base jusqu'à $R_{\min} MT \times \max|G+K| = 8$ où, R_{\min} est le plus petit rayon muffin dans la cellule unitaire et $\max|G+K|$ est le rayon d'onde plane (*le module maximum du vecteur d'onde dans le réseau réciproque*). Le développement radial du potentiel et de densité de charge en l est effectué jusqu'à $l_{\max}=7$. La longueur maximale du vecteur \mathbf{K}_{\max} de la zone de Brillouin pour le développement du potentiel et de densité de charge est de 12 (*u.a*-1). Pour l'intégration dans l'espace réciproque des \mathbf{k} , nous avons constaté qu'une grille $12 \times 12 \times 12$ k-points est suffisante pour assurer la convergence de l'énergie totale et de la densité de charge.

Tableau 3.1. La configuration électronique et les R_{mt} (u.a) des alliages d'Heusler Co_2VIn et V_2CoIn .

Les alliages d'heusler	Configuration électronique	R_{mt} (u.a)
Co_2VIn	$Co [Ar] 3d^7 4s^2$	Co= 2.25
	$V [Ar] 3d^3 4s^2$	V= 2.35
V_2CoIn	$In [Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^1$	In= 2.25
		Co = 2.25
		V = 2.30
		In = 2.25

3.3. Optimisations structurales et ordre magnétique

La première étape dans l'étude d'un matériau consiste à déterminer les paramètres d'équilibre afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres issus de l'expérience ou d'une autre étude théorique. Les figures 3.2 et 3.3 présentent la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille calculée par l'approximation GGA-PBE dans les deux phases structurales (Cu_2MnAl et Hg_2CuTi) et pour les deux configurations magnétiques (*non-magnétique* « *sons spin* » et *magnétique* « *avec spin* »). Les résultats obtenus montrent bien que la configuration magnétique la plus stable est la configuration ferromagnétique pour Co_2VIn dans la structure d'Heusler régulière (Cu_2MnAl) et ferrimagnétique pour V_2CoIn dans la structure d'Heusler inverse (Cu_2MnAl).

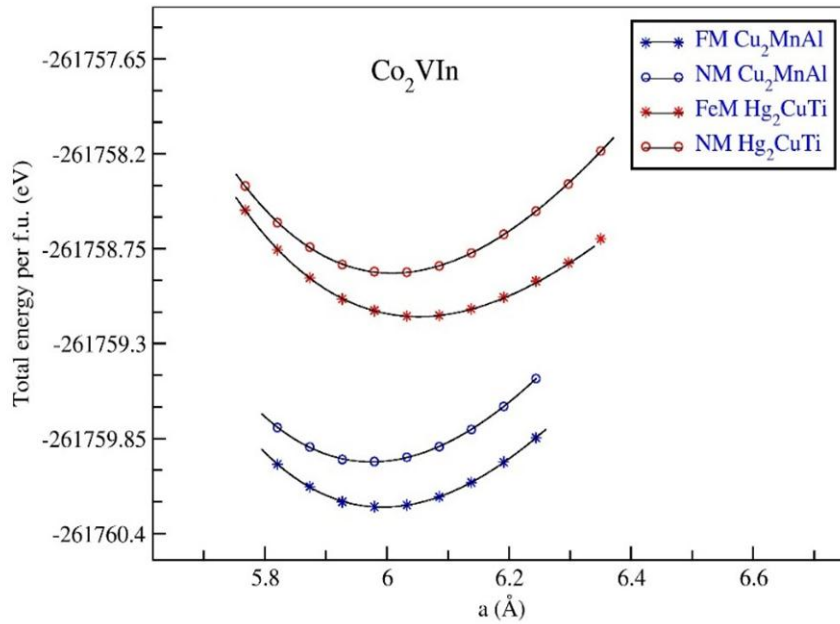


Figure 3.2. L'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé Co_2VIn dans les deux phases structurales Cu_2MnAl et Hg_2CuTi .

Pour le composé Co_2VIn , l'énergie d'équilibre de type Hg_2CuTi est supérieure à celle du type Cu_2MnAl ce qui indique que la dernière structure est énergétiquement plus stable. L'atome Co occupent de préférence le site $4a(0.0, 0.0, 0.0)$ et $4c(0.5, 0.5, 0.5)$ alors que les atomes V et In préfèrent d'occuper les sites $4b(0.25, 0.25, 0.25)$ et $4d(0.75, 0.75, 0.75)$, respectivement.

Pour le composé V_2CoIn , énergétiquement la structure la plus stable est Hg_2CuTi . Par conséquent, les atomes V occupent de préférence les sites $4a(0.0, 0.0, 0.0)$ et $4c(0.25, 0.25, 0.25)$ alors que les atomes Co et In préfèrent d'occuper les sites $4b(0.5, 0.5, 0.5)$ et $4d(0.75, 0.75, 0.75)$, respectivement.

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [6] donnée par:

$$E(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B_0 V} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad \mathbf{3-1}$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire, B_0 est la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre. Le paramètre de maille a correspondant à l'état fondamental est déduit à partir du minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$. Le module de rigidité B est déterminé par l'équation :

$$B_0 = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad 3-2$$

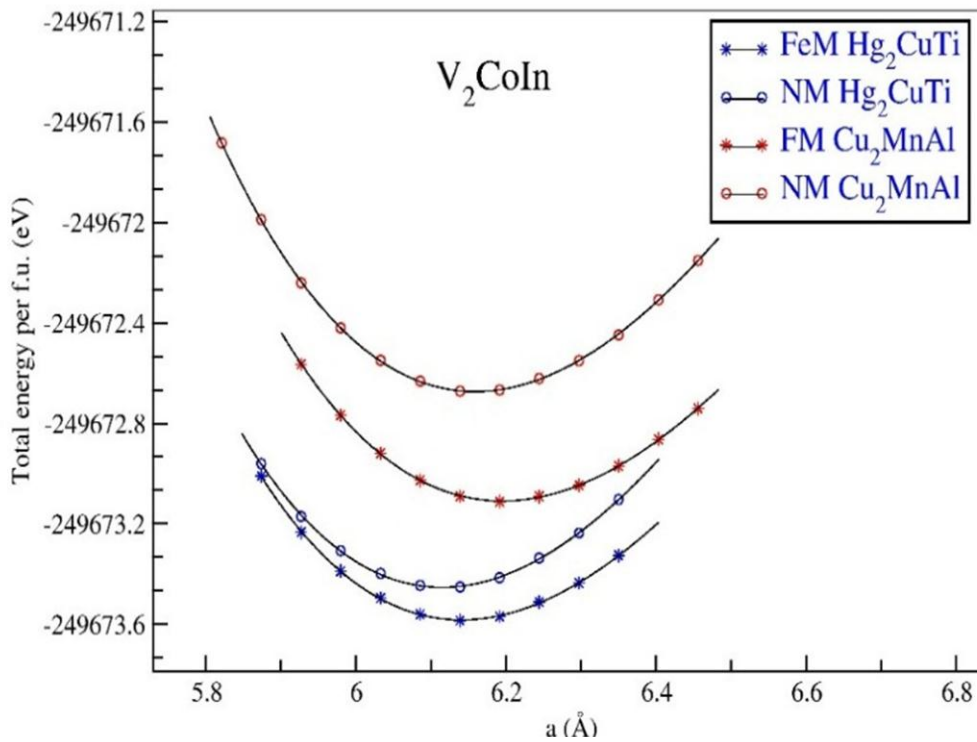


Figure 3.3. L'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé V_2CoIn dans les deux phases structurales Cu_2MnAl et Hg_2CuTi .

On regroupe aussi dans le tableau 3.2 les valeurs calculées des paramètres de maille d'équilibre, du module de compression et de sa dérivée première pour nos composés dans différentes structure. Nos résultats sont en très bon accord avec d'autre résultats disponibles dans de celle donnée par la littérature [7], [8].

Tableau 3.2: Les paramètres de maille d'équilibre a (Å), le module de compression B (GPa), la dérivée du module de compression B' et ΔE différence d'énergie entre les configurations Magnétique et Non magnétique

Matériau	Structure	a (Å)	B'	B (GPa)	ΔE (eV)
<i>Co₂VIn</i>	FM Cu ₂ MnAl	5.99	4.89	177.93	-0.262
	Autre [7]	6.01	5.21	176.20	-
	Autre [8]	6.00	-	-	-
	NM Cu ₂ MnAl	5.97	4.56	184.64	-
	FeM Hg ₂ CuTi	6.05	5.62	143.65	-0.25
	NM Hg ₂ CuTi	6.00	4.84	176.000	-
<i>V₂CoIn</i>	FeM Hg ₂ CuTi	6.14	5.07	154.74	-0.129
	Autre [7]	6.20	5.28	149.91	-
	NM Cu ₂ MnAl	6.11	4.77	168.94	-
	FM Cu ₂ MnAl	6.19	4.88	146.43	-0.43
	NM Hg ₂ CuTi	6.15	4.66	162.22	-

3.4. Propriétés électroniques

Dans cette partie, nous présenterons les structures électroniques des matériaux étudiés à savoir la structure de bandes et les densités d'états totale et partielle en utilisant GGA et GGA + U. Nous allons analyser les structures électroniques pour comprendre la nature et l'origine de comportement demi-métallique et l'influence des fortes corrélations sur l'énergie de gap dans les alliages d'Heusler étudiés.

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprise dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. La structure de bande nous permet de faire une distinction entre un isolant, semi-conducteur, conducteur, semi-métal et demi-métal.

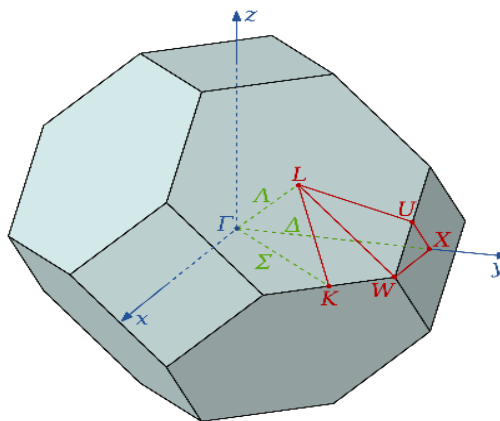


Figure 3.4 : Représentation de la première zone de Brillouin.

3.4.1. Calcul par l'approche GGA :

Pour étudier et comprendre le caractère demi-métallique des composés Co_2VIn et V_2CoIn , nous avons d'abord essayé d'étudier leurs structures électroniques en utilisant en premier lieu l'approximation GGA. Nous présentons sur les figures 3.5 et 3.6 les structures bandes polarisées en spin des composés Co_2VIn et V_2CoIn calculées aux paramètres d'équilibre correspondantes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

Pour le composé Co_2VIn qui est stable dans la structure d'Heusler régulière (Cu_2MnAl), la structure de bandes pour la direction du spin majoritaire (up) ont montré un comportement métallique à cause de présence des interactions des états au niveau de Fermi, alors que l'autre direction de spin c'est-à-dire la direction de spin minoritaires (down) présentent des états presque nuls autour de niveau de Fermi E_F 0.10 eV

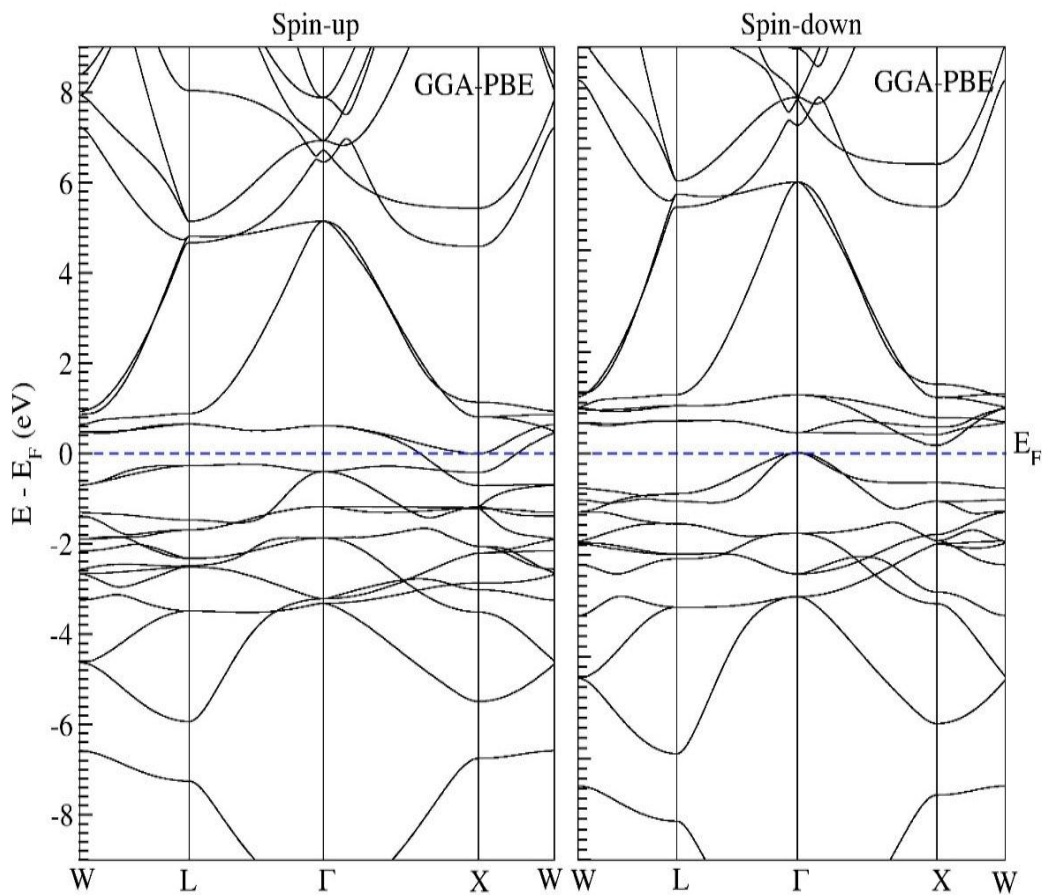


Figure 3.5. Structure de bandes polarisées en spin de Co_2VIn calculée par l'approche GGA-PBE dans la structure d'Heusler régulière.

La structure de bande du composé V_2CoIn qui est stable dans la structure d'Heusler inverse (Hg_2CuTi) montre un caractère métallique pour la direction de spin minoritaire (down) et la présence des états non nulle au niveau de Fermi pour la direction de spin majoritaires (up) 0.55 eV. En utilisant GGA, la polarisation de spin P au niveau de Fermi E_F est 97.85% et 84.61% pour Co_2VIn et V_2CoIn , respectivement. On rappelle que la polarisation [9] de spin d'un matériau est définis comme :

$$P = [(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow})] \times 100 \quad 3-3$$

Où, N_{\uparrow} et N_{\downarrow} sont respectivement, la densité d'états des spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi E_F .

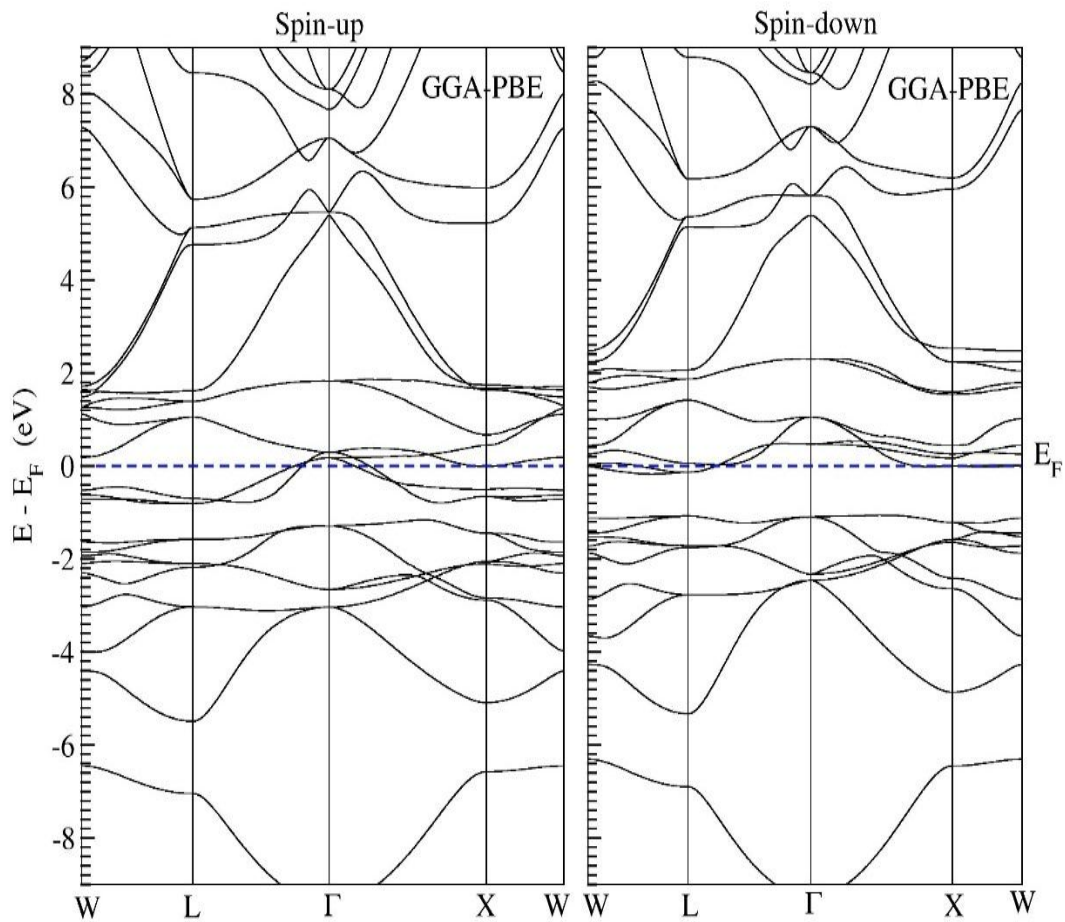


Figure 3.6 Structure de bandes polarisées en spin de V_2CoIn calculée par l'approche GGA-PBE dans la structure d'Heusler inverse.

Le calcul de la densité électronique (DOS) permet de comprendre l'origine de la structure de bande. Les densités d'états totales et partielles des spins majoritaires et des spins minoritaires des composés Co_2VIn et V_2CoIn sont données respectivement dans les figures 3.7 et figures 3.8 en utilisant l'approximation GGA. La densité d'états au niveau de Fermi est différente de zéro pour les spins Up et Down pour les deux composés étudiés.

Les DOS totales et partielles de Co_2VIn calculées sont illustrées sur la figure 3.7. La direction de spin majoritaire montre un comportement métallique tandis que la direction de spin minoritaire présente des états d presque nuls autour du niveau de Fermi E_F . Les états bases énergies dus à l'hybridation des états p de l'atome In avec les états d des atomes de transitions [7], et on remarque aussi les états d sont larges à l'échelle d'énergie et s'étendent de -4 eV à $+2$ eV à cause de forte hybridation entre les états d des atomes de transitions.

Pour V_2CoIn , la densité d'états totale (TDOS) autour de niveau de Fermi E_F est due d'une hybridation entre les états 3d des atomes de transitions (V(1), V(2) et Co). Les états s et p de l'atome In occupent les parties basses énergie et présentent une faible contribution autour de niveau de Fermi E_F . Selon la figure 3.8 et pour les deux directions de spin majoritaires et minoritaires, il est remarquable que l'état 3d de l'atome V(1) et Co présente une séparation (splitting) importante entre l'état de spin majoritaires et l'état de spin minoritaires, alors que la séparation (splitting) entre ces deux états de spins est négligeable dans les atomes V(2) et In. Ceci se justifie comme nous allons voir dans les propriétés magnétiques par la valeur du moment magnétique qui est importante dans l'atome V(1) et l'atome Co est négligeable dans les atomes V(2) et In.

Il est clair que selon cette étude et comme une vue globale, l'approximation GGA ne met pas en évidence le caractère demi-métallique au niveau de Fermi E_F [7]. Pour atteindre l'objectif de notre travail de mettre en évidence le phénomène de la demi-métallicité (polarisation de spin 100% au niveau de Fermi) en tenant comptes les fortes corrélations électroniques des atomes de transitions Co et V en utilisant la méthode GGA+U.

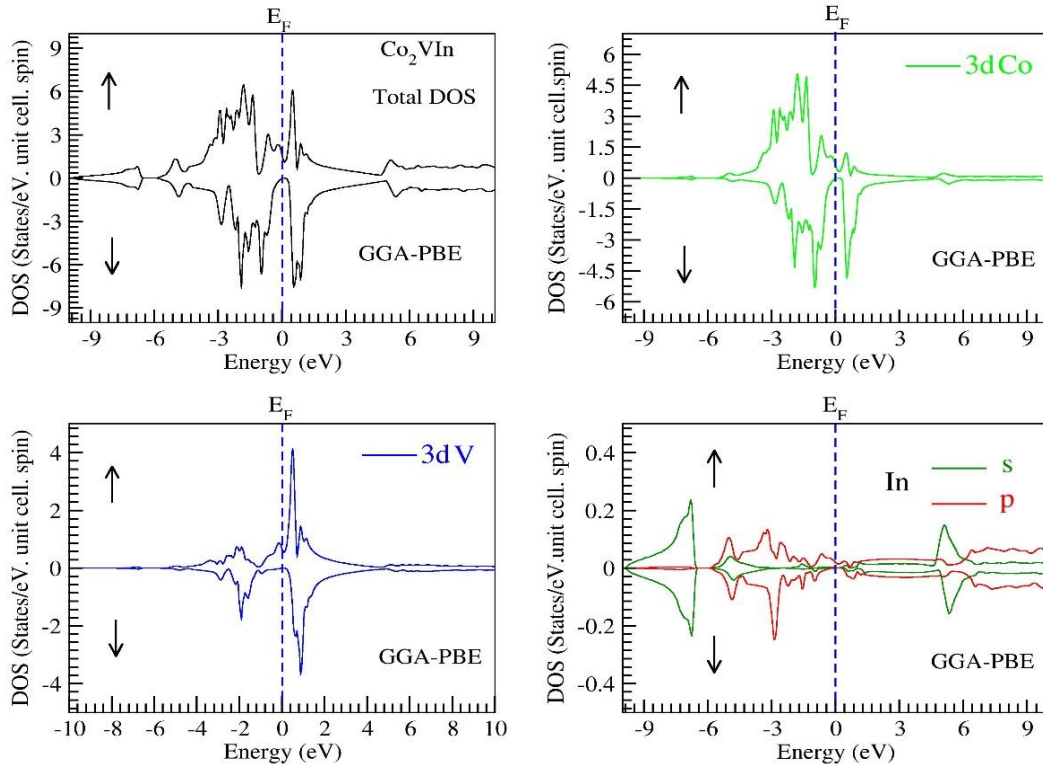


Figure 3.7 : Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de Co_2VIn calculées par GGA-PBE

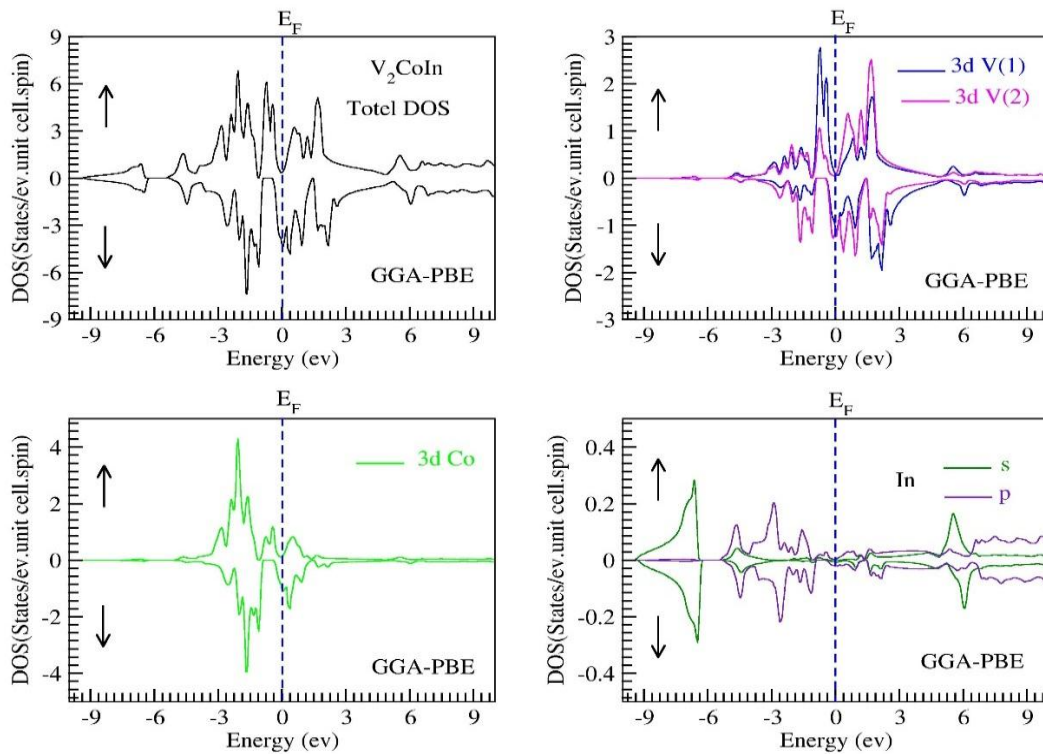


Figure 3.8 : Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2CoIn calculées par GGA-PBE.

3.4.2. Calcul par l'approche GGA+U

Comme nous venons le voir, l'approximation GGA n'était pas suffisante pour décrire très correctement la structure électronique des Heusler Co_2VIn et V_2CoIn . C'est la raison pour laquelle, nous avons mis à profit la méthode GGA+U. Dans cette méthode trois paramètres d'entrée sont nécessaires pour les électrons de l'orbitale 3d : ce sont les intégrales de Slater F_0 , F_2 et F_4 [10, 11, 12]. On rappelle que l'interaction coulombienne est importante dans un atome libre que dans un solide. En se basant sur ce principe et sur l'étude de Kandpal et *al* où, $U_{\text{free atome}} = 19$ eV et $U_{\text{free atome}} = 26$ eV pour V et Co, respectivement [13, 14]. Ensuite nous avons fixé la valeur de J à 0.0 eV et nous avons testé plusieurs valeurs de U . Ces intégrales sont directement reliées et à l'interaction de Coulomb sur le site (U) et à l'interaction d'échange (J) sur le site considéré, par:

$$U=F_0, \quad J=(F_2+F_4)/14 \quad \text{et} \quad F_4/F_2 \sim 0.625$$

Dans ce qui suit, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus par les valeurs de U spécifiques.

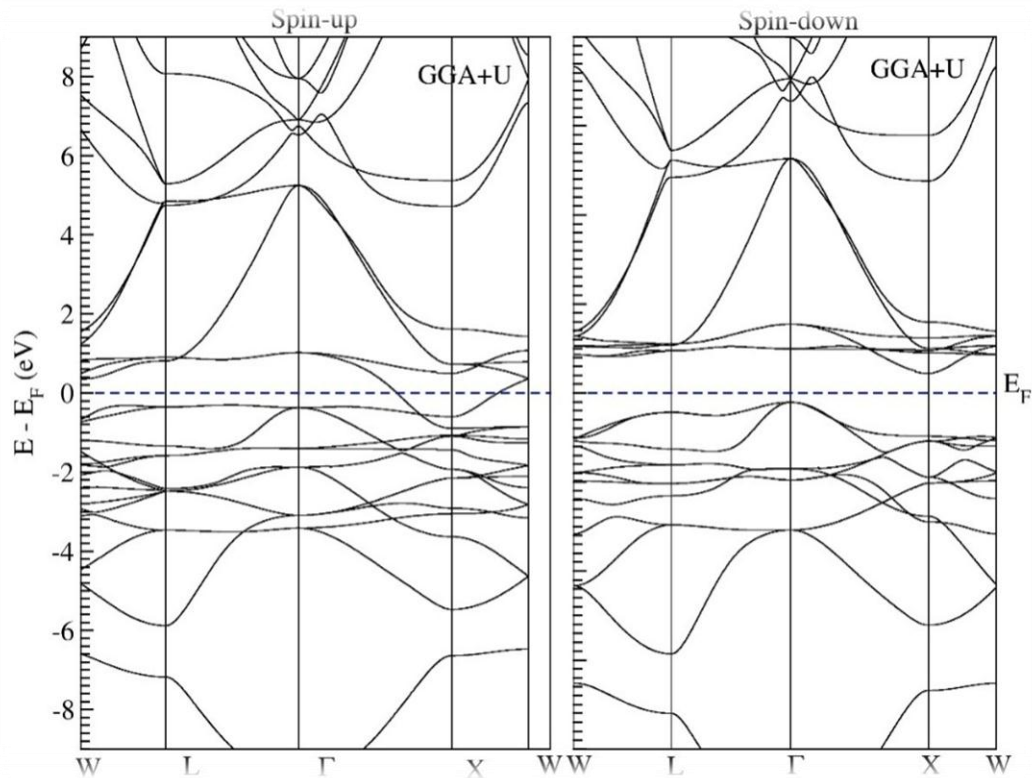


Figure 3.9. Structure de bande polarisée en spin de Co_2VIn calculée par l'approche GGA+U dans la structures d'Heusler régulière.

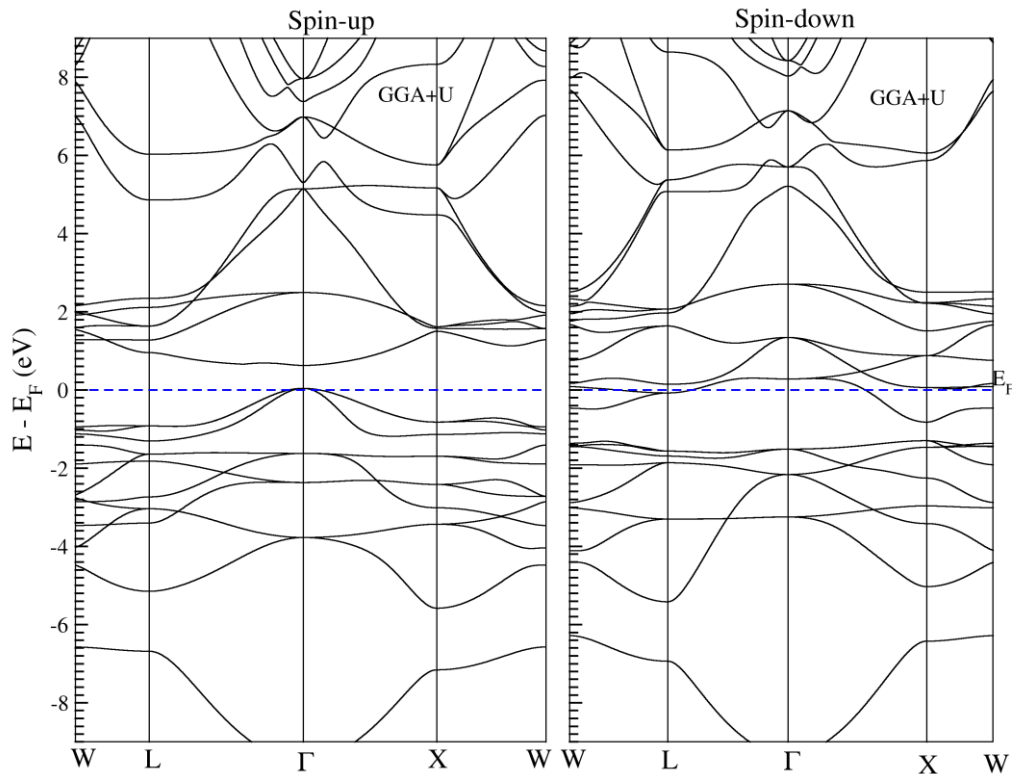


Figure 3.10 Structure de bandes polarisées en spin de V_2CoIn calculée par l'approche GGA+U dans la structure d'Heusler inverse.

Nous entamons notre étude avec l'approche GGA+U par la représentation de la structure de bande pour les deux composés d'Heusler Co_2VIn et V_2CoIn sur les figures 3.9 et 3.10, respectivement.

On remarque bien que l'inclusion de la répulsion coulombienne dans nos calculs fait apparaître le gap demi-métallique dans la direction de spin minoritaire pour le composé Co_2VIn . Ce gap autour de niveau de Fermi est indirect à cause de la bande de valence maximale au point Γ qui ne coïncide pas avec la bande de conduction minimale au point X , indiquant la nature demi-conductrice au niveau de Fermi. D'après la figure 3.9, et pour la direction de spin minoritaire, le gap indirect est 0.25 eV. La valeur du gap calculée par GGA+U pour Co_2VIn est proche d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature. Ces gaps conduisent à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi entraînant le caractère demi-métallique ferromagnétique pour le composé Co_2VIn à l'état d'équilibre dans la structure d'Heusler régulière.

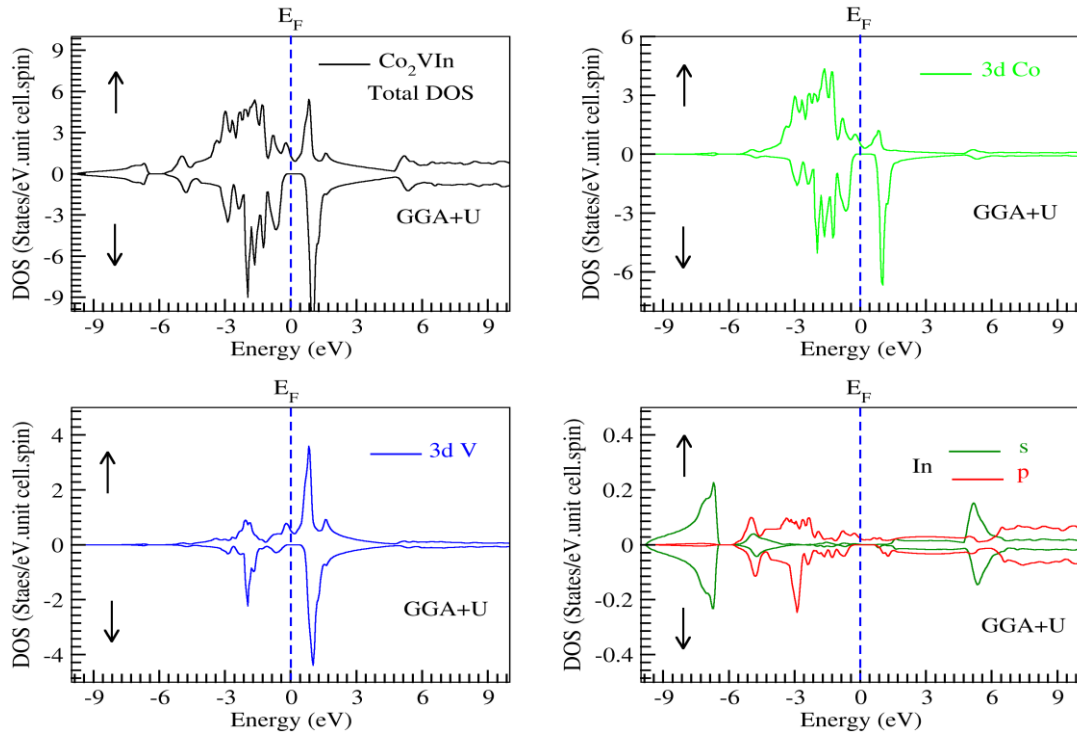


Figure 3.11: Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de Co_2VIn calculées par GGA+U.

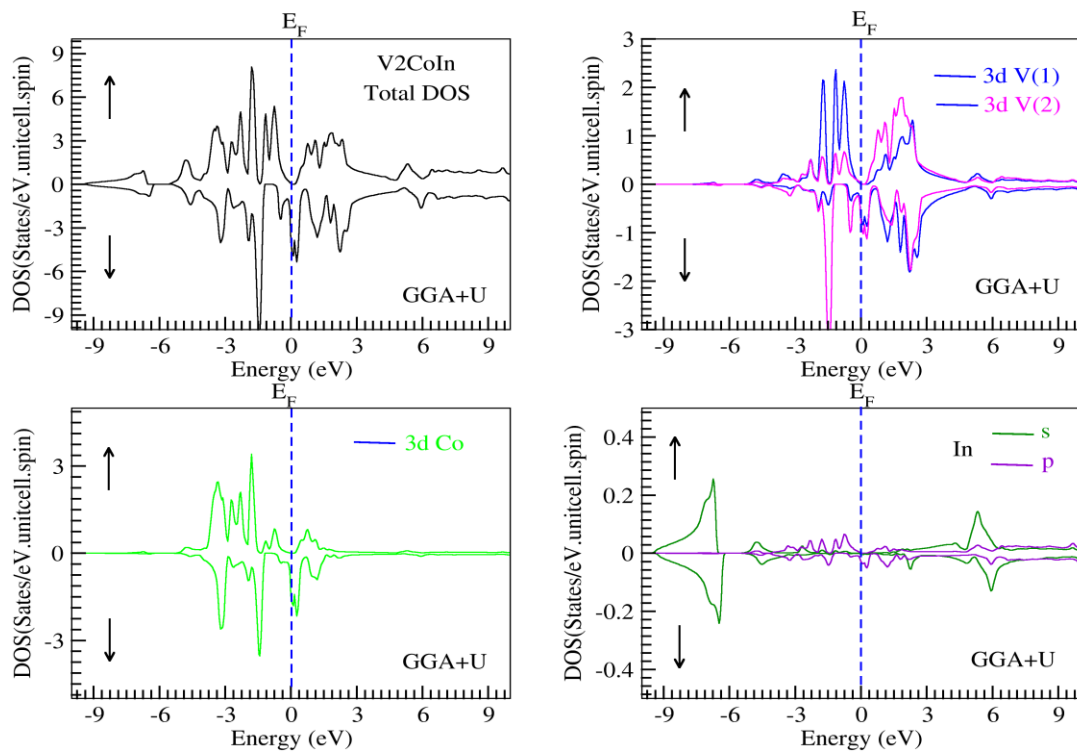


Figure 3.12 : Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2CoIn calculées par GGA+U.

3.5. Propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous allons discuter les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler Co_2VIn et V_2CoIn et en discutant la règle de Slater-Pauling, Slater Pauling généralisée, les moments magnétiques et l'influence des fortes corrélations sur ces derniers.

3.5.1. La règle de Slater-Pauling et Slater-Pauling généralisée

Dans les alliages Full Heusler, le moment magnétique total de spin satisfait la règle de 24 [15], qui est l'analogie de la règle de Slater-Pauling. Dans cette règle le moment magnétique total M_{tot} , par unité de formule, est lié au nombre total Z_{tot} d'électrons de valence dans la maille élémentaire par :

$$M_{tot} = (Z_{tot} - 24)\mu_B \quad 3-4$$

Cette règle a été généralisée par Skaftouros et al [16] pour les alliages d'Heusler contenant moins de 24 électrons par maille élémentaire tels que V_2CoIn étudié dans notre travail, le gap énergétique se trouve dans la bande de spin majoritaires et non pas dans la bande de spin minoritaires [17]. Par conséquent, la règle ci-dessus n'est pas applicable. Dans les alliages d'Heusler inverses, le moment magnétique total de spin satisfait la règle 24 généralisée [12], qui est l'analogie de la règle de Slater-Pauling donnée par l'équation précédente (3-4). Cependant, les alliages d'Heusler demi métalliques avec moins de 24 électrons par maille élémentaire tels que V_2CoZ ($Z=\text{Al, Ga}$) [18] et Mn_2ZrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) [19], le gap d'énergie se trouve dans la direction de spin majoritaire et non pas dans la direction de spin minoritaires. Dans cet optique, on propose d'utiliser la relation appropriée à notre composé V_2CoIn , Cette relation dit Slater-Pauling-généralisée qui est donnée par la relation suivante [20] :

$$M_{tot} = (24 - Z_{tot})\mu_B \quad 3-5$$

3.5.2. Les moments magnétiques

Le tableau 3.3 montre les moments magnétiques calculés total et atomique ainsi que la contribution des régions interstitielles dans la maille élémentaire pour Co_2VIn et V_2CoIn . On peut estimer que le moment magnétique total de Co_2VIn et le moment magnétique total de V_2CoIn satisfait, respectivement, la règle de Slater-Pauling et la règle de Slater-Pauling généralisée. Le tableau 3.3 montre clairement que le moment magnétique total calculé par l'approche GGA ne correspond pas à une valeur entière du moment magnétique ($M_{tot} = 2.02\mu_B$ pour Co_2VIn et $M_{tot} = 1.92 \mu_B$ pour V_2CoIn).

Ces faibles écarts du moment magnétiques total à la règle de Slater-Pauling et Slater-Paulin généralisée pour Co_2VIn et V_2CoIn , respectivement indiquent les deux composés étudiés ne sont pas parfaitement des demi-métaux.

Pour les deux composés, le moment magnétique total calculé par maille élémentaire en utilisant l'approche GGA+U est exactement $2.00 \mu_B$. Une valeur entière du moment magnétique traduit le caractère demi-métallique de ces composés [21, 22].

Les valeurs des moments magnétiques totaux et partielles obtenus pour les deux alliages d'Heusler sont en bon accord avec des résultats théoriques disponibles [7], [8].

Tableau 3.3 : Les valeurs calculées du moment total en μ_B et les moments magnétiques partiels en μ_B pour l'alliage d'Heusler régulière Co_2VIn .

	Co	V	In	Intrs	M_t	
Co_2VIn	GGA notre calcul	1.97	0.13	-0.017	-0.09	2.02
	GGA [7]	2.37	-0.15	-0.018	-0.16	2.03
	GGA [8]	1.84	0.19	-0.047	-	2.00
	GGA+U notre calcul	1.93	0.19	-0.019	-0.1	2.00
	GGA+U [8]	2.18	-0.074	-0.078	-	2.03
	GGA+U [8]	2.13	0.029	-0.078	-	2.03

Tableau 3.4 : Les valeurs calculées du moment total en μ_B et les moments magnétiques partiels en μ_B pour l'alliage d'Heusler inverse V_2CoIn .

	Co	V1	V2	In	Intrs	M_t	
V_2CoIn	GGA (notre calcul)	0.58	1.42	-0.31	0.015	0.22	1.92
	GGA [20]	0.65	1.39	-0.33	0.008	-	1.97
	GGA (SPRKKR)[20]	0.86	1.98	-0.77	0.02	-	2.10
	GGA+U (notre calcul)	0.90	1.64	-0.87	0.007	0.3	1.97
	GGA+U [20]	0.47	1.79	-0.59	0.016	-	2.00

On rappelle que les alliages d'Heusler sont considérés comme des systèmes idéaux de localisation du moment magnétique. Dans l'alliage d'Heusler Co_2VIn , le moment magnétique total est principalement localisé sur l'atome Co. En effet l'atome de Co contribue d'une large valeur positive de $1.97 \mu_B$ au moment magnétique total. Ceci est

attribué au large splitting d'échange entre les états de spin majoritaires et minoritaire des atomes Co. Le tableau 3.4 montre clairement un couplage ferromagnétique entre les atomes de Co et l'atome V. On peut noter les atomes V(1) et Co qui sont en arrangement ferromagnétique contribue largement au moment magnétique total dans l'alliage d'Heusler V_2CoIn . Ceci est attribué au large splitting d'échange entre les états de spin majoritaires et minoritaires des atomes V(1) et Co. Le moment magnétique partiel de l'atome V (2) est antiparallèle au moment magnétiques des atomes V(1) et Co). Pour les deux alliages étudiés, les moments magnétiques de l'élément In sont très petits et ne contribuent pas considérablement au moment magnétique total.

Références

- [1] M. Puselj and Z. Ban. *Croat. Chem. Acta*, 41 (1969) 7.
- [2] V.V. Surikov, V. N. Zhordochkin, and T. Yu. Astakhova. "Hyperfine fields in a Heusler alloy Mn_2CoSn ". ***Hyperfine Interact***, **59(1-4)**: 469–472, August 1990.
- [3] E. Sasioglu, S. Skaftouros, K. Özdoğan and I. Galanakis. "Generalized Slater Pauling for the inverse Heusler compounds". *Physical Review B*, **87(2-1)**: 024420, January 2013.
- [4] Elk version 6.3.2 <http://elk.sourceforge.net>
- [5] Perdew, J. P. Burke, and K. M. Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". ***Physical Review Letters***, **77(18)**: 3865, 1996.
- [6] Murnaghan, F. D. *Proc. Nat. Acad. Sci. of U.S.A.* **30**, 244–247 (1944)
- [7] Vineeta. Shukla, Shiv. OmKumar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020 – Elsevier.
- [8] M. Zipporah, P. Rohit, M. Robinson, M. Julius, S. Ralph, K. Arti, *AIP Advances* 7 (5) (2017) 055705
- [9] Soolen, R.J. et al. *Science* **282** (5386), 8588 (1998). 51. Wurmehl, S. Fecher, G.H. Kandpal, H.C., Ksenofontov, V.
- [10] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen. "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I ". ***Physical Review B***, **44(3)**: 943–954, July 1991.
- [11] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, and A.P. Sutton. "Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study". *Physical Review B*, **57(3)**: 1505–1509, January 1998.
- [12] S.L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton. "Surfaces states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images". ***Physical Review B (Condensed Matter)***, **56(8)**: 4900–4908, August 1997.
- [13] Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 15071523 (2007).
- [14] Kandpal, H.C. PhD thesis. Gutenberg-University of Johannes, Mainz (2007).
- [15] I. Galanakis, P.H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 134428.
- [16] Skaftouros, S., Özdoğan, K., Sasioglu, E. Galanakis, I. *Phys. Rev B* **87**, 024420 (2013).

- [17] A. ABADA, Thèse de Doctorat en science : calcul ab-initio des propriétés physiques des matériaux demi-métallique, Universités des Sciences et de la technologie d'Oran (USTO-MB).
- [18] F. FAID, M. ELCHIKH, S. BAHLOULI, and K. KADDAR, J. Supercond. Nov. Magn. 31 2491 (2018).
- [19] A Abada, K Amara, S Hiadsi, B Amrani, Journal of Magnetism and Magnetic Materials (388).
- [20] F.FAID. Thèse de Doctorat: Contribution à l'étude des alliages d'Heusler à base de vanadium par les methods de premier principe. Université des Sciences et de la technologie d'Oran (USTO-MB).
- [21] W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today 54 (2001) 39.
- [22] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.

*Conclusion
Générale*

Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons présenté une étude de premier principe (*ab-initio*) des propriétés physiques : Structurales, électroniques et magnétiques de deux familles des alliages d'Heusler à savoir l'alliage full Heusler Co_2VIn et l'alliage d'Heusler inverse V_2CoIn . Nous avons utilisé dans nos calculs la méthode FP-LAPW.

A l'aide de l'approche GGA, nous avons étudié les alliages d'Heusler Co_2VIn et V_2CoIn dans deux structures : la structure d'Heusler régulière de type Cu_2MnAl et la structure d'Heusler inverse de type Hg_2CuTi dans deux configurations magnétiques : *magnétique avec spin* et *non-magnétique sans spin*.

Nos calculs avec GGA prédit que Co_2VIn est stable dans la structure d'Heusler régulière de type Cu_2MnAl ferromagnétique et V_2CoIn est stable dans la structure d'Heusler inverse de type Hg_2CuTi ferrimagnétique. Ces résultats, ainsi que les paramètres de maille et le module de compressibilité obtenus sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature.

Le moment magnétique total obtenu par GGA pour ces alliages n'est pas entier, cela peut être traduit par l'absence du gap dans la direction de spin minoritaire pour Co_2VIn et dans la direction de spin majoritaires pour V_2CoIn .

Grace à la GGA+U qui prend en compte la corrélation forte entre électrons de la couche 3d des métaux de transition par l'ajoute d'une correction du type Hubbard. Nous avons obtenu un moment magnétique total entier avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi pour l'alliage d'Heusler Co_2VIn . Ce dernier est donc demi-métal ferromagnétique avec un gap indirect dans la direction Γ -X dans le spin minoritaire. Ce gap est dû à une hybridation des états 3d du couplage Co-Co avec les orbitales 3d de l'atome V.

Pour le composé V_2CoIn , la direction de spin minoritaire présente un caractère métallique et un pseudo gap dans la direction de spin majoritaires avec une polarisation de spin 98.60%. Donc V_2CoIn est demi-métal.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des composés Heusler à base de, à savoir : l'Heusler régulière Co_2VIn et l'Heusler inverse V_2CoIn . Nos calculs sont effectués par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est implémentée dans le code de calcul Elk. Notre calcul avec les approches GGA et GGA+U (qui prend en compte la corrélation forte entre électrons des couches 3d des métaux de transition par l'ajout d'une correction de type Hubbard) prédit que Co_2VIn est stable dans la structure d'Heusler régulière ferromagnétique, avec un moment magnétique total entier ($2.00 \mu\text{B}$), ce qui est en très bon accord avec la règle de Slater-Pauling et présente un gap indirect dans la direction de spin minoritaire (la polarisation de spin est 100% au niveau de Fermi). Par ailleurs, l'alliage d'Heusler V_2CoIn est stable dans la structure d'Heusler inverse ferrimagnétique avec un moment magnétique total $1.97 \mu\text{B}$ et présente un pseudo gap dans la direction de spin majoritaire avec une polarisation de spin de 98% au niveau de Fermi.

Mots Clés : DFT, (GGA), (FP-LAPW), Heusler

Abstract

In this work, we are interested in the study of some Heusler-based compounds, namely: the regular Heusler Co_2VIn and the inverse Heusler V_2CoIn . Our calculations are performed using the Full Potential Linear Augmented Plane Wave Method (FP-LAPW) based on Density Functional Theory (DFT), which is implemented in the Elk code. Our calculation with the GGA and GGA + U approaches (which takes into account the strong correlation between the localized 3d states of transition metals by the addition of a Hubbard-type correction). Our results show that Co_2VIn is more stable in the regular Heusler structure ferromagnetic, with total magnetic moment of ($2.00 \mu\text{B}$) which agree with the Slater-Pauling rule in addition this compound present an indirect band gap for the minority spin with the spin polarization is 100% at the Fermi level. Moreover, V_2CoIn is more energetically stable in the inverse Heusler ferromagnetic structure with a total magnetic moment of $1.97 \mu\text{B}$ and presents a pseudo-gap in the majority spin direction with a spin polarization of 98% at the Fermi level.

Key Word: DFT, (GGA), (FP-LAPW), Heusler

ملخص

في هذا العمل، اهتمنا بدراسة مركبات هوسلر المتمثلة في : هوسلر Co_2VIn (régulière) وهوسلر V_2CoIn (inverse), يتم إجراء حساباتنا بواسطة استعمال طريقة تقريب الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) بناء على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT), والتي يتم تنفيذها في حسابات Elk. يتنبأ حسابنا باستخدام مقاربات GGA + U و GGA (التي تأخذ في عين الاعتبار الارتباط القوي بين إلكترونات الطبقات 3d للمعادن الانتقالية بإضافة تصحيح نوع (Hubbard) أن Co_2VIn مستقر في هيكل هوسلر régulière حديدية الممغنطة (ferromagnétique), مع عزم مغناطيسي اجمالي ($2.00 \mu\text{B}$) والذي يتفق جيدا مع قاعدة Slater-Pauling ويقدم فجوة غير مباشرة في اتجاه الدوران اسفل (استقطاب الدوران 100% عند مستوى فيرمي). بالإضافة إلى ذلك، فإن سبيكة هوسلر V_2CoIn مستقرة في هيكل inverse (Ferrimagnétique) مع عزم مغناطيسي كلي يبلغ ($1.97 \mu\text{B}$) وتظهر فجوة جزئية في اتجاه الدوران اعلى مع استقطاب دوران بنسبة 98% عند مستوى فيرمي.

الكلمات المفتاحية : نظرية الكثافة الوظيفية, التدرج المعمم, الامواج المستوية المتزايدة خطيا, هوسلر