

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
UNIVERSITE AMAR THELIDJI – LAGHOUAT –  
جامعة عمار تليجي بالاغواط



Faculté des sciences  
كلية العلوم  
Département des sciences de la matière

**MEMOIRE**

Présentée par  
**MERIZGUI SAIDA**

Pour obtenir le diplôme de  
**MASTER en sciences**

Option : physique des matériaux

**THÈME**

**ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES STRUCTURALE  
MAGNETIQUE ELECTRONIQUE ET ELASTIQUE DES ALLIAGES  
FULL HEUSLER**

Soutenue publiquement le 10/07/2021 devant le jury composé de :

LAGOUN BRAHIM	MCA	Université de Laghouat	Président
KHENCHOUL SALAH	MCA	Université de Laghouat	Encadreur
CHERIETE ABDERRAHMANE	MCB	Université de Laghouat	Examineur



## *REMERCIEMENT*

*Tout d'abord, je voudrais exprimer ma plus profonde gratitude au Tout-Puissant Dieu de m'avoir guidé dans la réalisation de cette thèse.*

*Je souhaite exprimer ma plus sincère reconnaissance et ma profonde gratitude à mon directeur de thèse monsieur **KHENCHOULLE SALAH** qui est épargné de son temps et de sa compétence pour m'encadrer et me diriger et avoir su me communiquer son enthousiasme et son attachement au travail bien fait.*

*Un très grand merci aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour avoir accepté d'être membres du jury de thèse : monsieur Docteur **LAGOUN BRAHIM** , qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, messieurs le Docteur **CHÉRIÈTE ABDERRAHMANE** pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de ce jury aux fins d'évaluer et de juger mes travaux.*



## *DEDICACE*

*Je dédie ce travail :*

*A mes parents.*

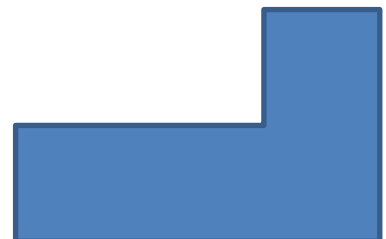
*A mes sœurs et à mes frères pour leur soutien et leurs sincères encouragements .*

*A toute ma famille.*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail .*

*Et une spéciale dédicace à mon amis*

*FATIMA ZOËRA HAMDI*



## NOMENCLATURE

Abréviations les plus couramment utilisées :

<b>GMR</b>	magnétorésistance géante.
<b>TMR</b>	magnétorésistance tunnel.
<b>TC</b>	température de Curie.
<b>P</b>	polarisation de spin.
<b>MT</b>	Moment magnétique total.
<b>N<sub>v</sub></b>	Nombre des électrons de valence.
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale
<b>LSDA</b>	Approximation de la densité de spin locale
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé
<b>mBJ</b>	Beck-Johnson modifié
<b>APW</b>	Onde plane augmentée
<b>FP-LAPW</b>	Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total
<b>EF</b>	Energie de Fermi.
<b>DOS</b>	Densité d'états
<b>TDOS/PDOS</b>	Densité d'états totale/partiel

## LISTE DES FIGURES

<i>Figure 2.1</i> les propriétés intrinsèques des électrons . (a) les électrons sont des charges (b) les électrons sont des moments des spins.....	6
<i>Figure 2.2</i> Les combinaisons possibles pour former les alliages Heusler [9] . .....	8
<i>Figure 2.3</i> Les différents prototypes des full 6 Heusler [9] .....	9
<i>Figure 2.4</i> la structure cristalline des composés Half-Heusler [9] .....	10
<i>Figure 2.5</i> Représentation de la densité des états (a) d'un métal , (b) d'un semiconducteur et (c) d'un demi-métal [12].....	11
<i>Figure 3.1</i> Énergie de liaison de la molécule H <sub>2</sub> en fonction de la distance interatomique $R$ mesurée en rayons de Bohr $a_B$ . Comparaison des approximations Hartree-Fock (HF) et LSDA avec le résultat exact [7]. .....	26
<i>Figure 3.2</i> Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin [23].....	30
<i>Figure 3.3</i> Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (a) et en région interstitielle (b). .....	31
<i>Figure 4.1</i> Énergie totale en fonction du volume pour Ru <sub>2</sub> MnV pour la phase ferromagnétique	38
<i>Figure 4.2</i> Énergie totale en fonction du volume pour Ru <sub>2</sub> MnNb pour la phase ferromagnétique.	38
<i>Figure 4.3</i> Structure de bande pour Ru <sub>2</sub> MnV calculée par WC-GGA+U .	41
<i>Figure 4.4</i> Structure de bande pour Ru <sub>2</sub> MnNb calculée par WC-GGA+U .	42
<i>Figure 4.5</i> TDOS et PDOS de Ru <sub>2</sub> MnV obtenues par WC-GGA+U .	43
<i>Figure 4.6</i> TDOS et PDOS de Ru <sub>2</sub> MnV obtenues par WC-GGA+U .	44

## LISTE DES TABLEAU

<i>Tableau 2 1 Différents type d'occupations des sites non équivalents dans le prototype C1b .....</i>	<i>9</i>
<i>Tableau 2 2 Température de Curie de quelques composés de type Heusler.....</i>	<i>11</i>
<i>Tableau 4.1 Paramètre de maille optimisé <math>a_0</math>, du module de masse (<math>B</math>) et de sa dérivée (<math>B'</math>).....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau 4.2 Moments magnétiques totaux et partiels pour les alliages <math>Ru_2MnV</math> et <math>Ru_2MnNb</math>...</i>	<i>40</i>
<i>Tableau 4.3 Les constantes élastiques (GPa), le module de cisaillement (Gpa) et le facteur anisotrope des alliages <math>Ru_2MnV</math> et <math>Ru_2MnNb</math>.....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau 4.4 Le module de compression <math>B</math> (GPa) , le module de cisaillement <math>GH</math> (GPa) , le module de Young (GPa) , le coefficient de poisson , le facteur anistrophe et le rapport de pugh des alliages <math>Ru_2MnV</math> et <math>Ru_2MnNb</math> .....</i>	<i>46</i>

## TABLE DES MATIERES

<i>Introduction générale</i> .....	1
<b>1. Introduction générale</b> .....	2
<i>Références</i> .....	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
<b>2. CHAPITRE 1</b> .....	5
<b>LES ALLIAGES HEUSLER ET LA SPINTRONIQUE</b> .....	5
<b>2.1. Introduction</b> .....	6
<b>2.2. La spintronique</b> .....	6
<b>2.3. Les alliages Heusler</b> .....	7
<b>2.3.1. Structure cristalline des alliages Heusler</b> .....	8
<b>2.3.1.1. les alliages full-Heusler</b> .....	8
<b>2.3.1.2. Les alliages half-Heusler</b> .....	9
<b>2.4. La demi-métallicité</b> .....	10
<b>2.5. La température de Curie des alliages Heusler</b> .....	11
<b>2.6. Applications des alliages Heusler en spintronique</b> .....	11
<b>3. CHAPITRE 2</b> .....	15
<b>LE CADRE THEORIQUE</b> .....	15
<b>3.1. Introduction</b> .....	16
<b>3.2. Equation de Schrödinger</b> .....	16
<b>3.3. L'approximation de Born-Oppenheimer</b> .....	17
<b>3.4. Le principe variationnel</b> .....	17
<b>3.5. Méthodes ab-initio</b> .....	18
<b>3.5.1. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock</b> .....	18
<b>3.5.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité</b> .....	20
<b>3.5.2.1. Une fonctionnelle et son développement en série de Taylor</b> .....	21
<b>3.5.2.2. L'approximation de Tomas-Fermi</b> .....	21
<b>3.5.2.3. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham</b> .....	22
<b>3.5.2.4. Traitement de la fonctionnelle échange-corrélation</b> .....	24
<b>3.5.2.1.1. L'approximation de la densité locale (LDA)</b> .....	25
<b>3.5.2.1.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)</b> .....	26
<b>3.5.2.1.3. Formalisme de la méthode DFT+U (L(S)DA+U et GGA+U)</b> .....	27
<b>3.5.2.1.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)</b> .....	28
<b>3.5.2.2. Choix de potentiel et des bases</b> .....	29
<b>3.5.2.2.1. Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)</b> .....	31
<b>3.5.2.2.2. Les méthodes tout électron (FP-LAPW)</b> .....	32

3.6. Le code de calcul WIEN2k.....	33
3.7. Conclusion .....	33
<i>References</i> .....	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
<b>4. CHAPITRE 3.....</b>	<b>36</b>
<b>RESULTATS ET L'INTERPRETATION .....</b>	<b>36</b>
4.1. Introduction.....	37
4.2. Méthodologie .....	37
4.3. Résultats et discussion .....	37
4.3.1. Propriétés structurales .....	37
4.3.2. Moments magnétiques.....	39
4.3.3. Structure de bandes et densité des états .....	41
4.3.4. Propriétés élastiques.....	44
4.4. Conclusion .....	47
<i>Reference</i> .....	48
<b>5. Conclusion générale.....</b>	<b>49</b>
5 . Conclusion générale .....	50



---

# Introduction générale

---

## 1. Introduction générale

La manipulation de spin comme étant un degré de liberté caractéristique dans les systèmes à l'état solide et l'étude des nouveaux phénomènes physiques associés ont généré, au cours des dernières années, un domaine scientifique et technologique en plein essor : la spintronique ou électronique de spin [1]. La polarisation du courant de spin dans un dispositif spintronique est à l'origine d'effets magnéto-résistifs qui définissent ses propriétés fonctionnelles. Ce nouveau domaine de l'électronique a connu de nombreux obstacles, parmi lesquels : la difficulté d'obtenir des couches d'épaisseur nanométrique qui permettent d'obtenir un courant polarisé en spin, ainsi que la perte de polarisation dans certains cas due à la présence d'entités magnétiques dans la couche de séparation.

Parmi les solutions suggérées pour contourner certains de ces problèmes est d'utiliser les alliages Heusler comme des électrodes. Les composés de Heusler ont suscité un intérêt scientifique depuis 1903, lorsque Friedrich Heusler a rapporté que l'ajout d'éléments *sp* à certains alliages cuivre-manganèse transforme le composé en un ferromagnétique puissant, bien que les constituants élémentaires ne soient pas ferromagnétiques [2]. Après cette découverte, l'accent a été mis sur les alliages contenant du Cu et du Mn et il a fallu plus de trois décennies avant que leur structure ne soit déchiffrée. De nos jours, les alliages Heusler comprennent une variété d'éléments qui présentent un large éventail de propriétés physiques.

En 2017, des chercheurs en sciences des matériaux de l'Université Duke [3] ont effectué un calcul *ab-initio* pour prédire un nouveau matériau magnétique, où ils ont modifié l'élément *sp* dans la formule des composés full-Heusler  $X_2YZ$  par un métal de transition. Cette étude théorique a été suivie d'un autre travail expérimental, où ils ont confirmé leur résultat en synthétisant deux nouveaux matériaux magnétiques. Premier matériau ferromagnétique englobe le cobalt, le manganèse et le titane ( $Co_2MnTi$ ), ils mesurèrent une température de Curie proche de 938 K, ce qui est en accord étroit avec les 940 K calculés et un moment de saturation de  $4,29 \mu_B$  à 4 K. Le deuxième matériau était un mélange de manganèse, de platine et de palladium ( $Mn_2PtPd$ ) qui est un matériau antiferromagnétique.

Durant les dernières années, certaines études ont été publiées en discutant des propriétés physiques de ce nouveau type d'alliages Heusler (voir par exemple [4,5]). Ce qui semble

décevant, c'est que les composés étudiés (maintenant, ces composés sont appelés les alliages Heusler all-d) ne présentent pas le caractère demi-métallique.

Dans ce mémoire, nous nous sommes concentrés sur cette nouvelle famille Heusler, dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés  $Ru_2MnZ$  ( $Z= Nb$  et  $V$ ) en utilisant l'onde plane augmentée linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW)[6] implémenté dans le code WIEN2K [7].

De façon à permettre une bonne compréhension des différentes étapes de calculs et d'étude des structures cristallines électroniques et magnétiques et aussi l'étude des propriétés mécaniques des composées en question, le travail que nous présentons comprend plusieurs partie :

- Nous rassemblerons dans la première partie les généralités sur les composés Heusler, les différentes structures cristallines et l'arrangement atomiques fréquent dans les phases Full-Heusler, présents dans la littérature depuis la naissance de ces composés par Frintz Heusler .
- Dans la deuxième partie nous rappelons l'histoire et le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .
- Dans la troisième et dernier partie, nous décrivons les principes de la méthode FP-LAPW utilisée dans les calculs pour l'étude de ces composés ainsi que l'interprétation des résultats trouvés pour ce type des alliages .
- Enfin, une conclusion résumera l'ensemble de ce que les calculs de premiers principes, qui sont pas couplés aux résultats expérimentaux et des analysés, et pour cela les alliages Heusler sont une domaine des nouveaux investigations scientifiques .

**References**

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1988, 2472–2475.
- [2] *F. Heusler, Verh. DPG*, vol. 5, 219, 1903.
- [3] S. Sanvito *et al.*, *Sci. Adv.* **3**, e1602241, 2017.
- [4] Z. Chen, H. Wei, H. Xu, Y. Gao, T. Yang, X. Wang, and X. Chen, *Spin.* **3**, 2019, 1950012.
- [5] K. Özdoğan, I.V. Maznichenko, S. Ostanin, E. Şaşıoğlu, A. Ernst, I. Mertig, et al. *J Phys D: Appl. Phys.* **52**, 2019, 205003.
- [6] D.J. Singh, L. Nordstrom, Planewaves, “Pseudopotentials and the LAPW Method”, second ed, Springer, Berlin, 2006.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 1990, 339–443.

---

**CHAPITRE 1**

**LES ALLIAGES HEUSLER ET LA**

**SPINTRONIQUE**

---

## 2.1. Introduction

Dans cette partie du mémoire, nous présenterons un survol la notion de la demi-métallicité et les alliages Heusler qui nous les suggèrent comme des solutions pour conjurer la dépolarisation du courant dans les dispositifs spintronique. Nous donnerons un aperçu sur les différentes familles de ces alliages, leurs compositions chimiques correspondantes et les positions des atomes dans les structures ordonnées et désordonnées.

## 2.2. La spintronique

La fabrication des dispositifs de traitement d'informations et les dispositifs de stockage d'informations, est basés sur des matériaux semi-conducteurs et/ou magnétiques. Le principe de fonctionnement de ces dispositifs est appuyé sur la manipulation du mouvement des charges électriques et le contrôle de l'orientation des moments magnétiques, respectivement. La figure 2.1 montre la différence entre le courant de charge et le courant de spin. La charge électronique est à l'origine de l'électricité et le spin de l'électron est la source principale du magnétisme. Le flux de charge et le mouvement de rotation peuvent transporter des informations entre les appareils, mais contrairement au flux de charge, le mouvement de rotation peut être facilement manipulé en appliquant un champ magnétique externe. Le courant de spin est l'un des éléments constitutifs de spintronique [1]. Il existe de nombreux avantages à utiliser la spintronique par rapport à l'électronique conventionnelle, tels qu'une consommation d'énergie moindre, une vitesse de transfert plus élevée et une taille plus compacte.

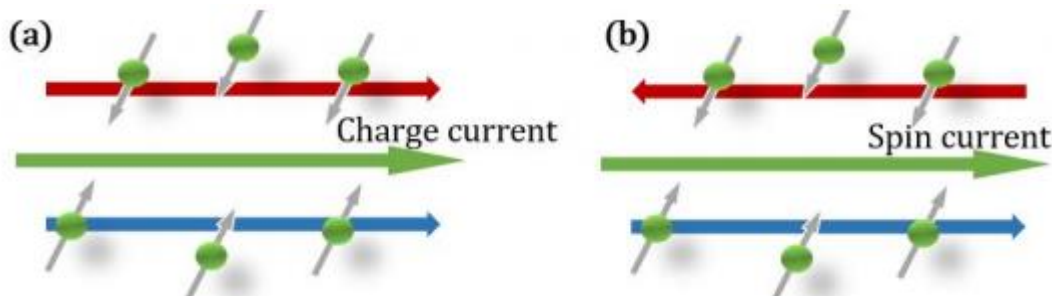


Figure 2. 1 les propriétés intrinsèques des électrons . (a) les électrons sont des charges (b) les électrons sont des moments de spins

### **2.3. Les alliages Heusler**

Ces alliages sont nommés à l'honneur de l'ingénieur allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel composé en 1903 [1]. Ce matériau contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$ . Ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition ; Il possède une induction à saturation d'environ 8000 gauss, c'est-à-dire plus que celle du nickel (6100 gauss), mais moins que celle du fer (21500 gauss). En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type  $L2_1$ [2]. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95 Å, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium. L'alliage fondu a une température de solidus d'environ 910 °C. Refroidi en-dessous de cette température, il cristallise dans un solide désordonné dans une structure cubique à faces centrées. En-dessous de 750 °C se forme une structure cubique formée par les atomes de cuivre dont le centre est occupé par les atomes de manganèse et d'aluminium de manière désordonnée [3]. Un refroidissement en-dessous de 610 °C provoque la transition vers la structure  $L2_1$  avec la mise en ordre des atomes d'aluminium et de manganèse sur leurs sous réseaux [4]. Dans les alliages non stœchiométriques, cette température de mise en ordre décroît, et la gamme de températures de recuit pour lesquelles l'alliage ne forme pas de micro-précipités est plus réduite. Oxley [5] mesura une température de Curie de l'alliage, c'est-à-dire la température en dessous de laquelle il devient ferromagnétique, de 357 °C. La diffraction neutronique et d'autres techniques ont montré l'existence d'un moment magnétique de 3,7 magnétons de Bohr, porté presque uniquement par les atomes de manganèse [6]. Ces atomes étant distants de 4,2 Angströms, l'interaction d'échange qui aligne les spins probablement indirect et transmise par les électrons de conduction, ou par les atomes de cuivre et d'aluminium [7]. Une autre classe utile d'alliages de Heusler sont les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme. Ils sont généralement composés de nickel, de manganèse et de gallium et peuvent voir leur longueur varier de plusieurs pourcents sous l'effet d'un champ magnétique [8].

### 2.3.1. Structure cristalline des alliages Heusler

Les alliages Heusler se divisent généralement en deux grandes familles :

#### 2.3.1.1. les alliages full-Heusler :

avec une composition chimique  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition (dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux [9]) et Z est un élément des groupes III à V. Les principales combinaisons de ces composés sont présentées dans la figure (2.2). A basse température, l'alliage full-Heusler ordonne dans un prototype  $L2_1$ , il appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  ( $N^\circ=225$ ).

**Les alliages Heusler**  
 $X_2YZ$  OU  $XYZ$

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

Figure 2. 2 Les combinaison possible pour former les alliages Heusler [9] .

Dans les alliages full-Heusler, les atomes X occupent la position de Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Bien que les atomes X, Y et Z éléments peuvent se combiner pour former une structure parfaitement ordonnée, en principe, il y a un nombre infini de façons dont les atomes peuvent être répartis entre les quatre sous-réseaux. Les types les plus simples de désordre sont les  $B_2$  et structures  $A_2$  (voir la figure (1.12)). Dans le cas de la structure  $B_2$  les positions 4a (0, 0, 0) et

4b (1/2, 1/2, 1/2), sont remplis avec les atomes Y et Z, hasardeusement. Alors que dans la structure A<sub>2</sub>, tous les atomes sont distribués aléatoirement sur les sites atomiques du prototype L2<sub>1</sub>, résultant un désordonné complet. Certains composés, tels que Co<sub>2</sub>FeSi [10] cristallisent facilement dans la structure L2<sub>1</sub>. Tandis que d'autres, comme Co<sub>2</sub>FeAl [11], ont la tendance à former la structure B<sub>2</sub>.

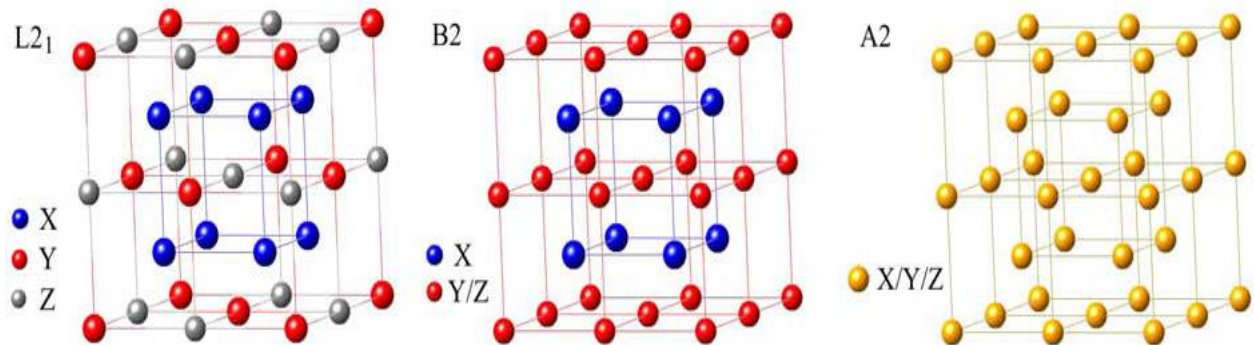


Figure 2. 3 Les différents prototype des full 6 Heusler [9] .

**2.3.1.2. Les alliages half-Heusler :** dont la composition chimique est XYZ. Ces composés se cristallisent dans une structure cubique avec un prototype Cb<sub>1</sub> et appartient au groupe d'espace  $F4\bar{3}m$  ( $N^{\circ}=216$ ). Ce type de structure est caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (CFC), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure, comme il résume le tableau (2.1).

Tableau 2 1 Différents type d'occupations des sites non équivalents dans le prototype C1b

	4a	4b	4c
Type 1	X	Y	Z
Type 2	Z	X	Y
Type 3	Y	Z	X

La figure (1.13) présente la distribution des atomes dans un cristal de type half-Heusler, il s'agit d'une structure zinc blende avec une occupation additionnelle des positions (1/2, 1/2, 1/2).

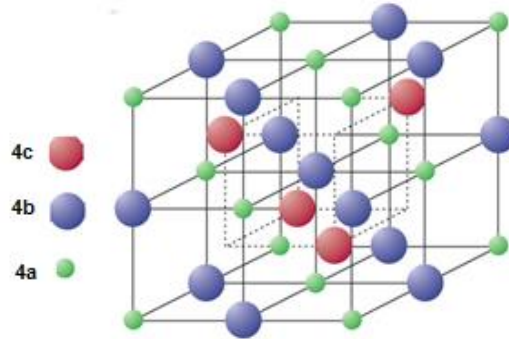


Figure 2.4 la structure cristalline des composés Half-Heusler [9]

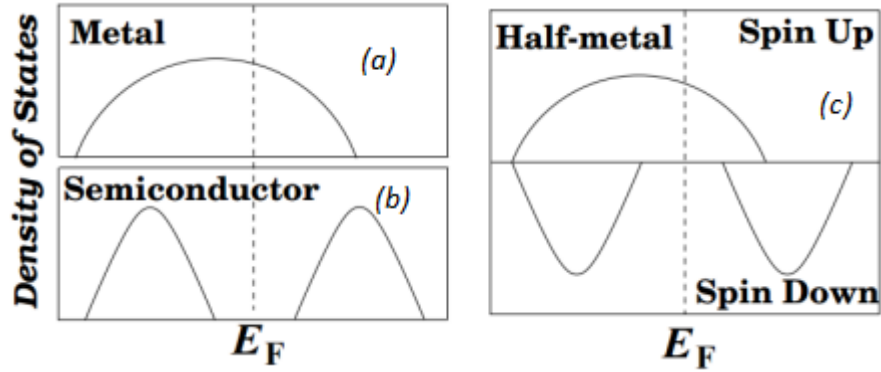
## 2.4. La demi-métallicité

La Demi-métallicité a été prédite pour la première fois par De Groot et ses collaborateurs en 1983 [14] lors de l'étude de la structure en bande d'un alliage demi-Heusler, NiMnSb. Ensuite, les ferromagnétiques demi-métalliques sont devenus l'une des classes de matériaux les plus étudiées. L'existence d'un gap dans la structure des bandes de spin minoritaires (figure 1) conduit à une polarisation de spin de 100% des états électroniques au niveau de Fermi  $E_F$  et rend ce système attractif pour des applications dans le domaine émergent de la spintronique. La polarisation de spin au niveau de Fermi est définie par la relation suivante :

$$P = \frac{\rho_{\uparrow}(E_F) - \rho_{\downarrow}(E_F)}{\rho_{\uparrow}(E_F) + \rho_{\downarrow}(E_F)} \quad (2.1)$$

avec  $\rho_{\uparrow}(E_F)$  et  $\rho_{\downarrow}(E_F)$  sont les densités d'états au niveau de Fermi.

Dans les demi-métaux, il devrait être possible de créer un courant entièrement polarisé en spin qui devrait maximiser l'efficacité des dispositifs magnéto électroniques.



**Figure 2.5** Représentation de la densité des états (a) d'un metal , (b) d'un semiconducteur et (c) d'un demi-métal [12].

### 2.5. La température de Curie des alliages Heusler

La température de Curie  $T_C$  d'un alliage est un paramètre capital pour les applications magnéto-électronique. Le tableau (2.2) présente des valeurs mesurées de  $T_C$  pour quelques alliages Heusler. Il est très prometteur de constater qu'autant d'alliages Heusler ont une température de Curie bien au-dessus de la température ambiante

**Tableau 2 2** Température de Curie de quelques composés de type Heusler.

Alliage	Température de Curie ( $K^\circ$ )
NiMnSb	728[13], [14]
Co <sub>2</sub> MnGa	694 [15]
Co <sub>2</sub> MnGe	905 [16]
Co <sub>2</sub> MnSi	985 [13], [14]
Co <sub>2</sub> MnSn	829 [15]

### 2.6. Applications des alliages Heusler en spintronique

La première mise en évidence expérimentale de magnétorésistance tunnel en utilisant des électrodes d'alliages Heusler a été rapportée par Inomata et al [17]. En utilisant une électrode inférieure de Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>Al polycristallin et une électrode supérieure en CoFe, ils ont obtenu un taux de 16% à température ambiante. En 2005, Sakuraba et al [18] ont découvert une large

polarisation en spin (82%) du  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  à  $2^\circ\text{K}$  en utilisant un alliage amorphe Al-O pour la barrière tunnel et CoFe pour l'électrode supérieure. L'utilisation du  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  pour les deux électrodes leur a permis d'obtenir un énorme taux de magnétorésistance tunnel à  $2^\circ\text{K}$  de l'ordre de 590%. Cependant, ces dispositifs utilisant des alliages Heusler se caractérisent par une importante dépendance en température de la TMR. Le taux de magnétorésistance tunnel de la jonction  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{Co}_2\text{MnSi}$  diminue à 70% à une température ambiante, devenant comparable à celui des TMJs utilisant des électrodes de CoFe. Récemment, des TMRs de 386% à température ambiante ont été réalisées [19].

Les contraintes sur les impédances et les tensions ont amené l'industrie à devoir réduire le produit entre la variation de résistance et la surface ( $\Delta R.S$ ) avec la course à la réduction des dimensions. Pour les dispositifs à base de GMR, les valeurs du  $\Delta R.S$  obtenues avec les matériaux ferromagnétiques classiques (CoFe ou NiFe) sont seulement de  $1\sim 2 (m\Omega.\mu\text{m}^2)$ . Cela est insuffisant pour les applications telles les têtes de lecture pour des densités d'enregistrement supérieures à  $0,15(\text{Tbit}/\text{cm}^2)$ . Pour améliorer le produit ( $\Delta R.S$ ), des efforts considérables sont consacrés à deux pistes : structure de la couche intercalaire et nouveaux matériaux ferromagnétiques présentant une grande diffusion dépendante du spin. L'utilisation des alliages Heusler à base de Co pourrait donc constituer une approche efficace pour améliorer la GMR. Childress et al [20] ont fabriqué une véritable tête de lecture utilisant des alliages Heusler (composition non publiée). La tête de lecture a montré un  $\Delta R.S=2.3 (m\Omega.\mu\text{m}^2)$  et une GMR de 5.5%. Ils ont ainsi démontré la faisabilité d'enregistrements atteignant des densités de  $62 (\text{Gbit}/\text{cm}^2)$ . Les valeurs maximales de  $\Delta R.S\sim 11 (m\Omega.\mu\text{m}^2)$  à température ambiante ont été obtenues à l'aide d'un dispositif épitaxié de  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Ag}/\text{Co}_2\text{MnSi}$  [21,22]. Cependant, l'épaisseur de 10 (nm) de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  rend cette tête peu pratique. Avec une structure plus mince ( $\text{CoMnGe}/\text{Rh}_2\text{CuSn}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ ) et plus pratique pour les têtes de lecture, un  $\Delta R.S$  de  $4 (m\Omega.\mu\text{m}^2)$ , obtenu en utilisant des couches de  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  de 3.6 nm d'épaisseur [23], a permis d'obtenir des densités d'enregistrement de  $104 \text{ Gbit}/\text{cm}^2$ .

**References**

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61, (1988) 2472–2475.
- [2] F. Heusler, *s Verhandlungen der DeutschenPhysikalischenGesellschaft*, vol. 5, 1903, 250
- [3] A.J. Bradley and J.W. Rogers, *royal society publishing*, vol. A 144, no 852, 1934, p. 340–359
- [4] .H.G. Nesterenko, I.A. Osipenko and S.A. Firstov, *Fiz. Metal. alloyed*, vol. 27, 1969, p. 135
- [5] T. Ohoyama, P.J. Webster, and K.C. Williams, *J. Phys. D*, vol. 1, no 7, 1968, p. 951
- [6] D.P. Oxley, R.S. Tebble and K.C. Williams, *J. Appl. Phys*, vol. 34, no 4, 1963, p. 1362
- [7] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 19, no 8, 1964, p. 1494–1495
- [8] D.J.W. Geldart and P. Ganguly, *Physical Review B*, vol. 1, no 7, 1970, p. 3101
- [9] nesh Kumar, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 45, 2009, p. 399
- [10] H. Zenasni, these de doctorat « Etude Theorique des propriétés magnétique, électroniqueet structurales des alliages Heusler », Université Abou BakrBelkaid, Tlemcen, (2013).
- [11] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H.-J. Lin, *App Phy. Lett*, vol. 88, 2006, 032503.
- [12] A. Hubert, and R. Schäfer, *Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures*, Springer-Verlag, 1998.
- [13] C. Felser, A. Hirohata, *Heusler alloys*, Springer, 2015.
- [14] M. J.Otto, R. A. M.vanWoerden, P. J.van der Valk, J.Wijngaard, C. F.vanBruggen, C. Haas, and K. H. J. Buschow, *Journal of Physics: Condensed Matter* 1, 1989, 2341.
- [15] L.Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Chen, C.Chien, M. Zhang, J. Chen, , Z. Liu, G. Wu, and X. Zhang, *Phys. Rev. B*, 68, 2003, 104430.
- [16] M. Bowen, A. Barthelemy, M.Bibes, E. Jacquet, J. P. Contour, A. Fert, F. Ciccacci, L. Duo Bertacco, *Phys. Rev. Lett.* 95, 2005, 137203.
- [17] S. D.Souza, R.Saxena, W. Shreinerand F. Zawislak, *Hyperfine Interactions*, vol 34, 1987, 431–434.
- [18] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, (2006) 816–823.

- [19] Y. Sakuraba, M. Mattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, (2007), 1221-1227.
- [20] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi, and S. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 16, (2009).
- [21] J. R. Childress, M. J. Carey, S. Maat, N. Smith, R. E. Fontana, D. Druist, K. Carey, J. A. Katine, N. Robertson, T. D. Boone, M. Alex, J. Moore, and C. H. Tsang, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 44, no. 1, (2008), 90–94.
- [22] Y. Sakuraba, K. Izumi, T. Iwase, S. Bosu, K. Saito, K. Takanashi, Y. Miura, K. Futatsukawa, K. Abe, and M. Shirai, *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 9, (2010), 111536.
- [23] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, and O. Mryasov, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 22, (2009), 222501.

---

# **CHAPITRE 2**

## **LE CADRE THEORIQUE**

---

### 3.1. Introduction

La simulation numérique a acquis dans les sciences physiques une place de choix. Elle peut seconder l'expérience. Elle permet de explorer les propriétés physiques de la matière avec des précisions tolérables. Parmi les méthodes numériques, élues dans le domaine des sciences des matériaux, est le calcul ab initio ou premier principe. Ces méthodes cherchent à prédire les propriétés des matériaux, basant sur les équations de la mécanique quantique. Ce deuxième chapitre sert à la description des fondements du calcul ab initio et particulièrement la DFT.

### 3.2. Equation de Schrödinger

Comme il est connu que toutes les propriétés observables d'un système quantique, sont en principe déterminées par sa fonction d'onde  $\Psi$ . Celle-ci dépend des variables d'espace et de spin de chaque particule soit quatre paramètres par particule, et doit satisfaire à l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

où  $E$  l'énergie totale du système et  $\hat{H}$  est l'hamiltonien . Si l'on veut décrire les propriétés électroniques d'un réseau d'atomes composés de  $M$  noyaux et de  $N$  électrons, cela revient à résoudre via l'équation(1.2), la fonction d'onde comptant  $(3N+3M)$  variables. L'équation citée précédemment, n'est plus exactement soluble que dans le cas de l'atome d'hydrogène. Alors, il est indispensable de recourir à des solutions approchées.

L'objectif de ce travail est d'étudier quelques matériaux utilisés dans le domaine de la spintronique par le calcul ab initio . Notre point de départ pour décrire la méthode adoptée, est l'hamiltonien non-relativiste d'un système des électrons et noyaux isolé de toute interaction avec l'extérieur :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{\hbar^2}{2M_l} \sum_l \nabla_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \quad (3.2)$$

Dans cette formule, Le caractère fermionique ou bosonique des particules n'apparaît pas dans cet opérateur et l'électrodynamique quantique n'est pas incluse et on pose  $(4\pi\epsilon_0 = 1)$ . Le premier et le quatrième terme représentent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux,

respectivement, le deuxième est l'interaction coulombienne électrons-noyaux et les deux termes restants expérimentales interactions coulombiennes répulsives inter-électrons et inter-noyaux

### 3.3.L'approximation de Born-Oppenheimer

Etant donné que l'inertie de l'électron est plus petite par rapport à celle du noyau, selon l'approximation de Born-Oppenheimer [1], il est raisonnable de considérer la position des noyaux comme fixe, ce qui implique une énergie cinétique des noyaux nulle et un potentiel de répulsion inter-noyaux constant. L'hamiltonien du système se réduit à la formule suivante :

$$\hat{H}_{BO} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + C \quad (3.3)$$

En résolvant l'équation de Schrödinger dans l'approximation Born-Oppenheimer, on exprime l'énergie et la fonction d'onde pour une position donnée des noyaux. L'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele} \quad (3.4)$$

avec

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.5)$$

La fonction d'onde électronique dépend explicitement des coordonnées des électrons ( $3N$  coordonnées spatiales) et les positions des noyaux devenant des paramètres de l'hamiltonien. L'énergie totale du système pour les noyaux fixe doit également inclure l'énergie de répulsion nucléaire.

$$E_{tot} = E_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.6)$$

### 3.4. Le principe variationnel

Soit un système physique dont  $\Phi_0$  est la fonction d'onde de l'état fondamentale et  $E_0$  est l'énergie associée, le principe variationnel stipule que pour n'importe quelle fonction d'onde  $\Phi$  différente à celle de l'état fondamentale et satisfaisant la condition d'orthonormalité  $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ , on a :

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E \geq E_0 \quad (2.7)$$

On cherche donc la fonction d'onde donnant le minimum d'énergie.

### 3.5. Méthodes ab-initio

Dans ce qui suit, nous allons rappeler les principales approximations fondamentales sur lesquelles reposent la majorité des méthodes ab initio pour rendre solubles les problèmes dits à  $N$  corps.

#### 3.5.1. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

Dans son énonciation traditionnelle, la théorie de Hartree-Fock n'utilise pas le formalisme de la seconde quantification. Pour contourner le problème poly-électronique et de se rapprocher du problème à un électron, on fait appel à l'approximation mono-électronique qui consiste à considérer chaque électron comme étant indépendant mais subissant un potentiel effectif  $V_{eff}$ , qui doit tenir compte de toutes les interactions électroniques. Hartree[2] a proposé l'hypothèse du champ moyen qui stipule que chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde totale  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$  est remplacée par un produit direct d'orbitales moléculaires qui contient l'information de spin, ou plus simple spin-orbitales :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (3.8)$$

Dans ce cas, chacune de ces fonctions d'onde monoélectronique est alors une solution de :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff} \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (3.9)$$

avec

$$V_{eff} = V_{Hartree} + V_{noyaux} \quad (3.10)$$

où  $V_{noyaux}$  et  $V_{Hartree}$  sont respectivement le potentiel dû aux noyaux et le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons, appelé potentiel de Hartree. Les deux termes sont exprimés par :

$$V_{Hartree} = \int d\vec{r}' \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (3.11)$$

$$V_{noyaux} = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (3.12)$$

L'approximation proposée par Hartree a été corrigée par Fock [3], qui a expliqué que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel cette fonction doit être antisymétrique par permutation des électrons. Il a aussi montré que par des additions et soustractions appropriées de toutes les permutations des produits de type Hartree, on peut construire une fonction qui ait la propriété exigée par le Principe d'Exclusion. Le type de fonction proposé est connu aujourd'hui sous le nom de fonction de Hartree-Fock. Ensuite, Slater a remarqué que la fonction résultante est un simple déterminant d'une matrice, nommée le déterminant de Slater [4]. Afin de tenir en compte du spin, on considère des états à 1-particule de la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}, \sigma) = u_i(\vec{r}) \chi_i(\sigma) \quad (3.13)$$

$u_i(\vec{r})$  est la partie spatiale ne dépendant que de la position et  $\chi_i(\sigma)$  la partie de spin. Avec une relation d'orthogonalité :

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{\sigma} \int d\vec{r} u_i^*(\vec{r}) u_j(\vec{r}) \chi_i^*(\sigma) \chi_j(\sigma) = \delta_{ij} \quad (3.14)$$

Le déterminant de Slater peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Psi_{ele}(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (3.15)$$

On cherche à calculer l'énergie, c'est-à-dire  $\langle \Psi_i | \hat{H}_{ele} | \Psi_j \rangle$ . Pour simplifier les calculs, on sépare l'hamiltonien en deux parties :

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.16)$$

$h_i$  est l'hamiltonien relatif à l'électron  $i$  associé à l'énergie cinétique ainsi qu'à l'interaction coulombienne avec les noyaux. L'énergie totale s'écrit :

$$\langle \Psi_i | \hat{H}_{ele} | \Psi_j \rangle = \sum_i \langle \Psi_i | h_i | \Psi_j \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \left\langle \Psi_i \Psi_j \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \Psi_i \Psi_j \right\rangle - \left\langle \Psi_i \Psi_j \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \Psi_j \Psi_i \right\rangle \quad (3.17)$$

Par l'application du principe variationnel, on peut extraire l'équation de Hartree et Fock :

$$h_i u_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) u_i(\vec{r}) + \left[ \int d\vec{r}' V_{ex}(\vec{r}, \vec{r}') \right] u_i(\vec{r}) = \epsilon_i u_i(\vec{r}) \quad (3.18)$$

où les potentiels  $V_H(\vec{r})$  et  $V_{ex}(\vec{r}, \vec{r}')$  sont respectivement :

$$V_H(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (\sum_i |u_i(\vec{r}')|^2) \quad (3.19)$$

$$V_{ex}(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_{i,j} \delta_{ij} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} u_i^*(\vec{r}') u_j(\vec{r}') \quad (3.20)$$

L'équation (2.18) est une équation integro-différentielle, qu'il faut la résoudre d'une façon auto-cohérente. Formellement, cette équation ressemble à une équation de Schrödinger d'une particule, à la différence que le potentiel  $V_{ex}(\vec{r}, \vec{r}')$  est appelé le terme de Fock ou le terme d'échange, il s'agit d'un potentiel *non-local* provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde.

### 3.5.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

L'une des méthodes ab initio les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité. La DFT est une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Thomas et Fermi [5,6], sont les premiers à avoir une théorie qui va dans ce sens, mais elle s'est avérée défaillante de nombreux points. Plus tard, Hohenberg, Kohn et Sham ont repris cette idée et proposée une théorie plus élaborée qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et corrélation.

### 3.5.2.1. Une fonctionnelle et son développement en série de Taylor

Une fonctionnelle est une fonction  $f$  qui dépendant de toutes les valeurs que prend une autre fonction  $g$ . une fonctionnelle est donc une fonction d'une infinité de variables, les valeurs degen une infinité de points  $P_i$  dans intervalle donné.

$$f[g] = f(g(P_1), g(P_2), \dots) = f(g_{P_1}, g_{P_2}, \dots) \quad (3.21)$$

Nous pouvant faire un développement en série :

$$f[g_{P_1}, g_{P_2}, \dots] = f[g_{P_1}^0, g_{P_2}^0, \dots] + \sum_i \frac{\partial f}{\partial g_{P_i}} \delta g_{P_i} + \dots \quad (3.22)$$

Si l'indice de sommation devient continu, alors nous pouvons écrire

$$f[g] = f[g^0] + \int dP_i \frac{\delta f}{\delta g(P_i)} \delta g(P_i) + \frac{1}{2} \int dP_i dP_j \frac{\delta^2 f}{\delta g(P_i) \delta g(P_j)} \delta g(P_i) \delta g(P_j) \quad (3.23)$$

### 3.5.2.2. L'approximation de Tomas-Fermi

La démarche générale de cette approximation semi-classique, est de tenter d'écrire l'énergie totale d'un gaz d'électrons inhomogène dans son état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique  $E_0 \equiv E_0[\rho]$ . Si la densité électronique d'un système quelconque est donnée, cette fonctionnelle permet de calculer explicitement l'énergie totale, qui l'on obtient par la minimisation de la fonctionnelle sur l'ensemble des densités possibles.

L'énergie d'interaction d'une densité de charge  $\rho(\vec{r})$  avec un potentiel extérieur  $V(\vec{r})$ , (par exemple le potentiel associé aux noyaux dans un solide) est donnée par :

$$\int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (3.24)$$

Ce terme donne une première contribution à l'énergie totale. Pour tenir compte d'une façon approximative de l'interaction coulombienne entre les électrons, on ajoute le terme classique qui le potentiel de Coulomb, on a donc la deuxième contribution, s'écrit :

$$\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rho(\vec{r}) \rho'(\vec{r}') \quad (3.25)$$

Nous voyons que ces deux premiers termes sont en effet des fonctionnelles de la densité  $\rho(\vec{r})$ .

Il manque encore, l'énergie cinétique des électrons ainsi que la différence entre l'énergie coulombienne exacte et le terme coulombien classique. Cette dernière contribution, qui contient en particulier l'énergie d'échange, est négligée dans l'approximation de Thomas-Fermi. Pour l'énergie cinétique, nous procédons par analogie avec le gaz d'électrons homogène, dans ce cas la densité d'énergie cinétique est proportionnelle à  $\rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r})$  [7]. En regroupant les trois termes discutés ci-dessus, nous obtenons la fonctionnelle suivante :

$$E_{TF}[\rho] = \left(\frac{5}{3}\frac{\hbar^2}{10m_e}\right) \int d\vec{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \quad (3.26)$$

Cette formule donne de mauvais résultats, essentiellement parce que la fonctionnelle (3.26) ne constitue pas une bonne approximation pour l'énergie cinétique. La théorie de Thomas-Fermi a été remplacée par la théorie de Hohenberg , Kohn et Sham [8,9]. Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il engendre le premier pas vers une théorie où le calcul de la fonction d'onde dépendant de  $3N$  coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées.

### 3.5.2.3. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham

#### ➤ Théorèmes fondamentaux

La formulation développée par Hohenberg et Kohn [8], est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels :

**Théorème 1** - L'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V(\vec{r})$  peut-être écrite sous la forme :

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) \quad (3.27)$$

où  $\rho_0(\vec{r})$  est la densité dans l'état fondamental et  $F[\rho_0]$  est une fonctionnelle *universelle* de  $\rho_0$  (c'est-à-dire indépendante de  $V$ ), qui peut s'écrire sous forme d'une addition de la fonctionnelle de l'énergie cinétique  $T[\rho_0]$  et celle l'interaction coulombien répulsif électron-électron  $E_{ee}[\rho_0]$ :

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (3.28)$$

**Théorème 2** - Si nous considérons la densité  $\rho(\vec{r})$  comme une variable dans  $E_V[\rho]$ , donc  $E_V[\rho_0]$  peut être obtenue en minimisant  $E_V[\rho]$ , sur l'ensemble des densités. En d'autre terme c'est la propriété variationnelle de la fonctionnelle énergie :

$$E_V[\rho_0] = \min E_V[\rho] \quad (3.29)$$

➤ **Equation de Kohn et Sham**

L'idée de base de Kohn et Sham [9], est de représenter un système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V(\vec{r})$  par un système de  $N$  électrons sans interactions se remuant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ . Pour des électrons sans interaction, la fonctionnelle  $F[\rho]$  se réduit à l'énergie cinétique de  $N$  électrons indépendants ; nous la nommerons  $T_0[\rho]$ . La fonctionnelle énergie s'écrit dans ce cas :

$$E_{V_{eff}}[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r} V_{eff}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (3.30)$$

A cause de l'Indépendance des électrons, nous pouvons simplement résoudre l'équation de Schrödinger à une particule :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.31)$$

Et on calcule la densité qui est normalisée à  $N$  (c.-à-d.  $\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N$ ) comme :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.32)$$

Ici le facteur 2 vient du spin. On cherche à minimiser la fonctionnelle d'énergie en utilisant la méthode des *multiplicateurs de Lagrange*, sous la contrainte de normalisation de la densité :

$$\delta\{E_{V_{eff}}[\rho] - \mu_{eff} \int d\vec{r}\rho(\vec{r})\} = 0 \quad (3.33)$$

$\mu_{eff}$  sont les multiplicateurs de Lagrange. Basant sur l'équation (2.30) on peut écrire :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta\rho} + V_{eff}(\vec{r}) - \mu_{eff} = 0 \quad (3.34)$$

Nous réécrivons maintenant la fonctionnelle énergie des électrons en interaction comme :

$$E_V[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r}V(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r}d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rho(\vec{r})\rho'(\vec{r}') + E_{XC}[\rho] \quad (3.35)$$

$$E_V[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r}[V(\vec{r}) + V_H[\rho](\vec{r})]\rho(\vec{r}) + E_{XC}[\rho] \quad (2.36)$$

Le potentiel de Hartree est défini comme dans l'équation (2.29) et nous avons explicitement indiqué qu'il dépend de  $\rho$ . La fonctionnelle  $E_{XC}[\rho]$ , appelé fonctionnelle d'échange-corrélation, il est défini comme suit :

$$E_{XC}[\rho] = F[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad (3.37)$$

L'application du principe variationnel , nous conduit à :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{XC}[\rho](\vec{r}) \quad (3.38)$$

$V_{XC}(\vec{r})$  est le potentiel d'échange-corrélation, définit par :

$$V_{XC}[\rho](\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho} \quad (3.39)$$

Les équations (3.31), (3.32), (3.38) et (3.39) sont les équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente car le potentiel  $V_{eff}(\vec{r})$  qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité.

#### 3.5.2.4. Traitement de la fonctionnelle échange-corrélation

Un des enjeux essentiels de la DFT est de trouver la meilleure expression possible pour  $E_{XC}[\rho]$ . C'est l'exactitude de ce terme qui rendrait la modélisation selon la DFT exacte. En

théorie, des différentes approximations sont proposées afin d'améliorer le traitement de cette fonctionnelle. Dans cette section nous allons donner un aperçu sur les fonctionnelles d'échange adoptées dans ce travail.

### 3.5.2.1.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approche la plus simple est la même que celle utilisée pour l'énergie cinétique dans l'approximation de Thomas-Fermi : on suppose que la densité d'énergie d'échange-corrélation est la même que celle d'un gaz d'électrons homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.40)$$

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est la densité d'énergie par particule d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho(\vec{r})$ . Ce terme peut se diviser en deux parties : une contribution d'échange  $\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  et une contribution de corrélation  $\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ . La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [10] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}\right)^{1/3} \quad (3.41)$$

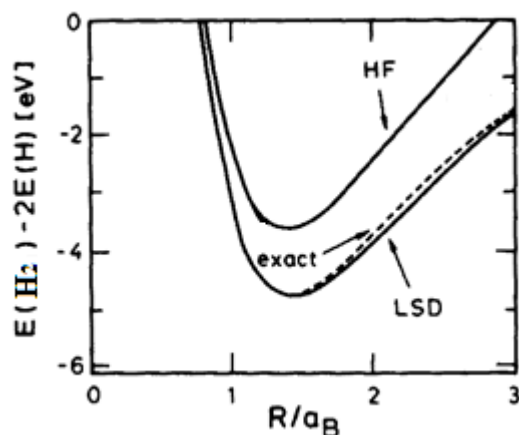
Dans l'approximation LDA, le potentiel d'échange-corrélation au point  $\vec{r}$  ne dépend que de la densité au point  $\vec{r}$ , il est donc local.

Pour la partie de corrélation, Plusieurs paramétrisations ont été proposées on cite :

La paramétrisation de von-Barth et Hedin (1972) [11], Vosko et al (1980) [12], et Perdew et Zunger (1981) [13], etc....

Jusqu'à présent, on est borné à un hamiltonien indépendant du spin et nous n'avons donc pas considéré la possibilité que  $\rho_{\uparrow}(\vec{r}) \neq \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ , ce qui apparaît notamment en présence d'un champ magnétique  $\vec{H}$ . L'extension de la LDA aux systèmes à spin polarisé est l'approximation de la densité de spin locale (LSDA : Local Spin Density Approximation), qui consiste essentiellement à remplacer la densité d'énergie d'échange-corrélation par une expression à spin polarisé.

Sur la figure (3.1), nous pouvons voir l'énergie de liaison de la molécule  $H_2$  calculée avec l'approximation de Hartree-Fock et LSDA. Les résultats obtenus sont comparés avec le résultat exact.



**Figure 3 1** Energie de liaison de la molécule  $H_2$  en fonction de la distance interatomique  $R$  mesurée en rayons de Bohr  $a_B$ . Comparaison des approximations (HF) et LSDA avec le résultat exact [7].

En pratique, les fonctionnelles de la LDA sous-estiment l'énergie d'échange des atomes et molécules, parce qu'elles se basent sur un gaz uniforme d'électrons. Des corrections mettant en évidence la non uniformité de  $\rho$  ont été élaborées, par exemple en supposant que  $E_{XC}$  dépend également du gradient de la densité électronique (Generalized Gradient Approximation (GGA)).

### 3.5.2.1.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Les méthodes reposant sur l'approximation LDA supposent que dans chaque élément infinitésimal de volume  $dV$ , la densité électronique soit uniforme. Cette hypothèse est levée dans la méthode du gradient généralisé, où l'on postule que la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais également de son gradient. De cette façon de procéder est souvent considérée comme une approche semi-locale. De façon générale, la fonctionnelle GGA d'échange-corrélation, s'exprime comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.42)$$

Comme dans la LDA, l'échange et la corrélation GGA sont traités séparément :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (3.43)$$

Dans le cadre de la GGA, l'énergie d'échange peut être décrite de la façon suivante :

$$E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(\Theta_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.44)$$

$F(\Theta_{\sigma})$  est une fonction du gradient de densité de spin réduit  $\Theta_{\sigma}$ , qui est défini par la relation :

$$\Theta_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad (3.45)$$

Diverses expressions de  $F(\Theta_{\sigma})$  ont été proposées dans les littératures. On peut citer : celles proposées par Perdew [14], Becke [15], Perdew et Wang [16], et par Perdew, Burke et Ernzerhof, sous sa forme initiale [17].

La fonctionnelle GGA représente, par rapport à LDA, une amélioration dans la description des liaisons chimiques (longueurs, angles, énergies de liaisons, ...). Cependant, la qualité des résultats obtenus par les approches LDA et GGA dans les semi-conducteurs est similaire et les calculs LDA donnent des meilleures tendances pour les paramètres de maille des métaux de transition [7].

### 3.5.2.1.3. Formalisme de la méthode DFT+U (L(S)DA+U et GGA+U)

L'idée de base de la DFT+U consiste à décrire les états électroniques *fortement corrélés* d'un système (généralement les orbitales localisées  $d$  ou  $f$ ) en utilisant un terme supplémentaire inspiré du modèle de Hubbard, tel que le modèle de Hubbard est un modèle simple visant à décrire des électrons en interaction mutuelle dans un solide cristallin. En fait, il ne s'agit pas d'un modèle unique, mais plutôt d'une famille de modèles, dans laquelle on peut faire varier la structure de bande des électrons, ou le nombre de bandes considérées. Et est un terme correctif. Dans la DFT+U la fonctionnelle d'énergie d'un système peut être écrite comme suit :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} - E_{dc} + E_{Hub} = E_{DFT} - \frac{U}{2} N_d(N_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (3.46)$$

Le deuxième terme est appelé le terme de *double comptage*. Parce qu'on ajoute explicitement le troisième terme (terme de Hubbard dans la théorie du champ moyen), nous devons supprimer la contribution de ces orbitales inclus dans la fonctionnelle  $E_{DFT}$ , afin de ne pas compter deux fois leurs contributions.  $N_d = \sum_i n_i$ ,  $n_i$  est l'ensemble des occupations des orbitales localisés. Il existe deux façons afin de formuler le terme double comptage : La première méthode est l'approximation de la limite complètement localisée (FullyLocalizedLimit (FLL)), aussi nommée la limite atomique,  $E_{dc}^{FLL}$  s'écrit [18] :

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2}Un(n-1) - \frac{1}{2}J \sum_{\sigma} n^{\sigma}(n^{\sigma}-1) \quad (3.47)$$

$U$  représente l'énergie fournie pour déplacer un électron d'un atome à l'autre. Le paramètre  $J$  représente le terme d'échange des règles de Hund.

La seconde méthode est l'approximation des champs moyens (AroundMean Field (AMF)) [19] :

$$E_{dc}^{AMF} = \frac{1}{2}Un^{\uparrow}n^{\downarrow} - \frac{1}{2} \left( (n^{\uparrow})^2 + (n^{\downarrow})^2 \right) \frac{2l}{2l+1} (U - J) \quad (3.48)$$

où  $l$  est le nombre quantique associé au moment angulaire total.

#### 3.5.2.1.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [20], a été récemment modifiée par Tran et Blaha [21]. Il s'agit du potentiel Becke et Johnson modifié, qui a été implémenté dans le code *Wien2k*. Les potentiels LDA, GGA reproduisent relativement bien la structure de bande des systèmes métalliques, mais ils ne parviennent pas à procréer l'énergie de gap dans les semi-conducteurs. Afin d'améliorer les résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel Becke et Johnson, et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses. Le potentiel mBJ proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (3.47)$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$  est le potentiel semi-local de Becke-Roussel (BR) [22], qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par les trous d'échange, il est défini comme suite :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\vec{r})} \left( 1 - e^{-x_\sigma(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\vec{r}) e^{-x_\sigma(\vec{r})} \right) \quad (3.48)$$

La fonction  $x_\sigma(\vec{r})$ , peut se calculer à partir de l'équation non-linéaire suivante :

$$\frac{x_\sigma(\vec{r}) e^{-\frac{2x_\sigma(\vec{r})}{3}}}{x_\sigma(\vec{r}) - 2} = \frac{12}{3} \pi^{2/3} \frac{\rho_\sigma^{5/3}(\vec{r})}{(\nabla^2 \rho_\sigma(\vec{r}) - (4t_\sigma(\vec{r}) - \frac{|\nabla \rho_\sigma(\vec{r})|^2}{2\rho_\sigma(\vec{r})})} \quad (3.49)$$

$t_\sigma(\vec{r})$  est la densité d'énergie cinétique, donnée par :

$$t_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma} \quad (3.50)$$

Ainsi que le terme  $b_\sigma(\vec{r})$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(\vec{r}) = \left( \frac{x_\sigma^3(\vec{r}) e^{-x_\sigma(\vec{r})}}{8\pi \rho_\sigma(\vec{r})} \right)^{1/3} \quad (3.51)$$

Dans l'équation (2.47)  $c$  est un paramètre dépend linéairement du rapport  $\frac{\nabla \rho_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}$ , il s'écrit sous la forme :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{\Omega} \int \frac{\nabla \rho_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})} d\vec{r} \right)^{1/2} \quad (3.53)$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables et  $\Omega$  est le volume de la maille élémentaire.

### 3.5.2.2. Choix de potentiel et des bases

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des équations de Kohn et Sham d'une manière auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se résident au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. Pour le potentiel, on distingue ainsi deux catégories : les potentiels tout électron et les pseudo potentiels. Un potentiel tout électron

peut être total(FP), dans le sens où il contient tous les électrons du système sans la moindre approximation, ou de type *Muffin-Tin* (MF), lorsqu'on suppose que le potentiel est sphérique autour de chaque noyau atomique du cristal et constant dans la région entre ces sphères (figure (3.2)). Dans le cas d'un pseudo potentiel, seuls les électrons de valence seront traités explicitement lors du calcul, les autres états de cœur étant figés à l'intérieur d'un potentiel constant. Le choix d'un potentiel adapté au type de calcul envisagé conditionne l'exactitude du résultat.

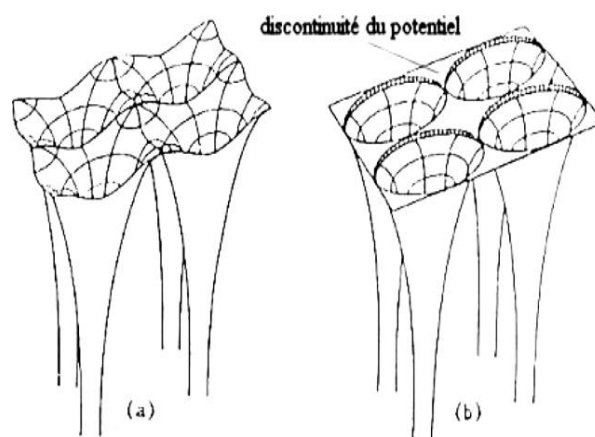


Figure 3 2 Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin [23].

A l'instar du choix du potentiel, le choix de la base des fonctions d'onde à calculer est essentiel, car il détermine l'efficacité du calcul en fonction des propriétés que l'on souhaite étudier. Différentes méthodes faisant appel à différents types de bases ont été établies selon le formalisme de la DFT. Quelle que soit la méthode utilisée, leur point commun est la résolution de manière auto-cohérente des équations de Kohn et Sham. De même que pour les potentiels, on distingue deux grandes classes de méthodes au sein de la DFT : les méthodes tout électron et les approches pseudo potentiels. Parmi les méthodes tout électron, nous présenterons celle des ondes planes (PW) et des ondes planes augmentées(APW) puis décrivons la méthode des ondes planes linéarisées augmentées (LAPW).

3.5.2.2.1. Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)

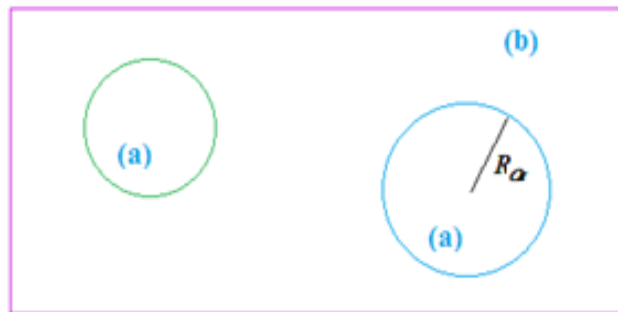
Une onde plane est une onde périodique appartenant à l'espace réel, sa périodicité étant définie par tout vecteur d'onde  $\vec{k}$  de l'espace réciproque. L'expression mathématique d'une onde plane est donnée par :

$$f_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \tag{3.52}$$

Le choix d'une base constituée d'ondes planes peut s'avérer judicieux, en majeure partie grâce à la simplicité de ces fonctions, qui ne requièrent aucune supposition sur la forme de la fonction d'onde finale. En effet, d'après le théorème de Bloch, toute fonction propre peut être écrite comme le produit d'une fonction  $U_{\vec{g}}(\vec{r})$ , qui caractérise la périodicité du réseau (en d'autre terme la périodicité du potentiel) et d'une onde plane, telle que :

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \tag{3.53}$$

Slater [24] a proposé l'approximation Muffin-Tin a fin d'améliorer le modèle décrit au-dessus en décomposant l'espace en deux zone : des sphères de rayon  $R_{\alpha}$  autour des atomes et une zone interstitielle entre les atomes, et de traiter séparément ces deux régions.



**Figure 3 3** Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (a) et en région interstitielle (b).

Ce modèle stipule que la solution de l'équation de Schrödinger, dans les régions proches du noyau ( $r < R_{\alpha}$ ) ou le potentiel a une symétrie sphérique est une combinaison d'une fonction

radiale et des harmoniques sphériques (atomic like functions). Tandis qu'entre les sphères ( $r > R_\alpha$ ), le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes. Les fonctions d'onde qui possèdent à la fois la forme de l'onde plane dans la région interstitielle et la forme d'une combinaison des fonctions radiale et harmoniques sphériques dans la région de cœur, sont alors appelées les ondes planes augmentées (APW). Les deux régions sont définies par les fonctions d'onde suivantes :

$$\begin{cases} \Psi_s(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) Y_l^m(\vec{r}) & \text{si } r < R_\alpha \\ \Psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & \text{si } r > R_\alpha \end{cases} \quad (3.54)$$

$\Omega$  le volume de la maille unitaire,  $A_{lm}$  sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques de  $Y_l^m(\vec{r})$ .  $U_l(\vec{r}, E_l)$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r, E_l) = 0 \quad (3.55)$$

Cette méthode était connue par un coût en temps prohibitif et essentiellement par le problème de discontinuité à la surface de la sphère MT.

### 3.5.2.2.2. Les méthodes tout électron (FP-LAPW)

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(\vec{r}, E_l)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$  par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques  $Y_l^m(\vec{r})$ . Les fonctions  $U_l(\vec{r}, E_l)$  sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions  $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$  doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad (3.56)$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi

$$\Psi_s(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l)] Y_l^m(\vec{r}) & \text{si } r < R_\alpha \\ \Psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & \text{si } r > R_\alpha \end{cases} \quad (3.57)$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$ , ont la même nature de  $A_{lm}$ . En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT, signalé précédemment dans la méthode APW, ne se posera pas dans cette méthode.

### 3.6. Le code de calcul WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [25]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température, des minéraux [26], des surfaces des métaux de transition [27] ou encore des oxydes non ferromagnétiques [28]. Il existe plusieurs versions de ce code dont le WIEN97 [29] qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [30]. La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell. La procédure de calcul ab initio dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes, sont alors déterminées.

### 3.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord évoqué les distincts aspects de la théorie de l'état fondamental sur lesquels reposent toutes les méthodes de calcul actuellement usées. Nous avons ensuite décrit le principe de fonctionnement des méthodes de calcul ab-initio. L'évolution de ces méthodes associées aux progrès informatiques a permis la description de systèmes de plus en plus complexes. Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées.

## Références

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84 (1927) 457.
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [3] V. Fock. *Z. Phys.*, 61 (1930) 126.
- [4] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 32 (1928) 339.
- [5] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [6] E. Fermi. *Z. Phys.*, 48: i 3 (1928).
- [7] B. Giovannini, *propriétés électroniques des métaux*, (2000),DUNOD.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [10] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [11] U. Van Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [12] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [13] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [14] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8822.
- [15] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 4524.
- [16] J. P. Perdew and Y.Wang, *Phys. Rev.B* 45 (1992).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [18] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 5467–5470.
- [19] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7570–7574.
- [20] A.D.Becke and E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, (2006) 221101.
- [21]F.Tran , P. Blah, *Phy.Rev.lett*, 124 (2009).
- [22] A. D. Becke, and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A: At. Mol, Opt. Phys.*39 (1989) 3761.
- [23]C.Pisani, *Quantum-mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials. Lecture notes in Chemistry*, (1996).
- [24]J.C.Slater, *Phys Rev*, vol. 51.10(1937) 846-851.
- [25]P.Blahá , K. Schwarz, and R. Augustyn, *WIEN93*. (1993), TechnischeUniversität Wien.
- [26]K.Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phy Rev B.* 42(1990) 2051-2061.
- [27]B.Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, *American Mineralogist*, 81 (1996).545-549.
- [28]B.Kohler, et al, *PhyRevLett*, 74(1995) 1387-1390.

[29]X.G.Wang, et al.,PhysRevLett, 81(1998) 1038-1041.

[30]K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater.Sci. 28, (2003) 259.

---

# **CHAPITRE 3**

## **RESULTATS ET L'INTERPRETATIO**

---

## 4.1.Introduction

Afin de prédire certains composés souhaitables pour la spintronique, nous avons effectué un calcul ab-initio pour étudier différentes propriétés des alliages Heusler contenant uniquement des atomes de métaux de transition 3d  $Ru_2MnZ$  ( $Z=V; Nb$ ) implémentés dans WIEN2K ; les calculs sont basés sur la méthode d'onde plane augmentée linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) utilisant le potentiel d'échange-corrélation GGA à l'aide du potentiel Hubbard pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et mécaniques de ces matériaux.

## 4.2. Méthodologie

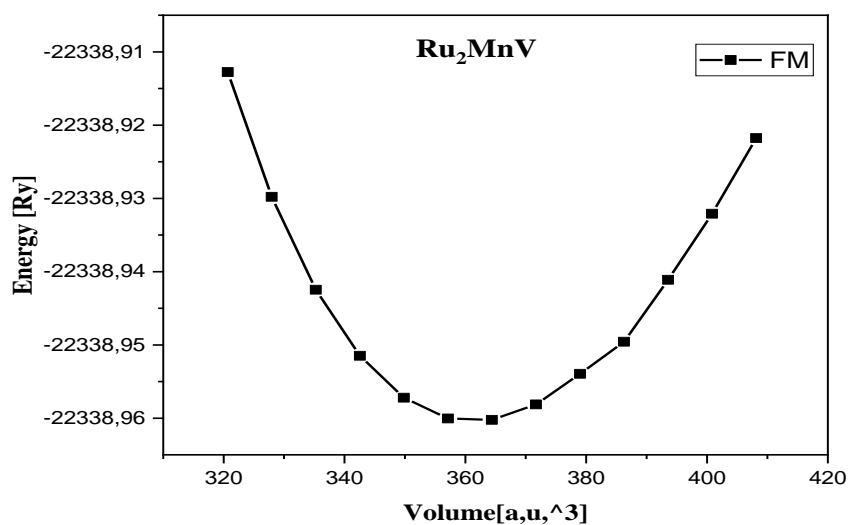
Nous utilisons la méthode d'onde plane augmentée linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] l'approximation de gradient généralisé (GGA) dans le cadre de travail Wu et Cohen (WC) [2], accomplie par un paramètre de Hubbard  $U$  pour évaluer l'optimisation structures et différentes propriétés de  $Ru_2MnZ$  ( $Z=V; Nb$ ), implémentées dans le package WIEN2k [3]. Les rayons du muffin tin (MT) des atomes Nb (  $1,45 \text{ \AA}$  ) et Mn (  $1,4 \text{ \AA}$  ) étaient de 2,25 a.u, et pour les éléments Ru (  $1,3 \text{ \AA}$  ) et V (  $1,35 \text{ \AA}$  ) de 2,20 a.u. Nous avons utilisé les valeurs de potentiel Hubbard suivantes  $U_{Ru}=3 \text{ eV}$ ,  $U_V =2,7 \text{ eV}$ ,  $U_{Mn} =4 \text{ eV}$  et  $U_{Nb}=2,1 \text{ eV}$  [4]. Nous avons considéré le  $R_{min} \times K_{max} = 8,5$  où  $R_{min}$  représente le plus petit rayon du moule à muffins et  $K_{max}$  est la coupure des ondes planes. De plus, la valeur maximale du moment cinétique est  $l_{max} = 10$ , la magnitude du plus grand vecteur en densité de charge expansion de Fourier est  $G_{max} = 12$ , et les mailles K-point de  $15 \times 15 \times 15$  ont été utilisées dans la première zone de Brillouin. Les états de valence des éléments sont :  $Ru(5s^1 4d^7)$ ,  $Mn(4s^2 3d^5)$ ,  $Nb(4s^1 3d^4)$  et  $V(4s^2 3d^3)$ .

## 4.3. Résultats et discussion

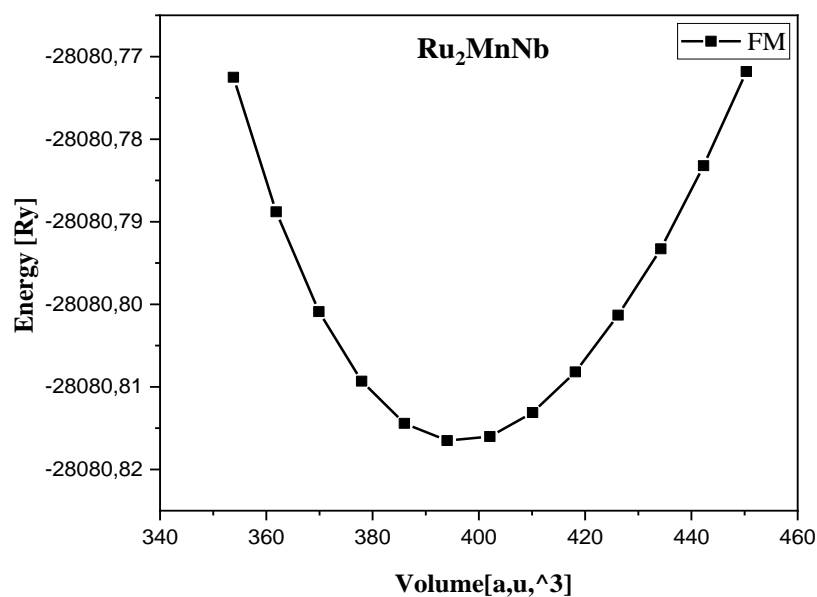
### 4.3.1. Propriétés structurales

Une optimisation structurale basée sur l'approximation WC-GGA+U a été réalisée en minimisant l'énergie totale de  $Ru_2MnZ$  ( $Z= V, Nb$ ) en fonction du volume (Fig. 4.1 et 4.2). Pour le faire, nous avons adopté l'équation de Murnaghan [5] pour obtenir les valeurs du paramètre de maille optimisé  $a_0$ , du module de masse (B) et de sa dérivée (B'). Ces paramètres sont calculés à l'état ferromagnétique (FM), les valeurs obtenues sont en bon accord avec les données théoriques

disponibles [6]. À ce jour, il n'y a pas de résultats expérimentaux pour ces matériaux qui peuvent être comparés aux résultats obtenus dans notre étude.



**Figure 4 1** .Energie totale en fonction du volume pour Ru2MnV pour la phase ferromagnétique



**Figure 4 2** Energie totale en fonction du volume pour Ru2MnNb pour la phase ferromagnétique.

Les valeurs du paramètre de maille optimisé  $a_0$ , du module de masse (B) et de sa dérivée (B') sont regroupés dans le tableau 4.1.

**Tableau 4 1** Paramètre de maille optimisé  $a_0$ , du module de masse (B) et de sa dérivée (B').

Parametre	Ru <sub>2</sub> MnV	Ru <sub>2</sub> MnNb
$a_{\text{précédent}} (\text{Å})$ [6]	6.01	6.20
$a_0 (\text{Å})$	5.98	6.17
$B$ (GPa)	239.64	228.40
$B'$	4.68	4.18

#### 4.3.2. Moments magnétiques

Il est bien connu que certains composés de Heusler complet suivent la règle de Slater-Pauling [7,8]  $M_T = N_V - 24$  où  $N_V$  est le nombre total d'électrons de valence, qui est une loi simple pour prédire le moment magnétique de spin total pour ces alliages. Le tableau 4.2 présente les moments magnétiques totaux et partiels calculés pour Ru<sub>2</sub>MnV et Ru<sub>2</sub>MnNb. Les valeurs obtenues par l'approximation WC-GGA+U montrent que les moments magnétiques totaux des alliages étudiés subordonne à la règle de Slater-Pauling avec  $N_V=28$ . Nous observons que pour la plus grande contribution provient de l'atome de Mn. La contribution de l'élément Nb est négligeable qui est un comportement typique dans alliages Heusler conventionnels. Par contre pour le composé Ru<sub>2</sub>MnV, les atomes V présentent un moment magnétique partiel d'une valeur

1

considérable. Cela peut être dû au nombre de valence de l'orbitale 3d du niobium (Nb), qui est un nombre pair. La chose étrange, est que la valeur du moment magnétique partiel des éléments Ru dans le composé Ru<sub>2</sub>MnV est très petite, ce que nous n'avons pas repéré dans les alliages Heusler

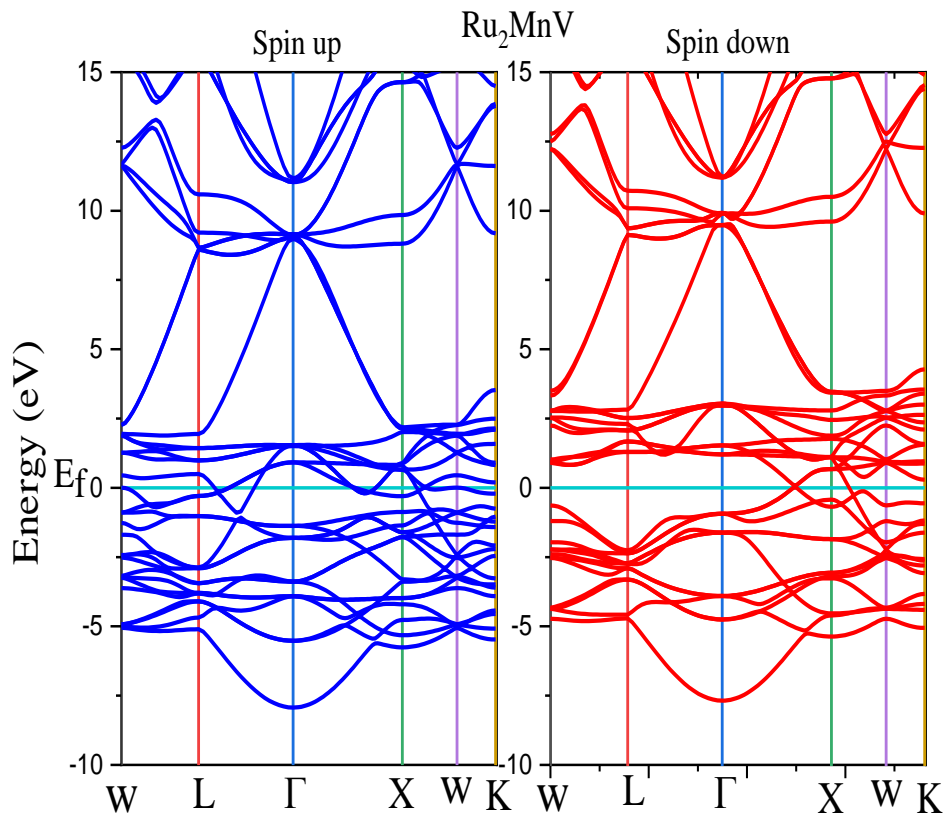
**Tableau 4 2** Moments magnétiques totaux et partiels pour les alliages Ru<sub>2</sub>MnV et Ru<sub>2</sub>MnNb

Moment magnétique ( $\mu_B$ )	Ru <sub>2</sub> MnV	Ru <sub>2</sub> MnNb
$M_{T\text{précédent}[6]}$	4.00	4.07
$M_T$	4.05	4.31
$M_{Ru}$	0.09	0.19
$M_{Mn}$	3.56	3.82
$M_Z$	0.34	0.01

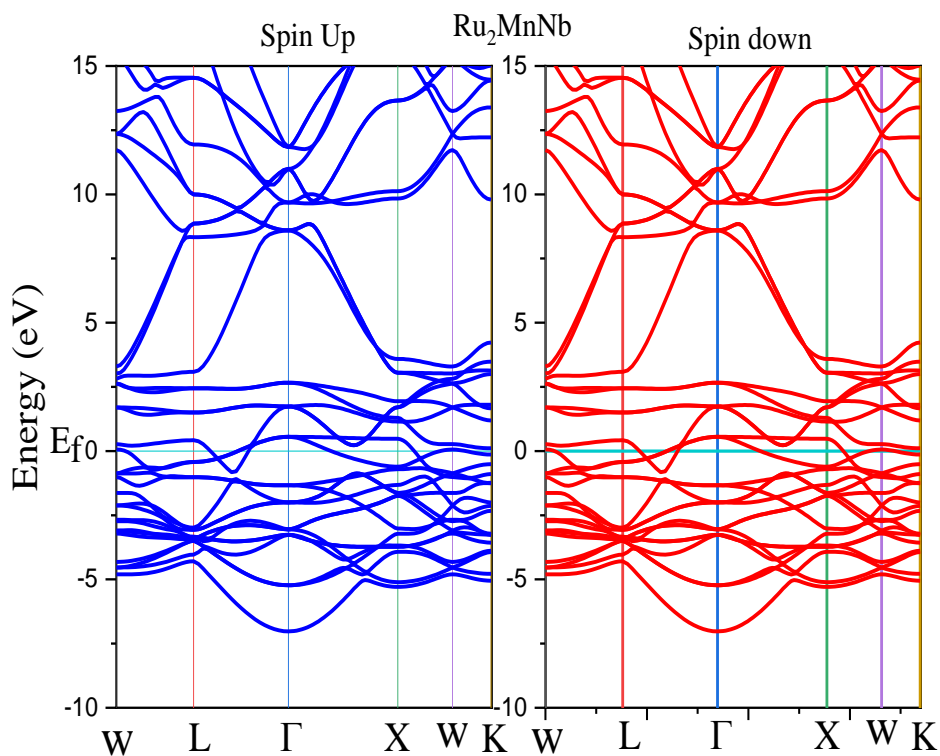
<sup>1</sup> [6] J.C. Slater, *Phys. Rev.***49**, ,1936, 931–937.

### 4.3.3. Structure de bandes et densité des états

Nous avons tracé les structures de bandes polarisées en spin pour les états majoritaire (spin-up) et minoritaire (spin-down) de Ru<sub>2</sub>MnV et Ru<sub>2</sub>MnNb le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin dans les figures 4.3 et 4.4 en utilisant le WC-GGA+U avec les paramètres du réseau d'équilibre. D'après ces figures, nous pouvons voir que les bandes sont absolument similaires dans les états de spin majoritaire et minoritaire et ont un caractère métallique là où les bandes de valence et de conduction intersectent le niveau de Fermi.



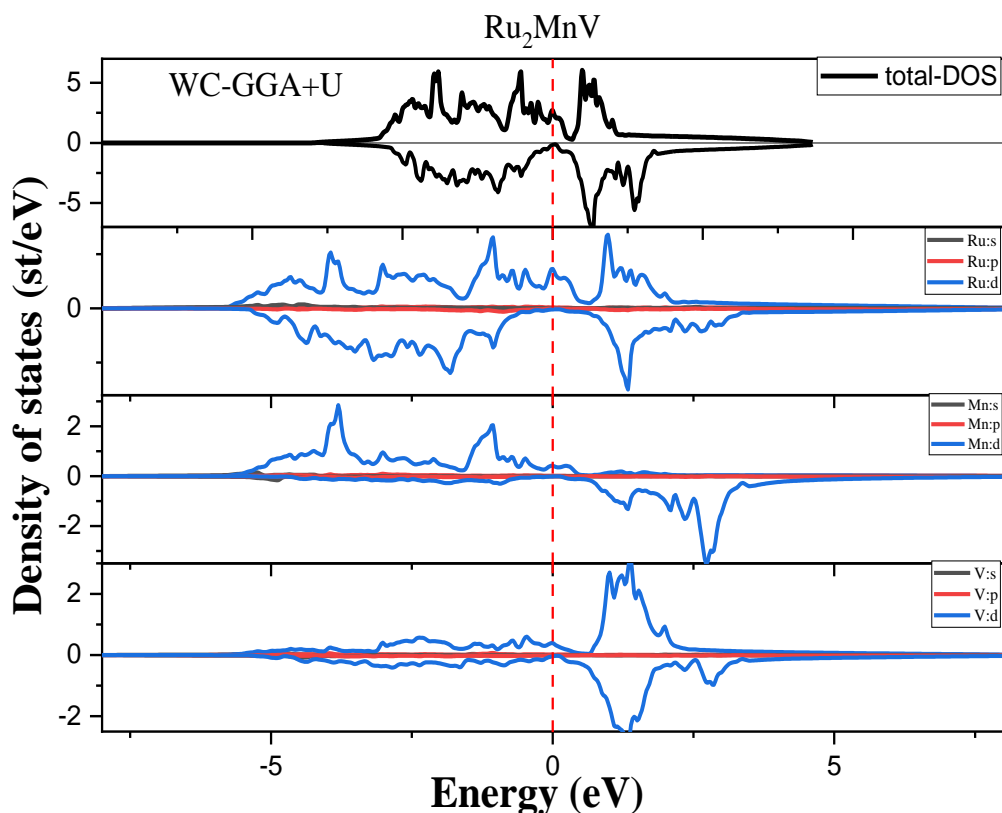
**Figure 4 3** Structure de band pour Ru<sub>2</sub>MnV calculée par WC-GGA+U .



**Figure 4.4** Structure de band pour Ru<sub>2</sub>MnNb calculée par WC-GGA+U .

De plus, pour étudier les contributions des éléments, nous avons tracé les diagrammes de densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) présentés dans les figures 4.5 et 4.6. Nous observons que la contribution principale aux propriétés électroniques provient des états d des éléments constitutifs. Les états énergétique autour du niveau de Fermi  $E_F$  sont principalement dominés par les états 3d des atomes de Ru pour les deux alliages Ru<sub>2</sub>MnV et Ru<sub>2</sub>MnNb. Pour explorer l'origine des pics dans les régions de valence et de conduction, la courbe peut être divisée en deux régions distinctes pour les deux alliages. Pour Ru<sub>2</sub>MnV, la première région est comprise entre -5,0 eV et 0 eV, avec une forte contribution provenant de Ru-d qui s'est hybridé avec Mn-d et V-d. La contribution majeure à TDOS provient des atomes de Ru dans le canal de spin minoritaire et majoritaire, entre 1 eV et 5 eV, Ru-d hybridé avec V-d dans les états de spin

minoritaire et majoritaire. Il est conclu que cet alliage est un métal ferromagnétique (FM). Pour  $\text{Ru}_2\text{MnV}$ , entre  $-5$  eV et  $0$  eV, ce qui représente la contribution de l'orbitale d des atomes Ru hybridés avec les états Mn-d dans les états de spin majoritaires alors qu'on n'observe que la contribution des états Ru-d dans les états de spin mineurs ; les contributions importantes à TDOS dans la gamme d'énergie entre  $1$  et  $5$  eV, proviennent des électrons d de l'élément Nb hybridés avec des atomes d-Ru les états de spin majoritaires, où les états Nb-p contribuent aux états de spin mineurs avec le Ru-d et le Mn -d.



**Figure 4.5** TDOS et PDOS de  $\text{Ru}_2\text{MnV}$  obtenues par WC-GGA+U

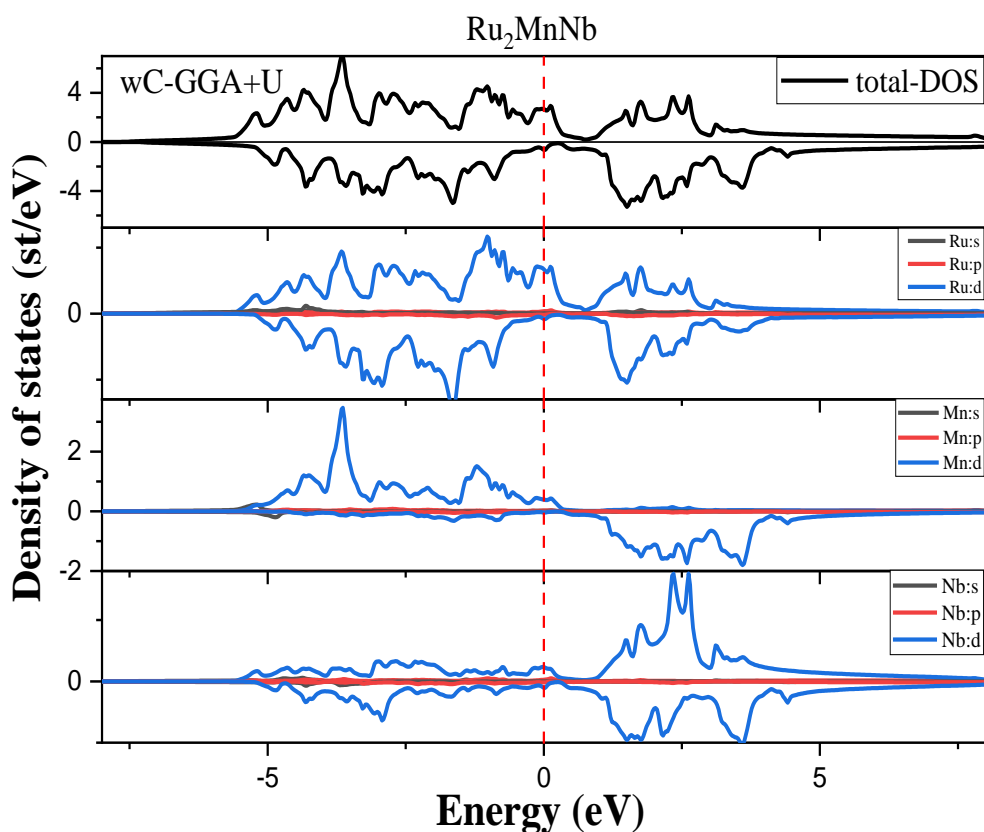


Figure 4.6 TDOS et PDOS de Ru<sub>2</sub>MnV obtenues par WC-GGA+U .

#### 4.3.4. Propriétés élastiques

Les calculs des constantes élastiques  $C_{ij}$ , du module de compression  $B$  et du module de cisaillement  $G$ , sont très importants pour contrôler le comportement mécanique des composés. Il est bien connu qu'une structure cubique a trois constantes élastiques différentes,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , que nous avons calculées dans ce travail pour estimer d'autres paramètres élastiques des deux composés tels que le module de Young ( $E$ ) qui est défini comme le rapport contrainte/déformation et est utilisé pour fournir une mesure de la rigidité des solides, le facteur d'anisotropie ( $A$ ) et le rapport de Poisson qui reflète la stabilité d'un cristal contre la contrainte de cisaillement et représente une mesure de compressibilité. Les paramètres calculés par le WC-

GGA+U sont répertoriés dans les tableaux 4.3 et 4.4. Nous avons calculé les paramètres élastiques en basant sur les équations suivantes :

$$C' = (C_{11} - C_{12}) / 2 \quad (4.1)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} / = \frac{C_{44}}{C'} \quad (4.2)$$

$$E = \frac{9BG_H}{3B + G_H} \quad ; \quad \sigma = \frac{3B - 2G_H}{2(3B + G_H)} \quad (4.3)$$

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (4.4)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad ; \quad G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (4.5)$$

Avec les indices V, R et H se référant respectivement à Voigt, Reuss et Hill [9-11], les modules de cisaillement  $G_V$  et  $G_R$  peuvent être utilisés pour caractériser l'anisotropie élastique dans les solides polycristallins, qui est donnée par :

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (4.6)$$

**Tableau 4 3** Les constantes élastiques (GPa), le module de cisaillement (Gpa) et le facteur anisotrope des alliages Ru2MnV et Ru2MnNb.

Composé	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C'$	A
<b>Ru<sub>2</sub>MnV</b>	359.493	185.336	162.109	87.078	1.861

<b>Ru<sub>2</sub>MnNb</b>	343.79	179.49	139.17	82.15	1.69
---------------------------	--------	--------	--------	-------	------

On peut noter à partir du tableau 4.3 que nos valeurs calculées respectent la stabilité [12] :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{12} < B < C_{11} \quad (4.7)$$

**Tableau 4 4** Le module de compression B (GPa) , le module de cisaillement GH (GPa) , le module de Young (GPa) , le coefficient de poisson , le facteur anistrophe et le rapport de pugh des alliages Ru2MnV et Ru2MnNb

Compound	B	G <sub>H</sub>	E	N	A <sub>G</sub>	B/G <sub>H</sub>
<b>Ru<sub>2</sub>MnV</b>	243.38	126.32	323.06	0.278	0.045	1.92
<b>Ru<sub>2</sub>MnNb</b>	234.2	112.9	291.8	0.14	0.03	2.07

Cette étude confirme la stabilité de ces composés. En vérifiant les conditions précédentes, d'après le tableau 4.3 le facteur d'anisotropie A est supérieur à 1 (la valeur critique A = 1) ce qui indique l'anisotropie de ces alliages. À partir du tableau 4.4, nous pouvons observer que les valeurs du module d'Young (E) sont importantes lorsqu'elles déterminent la rigidité des composés. Une étude précédente a révélé que le matériau ne doit être ductile que si le rapport B/G<sub>H</sub> est supérieur à 1,75. Le tableau .44 illustre que le rapport B/G<sub>H</sub> est supérieur à 1,75, ce qui indique la ductilité des deux alliages [13].

#### 4.4.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus des paramètres de structure, les moments magnétiques, les structures de bandes, diagrammes de densité des états et les paramètres élastiques des alliages full-Heusler  $\text{Ru}_2\text{MnV}$  et  $\text{Ru}_2\text{MnNb}$  en utilisant la DFT en basant sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K, au sein du Potentiel d'échange-corrélation WC-GGA et le potentiel Hubbard. Les paramètres de réseau d'équilibre calculés sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques. Les propriétés magnétiques et électroniques des deux alliages ont été étudiées. Les moments magnétiques calculés sont en accord avec la règle de Slater-Pauling, et les propriétés électroniques montrent que les deux matériaux ont un comportement métallique. Les constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  en utilisant l'approximation WC-GGA+U obéissent aux conditions de stabilité mécanique de Born. Nous avons calculé le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson, le module de cisaillement, le rapport anisotrope et le rapport  $B/G_H$  pour prédire le comportement ductile/fragile

**Reference**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, *Comput. Phys. Commun.* 59, 1990, 399.
- [2] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 2006, 235116.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Medsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, 2001.
- [4] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 2006, 1507–1523.
- [5] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 , 1944, 244.
- [6] J.C. Slater, *Phys. Rev.***49**, ,1936, 931–937.
- [7] L. Pauling, *Phys. Rev* **54**, 1938, 899–904.
- [8] W. Voigt, L. Taubner, *Lehrbush der Kristallphysik*, 1928
- [9] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Phys.* 9, 1929, 49–58.
- [10] JR. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* 65 , 1952, 349–354.
- [11] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 1954, 833.
- [12] D.C. Wallace, “Thermodynamics of Crystals”, *Wiley*, New York, 1972.
- [13] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 1954, 43.

---

# Conclusion générale

---

## 5 . Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), pour prédire les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques pour les alliages full-Heusler all-d  $Ru_2MnZ$  ( $Z= Nb$  et  $V$ )

La première partie présente un aperçu sur les alliages Heusler. Ces matériaux sont les plus prometteurs pour les applications de la spintronique.

Les calculs ab-initio permettent aujourd'hui d'explorer les différentes propriétés de la matière, comme les propriétés structurale, électroniques, élastiques....la deuxième partie argue les différents aspects de la théorie de l'état fondamental, sur lesquels reposent toutes les méthodes ab-initio et particulièrement la DFT.

Finalement, le troisième chapitre présente les résultats obtenus et la discussion. Les principales conclusions extraites de cette partie peuvent être résumés dans les points qui suivent :

- Les moments magnétiques calculés dans le modèle en bulk s'accordent parfaitement avec la règle de Slater-Pauling.
- Les calculs effectués par WC-GGA+U sur la structure électroniques indiquent que, les composés étudiés ont un comportement métallique.
- Les valeurs des constantes élastiques, obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, ce qui nous a permis de déduire la stabilité mécaniques de ces composés.
- D'après les valeurs du module de Young les alliages étudiés présentent une rigidité considérable.
- Selon le critère de Pugh, les alliages étudiés sont des matériaux ductiles.

Ainsi cette étude se poursuivra pour aborder des questions restées sans réponse. Elles ouvriront d'autres perspectives prometteuses et répliqueront à d'autres ambitions. Il serait intéressant d'étendre nos calculs à d'autres propriétés telles que la température de Curie en basant sur l'approche *datamining*.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basé sur la méthode des ondes des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), pour prédire les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques pour les alliages full-Heusler all-d  $Ru_2MnZ$  ( $Z= Nb$  et  $V$ ). Les moments magnétiques de spin s'accordent avec la règle de Slater-Pauling. Les calculs de la structure électronique par WC-GGA+U, prédisent que les alliages étudiés sont des métaux. Le calcul des propriétés élastiques indique la stabilité mécanique de ces composés

## Abstract

In this work, we used Density Functional Theory (DFT) based on the Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave Method (FP-LAPW), to predict the structural, magnetic, electronic and elastic properties for all-d full-Heusler alloys  $Ru_2MnZ$  ( $Z = Nb$  and  $V$ ). Magnetic spin moments agree with the Slater-Pauling rule. Calculations of the electronic structure by WC-GGA + U approximation predict that the studied alloys are metals. The calculation of the elastic properties indicates the mechanical stability of these compounds.

## ملخص

في هذا العمل ، استخدمنا النظرية تابع الكثافة (DFT) معتمدين على طريقة الامواج المستوية المتصاعدة خطيا عند كمون كلي (FP-LAPW) ، للتنبؤ بالخصائص الهيكلية والمغناطيسية والإلكترونية والمرونية لسبائك Heusler  $Ru_2MnZ$  ( $Z = Nb$  and  $V$ ). تتوافق قيمة العزوم المغناطيسية المحسوبة مع قاعدة سلاتر بولينج. تتنبأ حساباتنا للبنية الإلكترونية بتقريب WC-GGA + U بأن السبائك المدروسة عبارة عن معادن. يشير حساب الخصائص المرنة إلى الاستقرار الميكانيكي لهذه المركبات .