

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Amar Telidji – Laghouat –



Faculté des sciences
Département des sciences de la matière

Mémoire

Présentée par

SOUNA Awatif

Pour obtenir le diplôme de

Master

Option : physique des matériaux

THÈME

Calcul ab initio des quelque propriété physique des matériaux pour la spintronique

Cheriet Abderahmenn	MAA	Université de Laghouat	Président
Lagoun Brahim	MCB	Université de Laghouat	Examineur
Maabed Said	MAA	Université de Laghouat	Examineur
Khenchoul Salah	MCB	Université de Laghouat	Encadreur

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de terminer ce travail.

J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur Mr .KHENNCHOUL Salah m'avoir guidé et encouragé tout au long de ce mémoire, pour ses conseils et pour ses aides appréciable, qui ont enrichi ce travail.

Je tiens également à adresser mes remerciements Mr .Chreit Abderrahmenn d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie vivement Dr .LAGOUN Brahim, Mr .MAABAD Saïd d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie chaleureusement ma mère, mon père ,mes frères et mes sœurs .

À tous ceux qui me sont chers

Enfin, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail

إهء



الجميلة إلى عينيك التي شقيت خوفا علي إليك يا من

شكرا على كل شيء يا كل شيء

معبرة عن مكنون ذاتها

إلى من تمتهن الحب و الحنان يا سيدة القلب و
الحياة أهديك شهادتي

لتهديني الرضا و الدعاء

سيري في هذا الدرب حتى تروا ثمرة جهدكم طيب غرسكم
فعساه قد أينع

إلى من أفتخر بهم أنهم إخوتي كانوا خيد
لي (عبد الوهاب , عبد الرزاق , مديحة , فاطمة)

إلى كل عائلتي كل بمقامه و إسمه

النجوم البراقة التي لاحت في سمائي لا يخفت
بريقها عني لحظة واحدة فاستحقت و بكل فخر أن يرفع
إسمها عاليا (سعدية مارية , حفصة , مريم ,
منصورة , أمينة , إيمان , بشرى , زهية , نسيدة , لويذة ,
خديجة , ربيحة , سمية , سعدية , سمية ,
(, بثينة ,)

هودة ,رشيدة ,سعاد ,صفاء ,مريم ,
, آسيا ,هاجر , نينا)

إلى من كانوا لي قلبا كبيرا و نبضا دام نقاؤه و
صفاؤه كصفاء أنفسهم و محياهم الأبى (فاطمة ,أنفال)
ريقتين جمعية البشير الإبراهيمي و

شكرا لكل إنسان بحياتي

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités sur les alliages Heusler	
I.1 Introduction	06
I.1.1 Le concept général de la spintronique	06
I.2. Les alliages Heusler pour la spintronique	06
I.2.1. Structure cristalline	08
I.3 La demi-métallicité :	09
I.4. La température de Curie des alliages Heusler	09
I.5. Applications des alliages Heusler en spintronique	10
I.6. Conclusion	11
Référence	12
Chapitre II : Aperçu sur la méthode de calcul(DFT)	
II.1 Introduction	15
II.2 Equation de Schrödinger	15
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	16
II.1.3.1. Le principe variationnel	16
II.1.3.2. Méthodes ab-initio	17
II.1.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock	17
II.1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	19
II.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn-Sham	19
II.1.6.1 Théorème 1	19
II.1.6.2 Théorème 2	20
II.1.7 Equation de Kohn et Sham	20
II.1.8 Traitement de la fonctionnelle échange-corrélation	21
II.1.8.1 La méthode (APW)	22
II.1.8.2 La méthode (FP-LAPW)	23
II.1.8.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	24
II.1.9 Le code de calcul WIEN2k	25

SOMMAIRE

Conclusion	25
Références	26

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction	28
III.2 Détails de calculs	28
III .2.1 l'étude de convergence	28
III.2.2 Propriétés structurales	31
III.2.3.1 Moment magnétique	33
III.2.3.2 Structure électronique	34
III.2.3.2.1 Structures de bandes	34
III.2.3.2.2 La densité d'états (DOS)	35
Référence	41
Conclusion générale	43

LISTE DES TABLEAUX

Liste Des Tableaux

Tableau I.1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.	7
Tableau I.2.	Température de Curie de quelques composés Heusler	8
tableau III.1	Les états de valences et les rayons R_{mt} des atomes (M_n, Fe, Ga, Ge)	29
tableau III.2	la variation de l'énergie totale en fonction de nombre R.Kmax.	30
tableau III.3	la variation de l'énergie totale en fonction de nombre de K points.	30
tableau III.4	la variation de l'énergie totale en fonction de nombre R.Kmax.	31
tableau III.5	la variation de l'énergie totale en fonction de nombre de K points.	32
tableau III.6	Les valeurs des paramètres de maille a en angström (\AA) dans l'état ferromagnétique, les paramètres de maille optimisés.	34
Tableau III.7	regroupé les valeurs obtenues des moments magnétiques totaux calculés pour les deux composés.	34

Liste des Figures

LISTE DES FIGURES

Figure I.1.	Les combinaisons possibles pour former les alliages Heusler.	7
Figure I.2.	Les différents prototypes des alliages full-Heusler.	7
Figure I.3.	La structure cristalline des composés half-Heusler .	8
Figure I.4.	Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique	9
Figure II.1.	Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (a) et en région Interstitielle .	22
Figure III.1.	L'étude de la convergence du matériau Mn_2FeGa .	29
Figure III.2	La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k.	30
Figure III.3.	Etude de la convergence du matériau Mn_2FeGe .	30
Figure III.4.	La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k.	31
Figure III.5.	Représentation de l'énergie totale en fonction de volume pour les états ferromagnétique (FM) et les états non-magnétique (NM) pour Mn_2FeZ ($Z = Ga, Ge$).	32
Figure III.6.	Les structures de bandes électroniques des spins up et des spins down, des alliages Mn_2FeGa par l'approximation GGA .	34
Figure III.7.	Les structures de bandes électroniques des spins up et des spins down, des alliages Mn_2FeGe par l'approximation GGA.	35
Figure III.8.	Densités d'états totales des alliages Mn_2FeGa	36
Figure III.9.	Densités d'états partiels de L'états d de	36
Figure III.10.	Densités d'états totales des alliages Mn_2FeGe	37
Figure III.11.	Densités d'états partiels de L'états d de Mn et Fe .	37
Figure III.12	Densités d'états partiels de L'états S et P de Ga .	38
Figure III.13	Densités d'états partiels de L'états S et P de Ga	39

Introduction générale :

Comme il est bien connu que, la plupart des dispositifs électroniques d'aujourd'hui utilisent uniquement les propriétés électriques de l'électron, ce dernier possède aussi une propriété purement quantique, qui est le moment magnétique de spin. Cette propriété est quasiment ignorée dans l'électronique conventionnelle. Depuis la découverte de la magnéto-résistance géante (GMR) par Albert Fert et Peter Grünberg [1,2], les chercheurs sont efforcés de développer de nouveaux dispositifs électroniques permettant d'utiliser le spin de l'électron comme un degré de liberté. Ce nouveau champ de l'électronique, appelé la spintronique ou l'électronique de spin, offre de nouvelles pistes pour le futur des technologies de l'information.

La communauté scientifique a eu pendant cette dernière décennie beaucoup d'intérêt vis-à-vis les matériaux magnétiques tels que : les alliages-Heusler, les pérovskites, les semi-conducteurs dilués magnétiques (DMS)..., afin de performer des dispositifs de la spintronique. Ainsi, les phénomènes physiques qui régissent les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux sont l'objet de nombreuses études.

Pour comprendre le comportement des électrons dans ces matériaux, il est indispensable d'appeler la physique quantique : c'est dans ce cadre que doivent s'inscrire les simulations numériques. En général, ces simulations reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui permet de calculer la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental du cristal magnétique. Les équations qui sont à la base de cette théorie ont été établies par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [3,4] dans les années soixante. Ces équations sont à l'origine de la plupart des codes de calcul de la structure électronique utilisés pour étudier les matériaux cristallins. Leur résolution donne accès à l'énergie totale du cristal, à la densité d'états, ainsi qu'au moment magnétique.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux propriétés de quelques alliages full-Heusler. Ces matériaux sont prédits d'être des bons candidats pour les applications de la spintronique à cause de leur forte polarisation en spin au niveau de Fermi et leur température de Curie relativement élevée. Notre contribution est une étude théorique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des alliages full-Heusler Mn_2FeZ ($Z= Ge, Ga$).

Ce mémoire est composé de trois chapitres dont le contenu est résumé dans les points suivants :

Introduction générale

- le premier chapitre présente un survol sur principes fondamentaux de la spintronique et un rappel sur les alliages full-Heusler et leurs propriétés.
- Le deuxième chapitre est un aperçu sur l'ensemble des outils numériques et notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en mettant les points sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).
- Le dernier chapitre est un prélude des résultats obtenus via le code WIEN2K [5] et ainsi une discussion des propriétés des alliages étudiés.

Enfin, nous avons terminé ce travail par une conclusion générale.

Introduction générale

Référence :

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys Rev Lett. 61 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys Rev B. 39 (1989).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.
- [4] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2, 2001.

CHAPITRE I : Généralités sur les alliages Heusler

I.1. Introduction

Les briques de base de la spintronique sont bien décrites dans cette partie, nous présenterons les applications les plus répandues de la spintronique et les obstacles majeurs connus dans ce domaine. Nous finirons par des généralités sur les alliages Heusler et leurs propriétés mentionnées dans la littérature.

I.1.1 Le concept général de la spintronique

L'idée générale de la spintronique est de placer sur le trajet des électrons des matériaux aimantés est d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [1] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [2]. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence. De nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons se sont ensuite révélés et, aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions: magnétorésistance tunnel, phénomènes de transfert de spin, spintronique moléculaire, spintronique avec multiferroïques, etc...

I.2. Les alliages Heusler pour la spintronique :

I.2.1. Structure cristalline

Les alliages Heusler ont suscité beaucoup d'intérêt scientifique, ces composés sont définis comme étant des composés intermétalliques ternaires. Ils peuvent présenter le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs. Ils ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903, lorsqu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [3]. Ils se divisent en deux groupes :

I.2.2. 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 [4]) et Z est un élément des groupes III à V. Les principales combinaisons de ces composés sont présentées dans la figure (I.2). A basse température, l'alliage full-Heusler ordonne dans un prototype, il appartient au groupe d'espace Fm $3m$ ($N^\circ=225$).

CHAPITRE I : Généralités sur les alliages Heusler

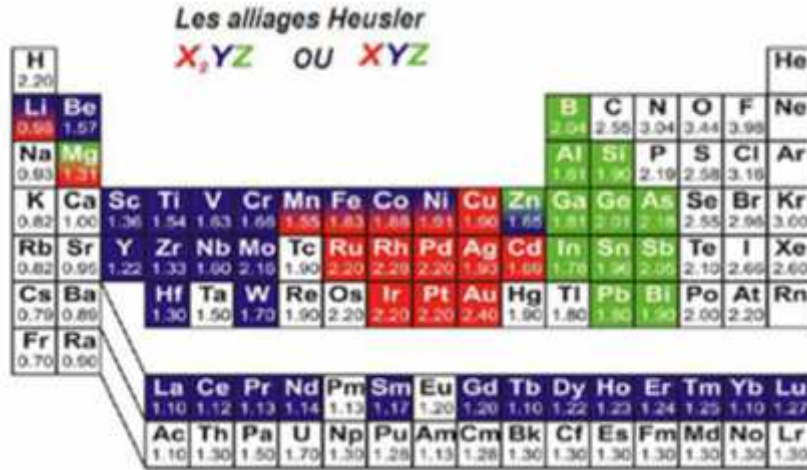


Figure I.1. Les combinaisons possibles pour former les alliages Heusler [4].

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 B2 et structures A2 (voir la figure (1.6)). Dans le cas de la structure B2 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 A2, tous les atomes sont distribués aléatoirement sur les sites atomiques du prototype L21, résultant un désordonné complet. Certains composés, tels que Co_2FeSi [5] cristallisent facilement dans la structure L21. Tandis que d'autres, comme Co_2FeAl [6], ont la tendance à former la structure B_2 .

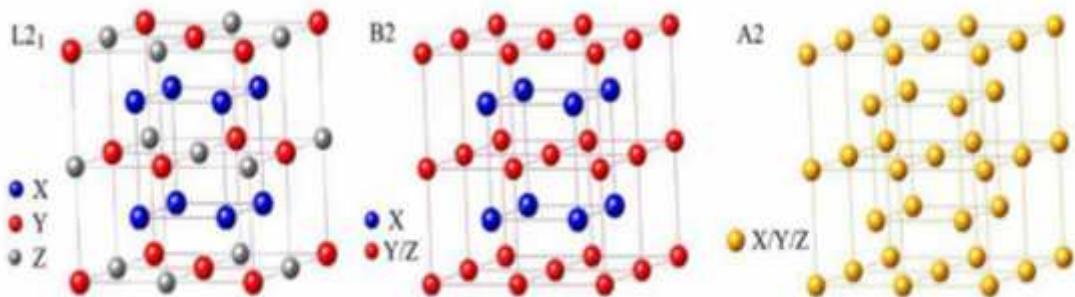


Figure I.2. Les différents prototypes des alliages full-Heusler [6].

CHAPITRE I : Généralités sur les alliages Heusler

I.2.3. Les alliages half-Heusler : dont la composition chimique est XYZ. Ces composés se cristallisent dans une structure cubique Centro symétrique avec un prototype Cb_1 et appartient au groupe d'espace $F4\bar{3}m$ ($N^c=216$). 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 (1.1).

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

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

La **figure I.3** 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).

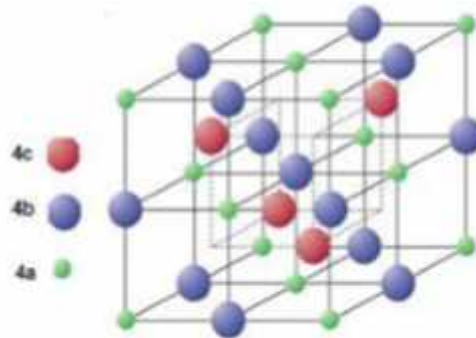


Figure I.3. La structure cristalline des composés half-Heusler [6].

CHAPITRE I : Généralités sur les alliages Heusler

1.3 La demi-métallicité :

L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et al. en 1983, pour les Half-Heusler [7]. Plus tard, en 2002, Galanakis et al [8] [9], ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux [10].

Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [11] :

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

N_{\uparrow} et N_{\downarrow} sont les valeurs des densités d'états majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi E_F .

Les matériaux semi-métalliques ($P=1$) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100% *Figure I.4*.

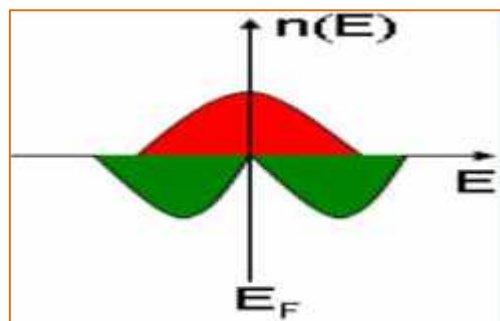


Figure I.4 . La densité des états d'un demi-métal. [11]

I.4. La température de Curie des alliages Heusler

La température de Curie T_C d'un alliage est un paramètre primordial pour les applications de la spintronique. Le tableau I.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 I.2. Température de Curie de quelques composés Heusler.

CHAPITRE I : Généralités sur les alliages Heusler

Alliage	Température de curie (K°)
NiMnSb	728 [12] ,[13]
Co_2MnGa	694[14]
Co_2MnGe	905[15]
Co_2MnSi	985[14] ,[13]
Co_2MnSn	829[14]
Co_2FeGa	> 1100[14]
Co_2FeSi	1100[16]
Co_2TiSn	359,370[14] ,[15]

I.5.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 $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$ 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 Co_2MnSi à 2°K en utilisant un alliage amorphe Al-O pour la barrière tunnel et CoFe pour l'électrode supérieure. L'utilisation du Co_2MnSi pour les deux électrodes leur a permis d'obtenir un énorme taux de magnétorésistance tunnel à 2°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 $Co_2MnSi/Al-O/Co_2MnSi$ 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 (R.S) avec la course à la réduction des dimensions. Pour les dispositifs à base de GMR, les valeurs du R.S obtenues avec les matériaux ferromagnétiques classiques (CoFe ou NiFe) sont seulement de 1~2 (m . μm^2). Cela est insuffisant pour les applications telles les têtes de lecture pour des densités d'enregistrement supérieures à 0,15 (Tbit/ cm^2). Pour améliorer le produit (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.

CHAPITRE I : Généralités sur les alliages Heusler

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 $R.S=2.3$ ($m\Omega\mu m^2$) et une GMR de 5.5%. Ils ont ainsi démontré la faisabilité d'enregistrements atteignant des densités de 62 ($Gbit/cm^2$). Les valeurs maximales de $R.S\sim 11$ ($m\Omega\mu m^2$) à température ambiante ont été obtenues à l'aide d'un dispositif épitaxié de $CO_2MnSi/Ag/CO_2MnSi$ [21]. Cependant, l'épaisseur de 10 (nm) de CO_2MnSi rend cette tête peu pratique. Avec une structure plus mince ($CoMnGe/R\bar{2}_2CuSn/CO_2MnGe$) et plus pratique pour les têtes de lecture, un $R.S$ de 4 ($m\Omega\mu m^2$), obtenu en utilisant des couches de CO_2MnGe de 3.6 nm d'épaisseur [22], a permis d'obtenir des densités d'enregistrement de 104 $Gbit/cm^2$.

I.6.Conclusion

Les améliorations et les innovations apportées ces dernières années aux matériaux magnétiques sont essentiellement basées sur une meilleure connaissance des mécanismes physiques du magnétisme aux échelles atomique. Dans ce chapitre, nous avons abordé des notions en magnétisme et quelques définitions qui sont nécessaires pour faciliter la lecture de ce travail de thèse. Nous avons introduire les différents ordres magnétiques dans les solides et l'action d'un champ magnétique. Nous avons, aussi décrit les briques de base de la spintronique et ainsi les difficultés endurées dans ce domaine. Nous avons terminé ce chapitre par des généralités sur des matériaux proposés pour les applications de la spintronique qui sont les alliages Heusler.

CHAPITRE I : Généralités sur les alliages Heusler

Références

- [1] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A, 153 (1936) 699.
- [2] B. Loegel et F. Gautier, J. Phys. Chem. Sol. 32 (1971) 2723.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93. (1993), Technische Universität Wien.
- [4] H. Zenasni, these de doctorat « Etude Theorique des propriétés magnétique, électronique et structurales des alliages Heusler », Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, (2013).
- [5] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H.-J. Lin, App Phy Lett, 88, (2006), 032503.

- [6] C. Felser, A. Hirohata, Heusler alloys, Springer, (2015).
- [7] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New class of materials : Half-metallic ferromagnets. Phys. Rev. Lett., 50 :2024–2027, Jun 1983.
- [8] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic heusler alloys. Phys. Rev. B, 66 :134428, 2002.

- [9] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. Phys. Rev. B, 66 :174429, 2002.
- [10] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. Half-metallic electronic structure of Co₂MnSi electrodes in fully epitaxial Co₂MnSi/MgO/Co₂MnSi magnetic tunnel junctions investigated by tunneling spectroscopy (invited). Journal of Applied Physics, 105 :07B110, 2009.
- [11] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, “Magnétorésistance géante et électronique de spin.” Techniques de l’Ingénieur l’expertise technique et scientifique de référence, 10-Nov-2002
- [12] M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, J. Wijnngaard, C. F. van Bruggen, C. Haas, and K. H. J. Buschow, Journal of Physics: Condensed Matter 1, (1989), 2341.

- [13] 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.

- [14] M. Bowen, A. Barthelemy, M. Bibes, E. Jacquet, J. P. Contour, A. Fert, F. Ciccacci, L. Duo and R. Bertacco, Phys. Rev. Lett. 95, (2005), 137203.

CHAPITRE I : Généralités sur les alliages Heusler

- [15] S. D. Souza, R. Saxena, W. Shreiner and F. Zawislak, *Hyperfine Interactions* 34, (1987), 431–434.
- [16] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H.-J. Lin, *App Phy Lett*, 88, (2006), 032503.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi, and S. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 16, (2009).
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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 II : Aperçu sur la méthode de calcul

II.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.

II.1.2.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 Ψ . 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 :

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

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 (II.1), 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 :

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

Dans cette formule, Le caractère fermion ou bosonique des particules n'apparaît pas dans cet opérateur et l'électrodynamique quantique n'est pas incluse et on pose ($\epsilon_0 = 1$). 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 expriment les interactions coulombiennes répulsives inter-électrons et inter-noyaux.

CHAPITRE II : Aperçu sur la méthode de calcul

II.1.3.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 :

$$H_{BO} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_I - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} + C \quad (\text{II .3})$$

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 :

$$H_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele} \quad (\text{II .4})$$

Avec

$$H_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_I - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} \quad (\text{II .5})$$

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.

$$E_{tot} = E_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II .6})$$

II.1.3.1.Le principe variationnel

Soit un système physique dont ψ_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 différente à celle de l'état fondamentale et satisfaisant la condition d'ortho normalité $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ on a :

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E \geq E_0 \quad (\text{II .7})$$

CHAPITRE II : Aperçu sur la méthode de calcul

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

II.1.3.2.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.

II.1.4L'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 $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ est remplacée par un produit direct d'orbitales moléculaires qui contiennent l'information de spin, ou plus simple spin-orbitales :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II .8})$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff} \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (\text{II .9})$$

Avec

$$V_{eff} = V_{Hartree} + V_{noyaux} \quad (\text{II .10})$$

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 :

$$V_{Hartree} = \int d\vec{r}' \Psi_j(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{II .11})$$

CHAPITRE II : Aperçu sur la méthode de calcul

$$V_{\text{noyaux}} = - \sum_l \frac{Z_l e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_l|} \quad (\text{II.12})$$

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 :

$$\Psi_i(\vec{r}, \sigma) = u_i(\vec{r}) \chi_i \sigma \quad (\text{II.13})$$

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

$$\int d\vec{r} \Psi_i(\vec{r}, \sigma) \Psi_j(\vec{r}, \sigma) = \delta_{ij} \quad (\text{II.14})$$

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

$$\Psi_{\text{Slater}}(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \vec{r}_3 \sigma_3, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

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

$$\hat{H}_{\text{elec}} = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \sum_l \frac{Z_l e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_i \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.16})$$

\hat{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 :

$$\langle \Psi | \hat{H}_{\text{elec}} | \Psi \rangle = \sum_i \langle \Psi | \hat{h}_i | \Psi \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \langle \Psi | \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \Psi \rangle - \sum_i \langle \Psi | \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_i|} | \Psi \rangle \quad (\text{II.17})$$

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

CHAPITRE II : Aperçu sur la méthode de calcul

$$\int d\vec{r}' V_{e,x}(\vec{r}, \vec{r}') u_l(\vec{r}') = \epsilon_l u_l(\vec{r}) \quad (\text{II.18})$$

Où les potentiels $V_H(\vec{r})$ et $V_{e,x}(\vec{r}, \vec{r}')$ sont respectivement :

$$V_H(\vec{r}) = -\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \int d\vec{r}'' |\rho(\vec{r}'')|^2 \quad (\text{II.19})$$

$$V_{e,x}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \sum_{i,j} \delta_{i,j} u_i(\vec{r}') u_j(\vec{r}') \quad (\text{II.20})$$

L'équation (II.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 $V_{e,x}(\vec{r}, \vec{r}')$ 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.

II.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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 défailante 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.

II.1.6. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham

Théorèmes fondamentaux

La formulation développée par Hohenberg et Kohn [7], est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels :

II.1.6.1 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 :

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

CHAPITRE II : Aperçu sur la méthode de calcul

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité dans l'état fondamental et $E[\rho_0]$ est une fonctionnelle universelle de ρ_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 $E_{ee}[\rho_0]$:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (\text{II.22})$$

II.1.6.2 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 :

$$E_V[\rho_0] = \min E_V[\rho] \quad (\text{II.23})$$

II.1.7. Equation de Kohn et Sham

L'idée de base de Kohn et Sham [8], 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 mouvant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$. Pour des électrons sans interaction, la fonctionnelle $E[\rho]$ se réduit à l'énergie cinétique de N électrons indépendants ; nous la nommerons $T_0[\rho]$. La fonctionnelle énergie s'écrit dans ce cas :

$$E_{V_{eff}}[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r} V_{eff}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.26})$$

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 :

$$\delta E_{V_{eff}}[\rho] - \mu_{eff} \left(\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right) = 0 \quad (\text{II.27})$$

CHAPITRE II : Aperçu sur la méthode de calcul

μ_{eff} Sont les multiplicateurs de Lagrange. Basant sur l'équation (II.30) on peut écrire :

$$\frac{\delta T_0 \rho}{\delta \rho} + V_{eff} \vec{r} - \mu_{eff} = 0 \quad (II .28)$$

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

$$E_V \rho = T_0 \rho + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') + E_{XC} \rho \quad (II .29)$$

$$\rho = T_0 \rho + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + V_H \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + E_{XC} \rho \quad (II .30)$$

Le potentiel de Hartree est défini comme dans l'équation (II.29) et nous avons explicitement indiqué qu'il dépend de ρ . La fonctionnelle $E_{XC} \rho$, appelé fonctionnelle d'échange-corrélation, il est défini comme suit :

$$E_{XC} \rho = E \rho - T_0 \rho - V_H \rho = T \rho + E_{ee} \rho - T_0 \rho - V_H \rho \quad (II .31)$$

L'application du principe variationnel, nous conduit à :

$$V_{eff} \vec{r} = V(\vec{r}) + V_H \rho(\vec{r}) + V_{XC} \rho(\vec{r}) \quad (II .32)$$

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

$$V_{XC} \rho(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC} \rho}{\delta \rho} \quad (II .33)$$

Les équations (II.31), (II.32), (II.38) et (II.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 .

II .1.8 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.

CHAPITRE II : Aperçu sur la méthode de calcul

II .1.8 .1La méthode (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 :

$$f_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II .34})$$

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 $U_{\vec{k}}(\vec{r})$, qui caractérise la périodicité du réseau (en d'autre terme la périodicité du potentiel) et d'une onde plane, telle que :

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II .35})$$

Slater [9] a proposé l'approximation Muffin-Tin afin d'améliorer le modèle décrit au-dessus en décomposant l'espace en deux zones : des sphères de rayon R_{α} autour des atomes et une zone interstitielle entre les atomes, et de traiter séparément ces deux régions



Figure II.1. 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 ($r < R_{\alpha}$) où 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

CHAPITRE II : Aperçu sur la méthode de calcul

la région de cœur, sont alors appelées les ondes planes augmentées (APW). Les deux régions sont définies par les fonctions d'onde suivantes

$$\Psi_s \vec{r} = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l \vec{r}, E_l Y_l^m \vec{r} \quad \text{Si } (r < R_\alpha) \quad (\text{II .36})$$

$$\Psi_l \vec{r} = \frac{1}{\bar{c}} C_{\bar{c}} e^{i \bar{K} + \bar{G} \cdot \vec{r}} \quad \text{Si } (r > R_\alpha) \quad (\text{II .37})$$

le volume de la maille unitaire, $A_{l,m}$ 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

$$-\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V \vec{r} - E_l \vec{r} U_l \vec{r}, E_l = 0 \quad (\text{II .38})$$

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

II.1 .8.2 La méthode (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 suivant :

$$-\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V \vec{r} - E_l \vec{r} \dot{U}_l \vec{r}, E_l = \vec{r} U_l \vec{r}, E_l \quad (\text{II .39})$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} \Psi_s \vec{r} &= \sum_{l,m} A_{l,m} U_l \vec{r}, E_l + B_{l,m} \dot{U}_l \vec{r}, E_l Y_l^m \vec{r} \quad \text{Si } (r < R_\alpha) \\ \Psi_l \vec{r} &= \frac{1}{\bar{c}} C_{\bar{c}} e^{i \bar{K} + \bar{G} \cdot \vec{r}} \quad \text{Si } (r > R_\alpha) \end{aligned} \quad (\text{II .40})$$

CHAPITRE II : Aperçu sur la méthode de calcul

Les coefficients $B_{l,m}$ correspondent à la fonction $\hat{U}_l(\vec{r}, E_l)$ ont la même nature de $A_{l,m}$. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \hat{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.

II.1.8.3 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 du 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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.41})$$

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (\text{II.42})$$

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

$$E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{LDA}[\rho, \nabla\rho] - \int \sigma F(\Theta_\sigma) \rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.43})$$

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

$$\Theta_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma(\vec{r})|}{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(\vec{r})} \quad (\text{II.44})$$

Divers expressions de $F(\Theta_\sigma)$ ont été proposées dans les littératures. On peut citer : celles proposées par Perdew [10], Becke [11], Perdew et Wang [12], et par Perdew, Burke et Ernzerhof, sous sa forme initiale [13].

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

CHAPITRE II : Aperçu sur la méthode de calcul

calculs LDA donnent des meilleures tendances pour les paramètres de maille des métaux de transition [7].

II.1.9 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 [14]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température, des minéraux [15], des surfaces des métaux de transition [16] ou encore des oxydes non ferromagnétiques [17]. Il existe plusieurs versions de ce code dont le WIEN97 [18] qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [19]. 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.

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.

CHAPITRE II : Aperçu sur la méthode de calcul

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] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.

- [8] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [9] J.C.Slater, Phys Rev, vol. 51.10(1937) 846-851.

- [10] J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 33 (1986) 8822.

- [11] A. D. Becke, J. Chem. Phys, 84 (1986) 4524.

- [12] J. P. Perdew and Y.Wang, Phys. Rev.B 45 (1992).

- [13] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [14] P.Blaha , K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93. (1993), Technische Universität Wien.
- [15] K.Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phy Rev B. 42(1990) 2051-2061.
- [16] B.Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, American Mineralogist, 81 (1996). 545-549.

- [17] B.Kohler, et al, Phy Rev Lett, 74(1995) 1387-1390.
- [18] X.G.Wang, et al., Phys Rev Lett, 81(1998) 1038-1041.
- [19] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, (2003) 259.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

III .1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre Nous allons, présenter nos résultats de calcul obtenues des propriétés structurales, magnétiques, électroniques des alliages full-Heusler Mn_2FeZ ($Z= Ge, Ga$) en utilisant la méthode de ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1], implémentée dans le code Wien2k [2].

III .2. Détails de calcul :

III .2.1 l'étude de convergence :

Afin d'achevé une bonne précision des calculs auto-cohérent, nous avons testé la convergence des paramètres numériques qui gouvernent la précision des résultats, pour chaque composé ses paramètres sont : le nombre des points k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin ; et le produit entre le plus petit rayon de muffin tin R_{mt} et le vecteur d'onde $R_{mt} \times K_{max}$, ce produit détermine le nombre d'ondes planes dans la région interstitielle, Un test de convergence est une étude de la variation de l'énergie du système en fonction d'un paramètre d'entrée quelconque, avec un critère de choix des paramètres qui est la tolérance d'énergie $\frac{\nabla E}{E}$ (dans ce travail $\frac{\nabla E}{E} = 10^{-7}$). Le choix des valeurs des rayons des sphères Muffin-Tin R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assure une convergence rapide. avons effectué plusieurs tests de convergence sur une large gamme des systèmes afin de déterminer le paramètre $R_{mt} \times K_{max}$ et le nombre des points spéciaux k .

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développé en harmoniques sphériques avec un rayon de coupure $l_{max} = 10$ autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle[3].

Le tableau III.1 : Les états de valences et les rayons R_{mt} des atomes (Mn, Fe, Ga, Ge).

Atome	États de valence	R_{mt}
Mn	$(4s^2 3d^5)$	2
Fe	$(4s^2 3d^6)$	2
Ga	$(4s^2 4p^1)$	2.1
Ge	$(4s^2 4p^2)$	2.1

CHAPITRE III : Résultats et discussion

➤ Testes de convergence pour premier matériaux Mn_2FeGa

Le tableau III.2 : la variation de l'énergie totale en fonction de nombre $R.Kmax$.

RK_{max}	E_{tot}	$\nabla E_{tot} / E_{tot}$
6	-11296.42085493	$1.64864 \cdot 10^{-5}$
6.5	-11296.60967306	$8.22813 \cdot 10^{-6}$
7	-11296.70262424	$4.04628 \cdot 10^{-6}$
7.5	-11296.74833387	$2.06116 \cdot 10^{-5}$
8	-11296.77155800	$9.76625 \cdot 10^{-7}$
8.5	-11296.78259071	$-3.92501 \cdot 10^{-9}$
9	-11296.78254637	-

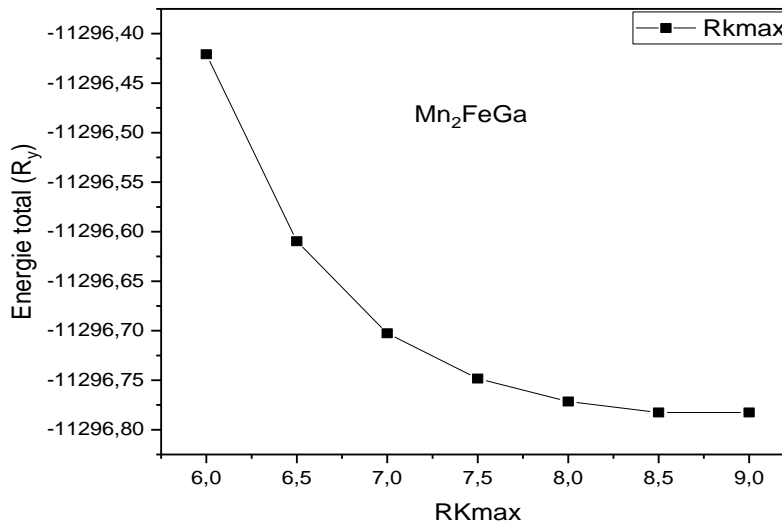


Figure III.1. L'étude de la convergence du matériau Mn_2FeGa .

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

Nkpt	E_{tot}	$\nabla E_{tot} / E_{tot}$
56	-11296.77134604	$-1.36676 \cdot 10^{-9}$
72	-11296.77133060	$1.43633 \cdot 10^{-8}$
84	-11296.77149286	$-7.08521 \cdot 10^{-9}$
104	-11296.77141282	$-7.70131 \cdot 10^{-11}$
120	-11296.77141195	$-6.00702 \cdot 10^{-9}$
145	-11296.77134409	$3.83826 \cdot 10^{-9}$

CHAPITRE III : Résultats et discussion

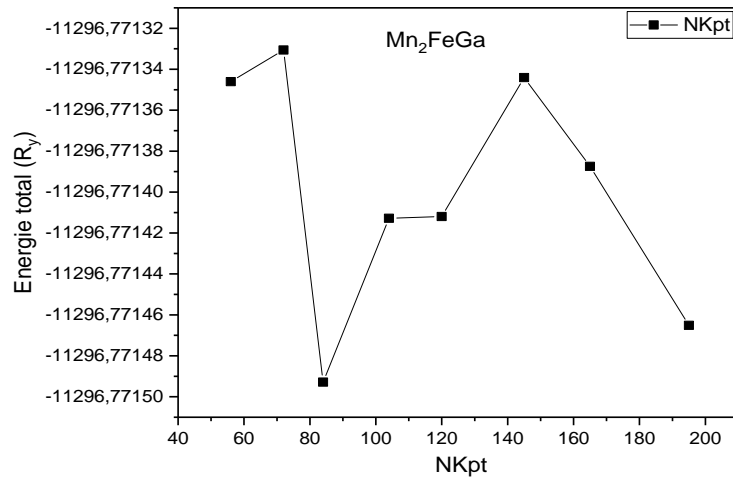


Figure III.2. La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k .

➤ **Testes de convergence pour deuxième matériaux Mn_2FeGe**

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

RK_{max}	E_{tot}	$\nabla E_{tot} / E_{tot}$
6	-11606.41182999	$1.54787 \cdot 10^{-5}$
6.5	-11606.59148330	$7.85325 \cdot 10^{-6}$
7	-11606.68263277	$3.78638 \cdot 10^{-6}$
7.5	-11606.72658016	$1.90134 \cdot 10^{-6}$
8	-11606.74864859	$9.15138 \cdot 10^{-7}$
8.5	-11606.75927037	$4.26358 \cdot 10^{-7}$
9	-11606.76421901	-

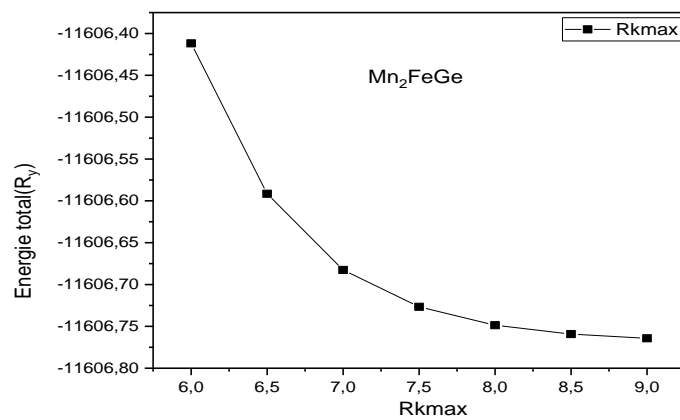


Figure III.3. Etude de la convergence du matériau Mn_2FeGe .

CHAPITRE III : Résultats et discussion

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

Nkpt	E_{tot}	$\overline{E}_{tot} \quad E_{tot}$
56	-11606.74832431	$3.06201.10^{-8}$
72	-11606.74867971	$8.54793.10^{-8}$
84	-11606.74877893	$-3.46694.10^{-9}$
104	-11606.74873869	$-5.90001.10^{-9}$
120	-11606.74867021	$-1.04741.10^{-7}$
145	-11606.74874545	$-2.39171.10^{-9}$
165	-11606.74871769	$4.68434.10^{-9}$

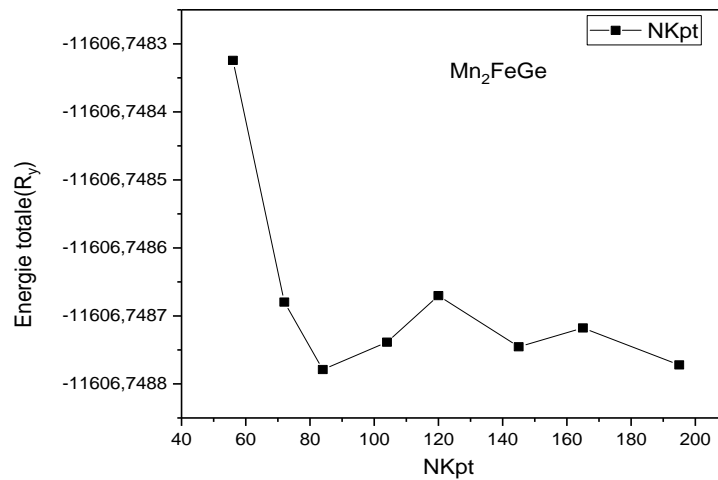


Figure III.4. La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k.

En analysant les résultats précédents, nous avons choisi de limiter les ondes planes à la valeur de $RK_{max} = 8$, le nombre des points- k 145 pour ***Mn₂FeGe*** et 104 pour ***Mn₂Fe Ga***.

III.2.2 Propriétés structurales :

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

Nous avons effectué une optimisation structurale sur les alliages ***Mn₂FeZ*** (Z= Ge, Ga) pour deux états à la fois, l'état non-magnétique (NM) et l'état ferromagnétique(FM).Les courbes d'optimisations des volumes de maille sont présentées dans la Figure III.5.

Figure III.5 les énergies totales pour les deux ordres magnétiques et non magnétiques en fonction du volume obtenues par l'approximation GGA pour les alliages ***Mn₂FeZ***(Z= Ge, Ga). Il

CHAPITRE III : Résultats et discussion

est apparu que, pour tous les composés étudiés, l'état ferromagnétique (FM) exhibe une énergie plus basse que l'état NM. Alors, les alliages étudiés sont plus stables dans l'ordre (FM), Il faut citer que les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculés l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation de Murnaghan [4] donnée par :

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

E_0, V_0 sont respectivement le volume et l'énergie d'équilibre.

B : est le module compression à l'équilibre.

$$B = V_0 \frac{d^2E}{dV^2} \Big|_{V=V_0} \quad (\text{III.2})$$

B' : est son dérivé par rapport à la pression.

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

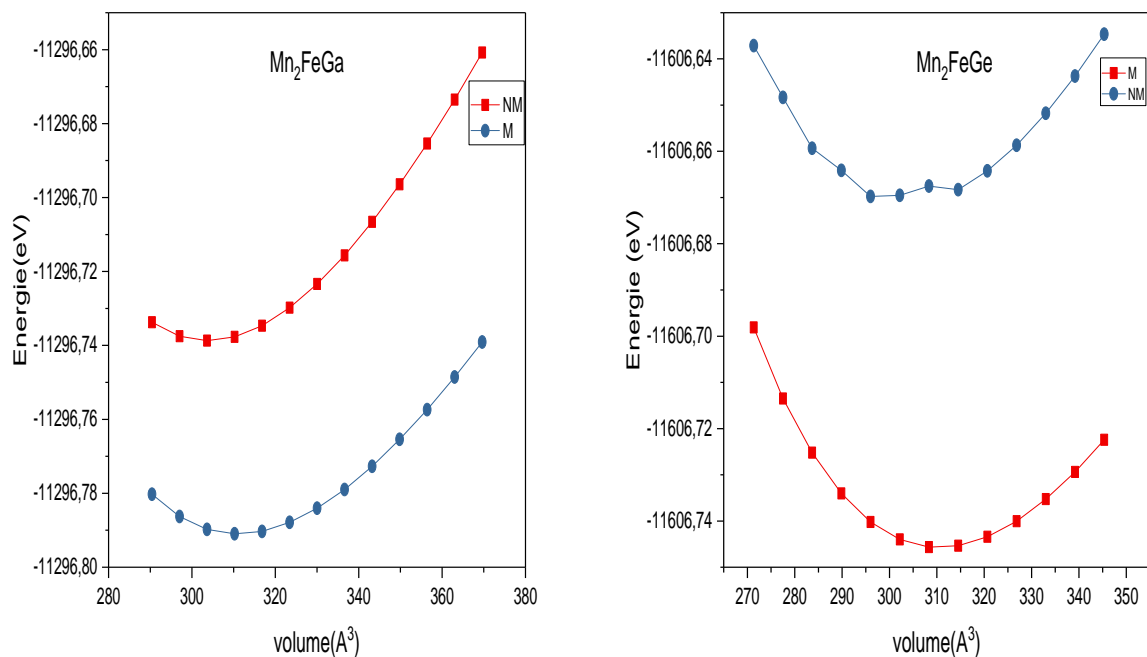


Figure III.5 : Représentation de l'énergie totale en fonction de volume pour les états ferromagnétique (FM) et les états non-magnétique (NM) pour Mn_2FeZ ($Z=Ga, Ge$).

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Les valeurs des paramètres de maille optimisés des états FM sont regroupées dans le tableau III.6. D'après ces résultats, nous constatons qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles.

Le tableau III.6 : Les valeurs des paramètres de maille a en angström (Å) dans l'état ferromagnétique, les paramètres de maille optimisés.

Matériau	$a_{\text{précédent}}$	a_{obtenu}	B	B'
Mn_2FeGa	5.800 [5]	5.6909	199.4542	5.7478
Mn_2FeGe	5.675 [5]	5.6887	215.3651	4.8298

III.2.3.1. Moment magnétique

Après nous avons calculé les paramètres de réseau optimisés, nous avons utilisé ces valeurs pour déterminer les autres propriétés. Il est bien connu que, le moment magnétique totale dans les alliages full-Heusler suit la règle Slater Pauling [6,7], qui est une façon simple pour prédire cette propriété dans les alliages de type Heusler. Suivant cette règle le moment est donné par :

$$M_t = N_v - 24 \quad \text{(III.4)}$$

Où M_t Est le moment magnétique de spin par unité de cellule. N_v est le nombre total d'électrons de valence. Nous avons regroupé les valeurs obtenus dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : regroupé les valeurs obtenues des moments magnétiques totaux calculés pour les deux composés.

Composé	N_v	Autre travail	Moment magnétique (μ_B)			
			Notre travail			
			$M_{t_précédent}$	M_{Mn}	M_{Fe}	M_Z
Mn_2FeGa	25	-	2.10	0.29	-0.01	2.71
Mn_2FeGe	26	-	2.49	0.21	0.00	2.99

CHAPITRE III : Résultats et discussion

D'après les valeurs des moments magnétiques obtenues nous remarquons une déviation par rapport à la règle Slater Pauling.

III.2.3.2 Structure électronique :

III.2.3.2.1 Structures de bandes :

La Figure III.6 et Figure III.7 représente les structures de bandes électroniques des spins majoritaires et des spins minoritaires, des alliages suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, calculées par la GGA. Nos résultats obtenus illustrent que les structures de la bande des spins majoritaires et des spins minoritaires ne présentent pas un gap, ce qui indique un comportement métallique des alliages étudiés.

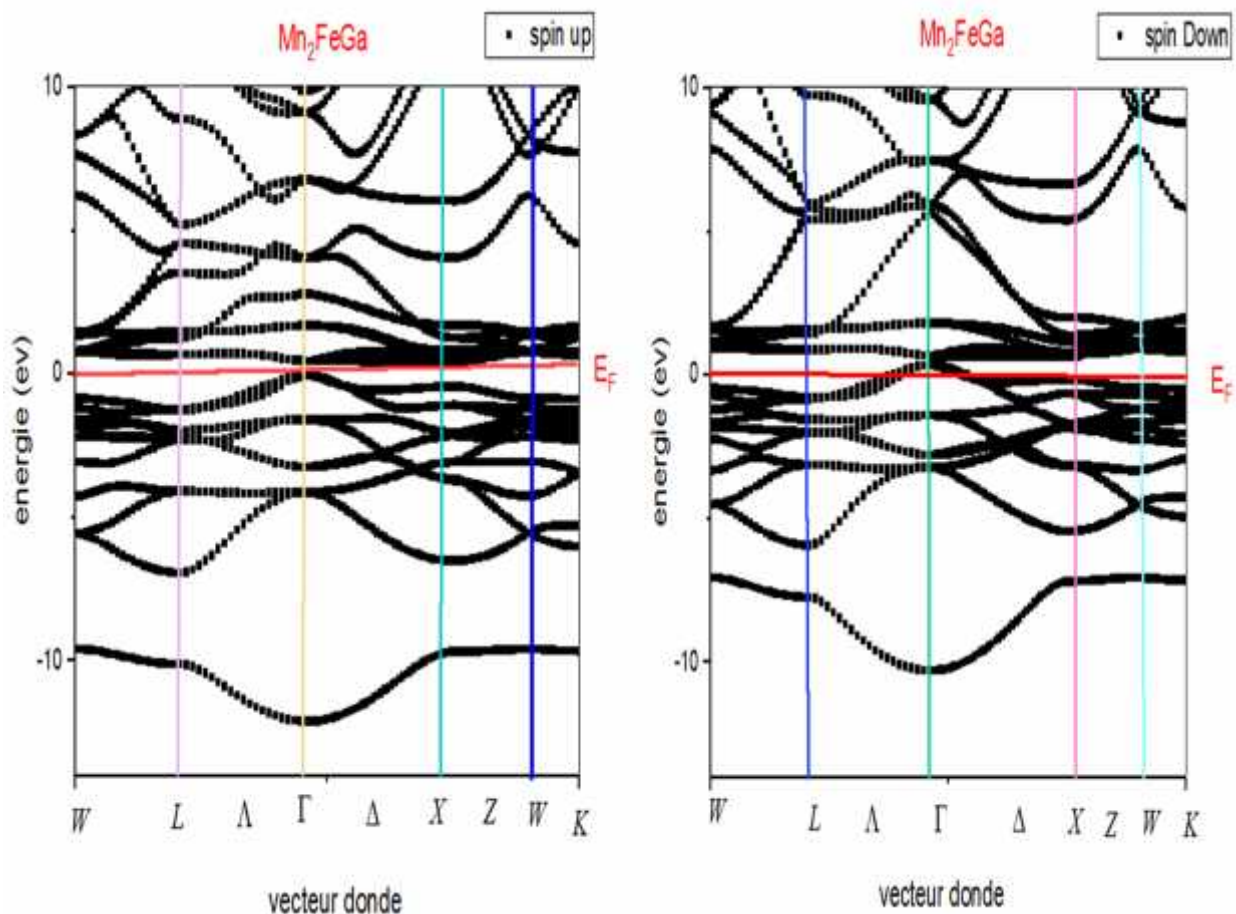


Figure III.6 : Les structures de bandes électroniques des spins up et des spins down, des alliages Mn_2FeGa par l'approximation GGA.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

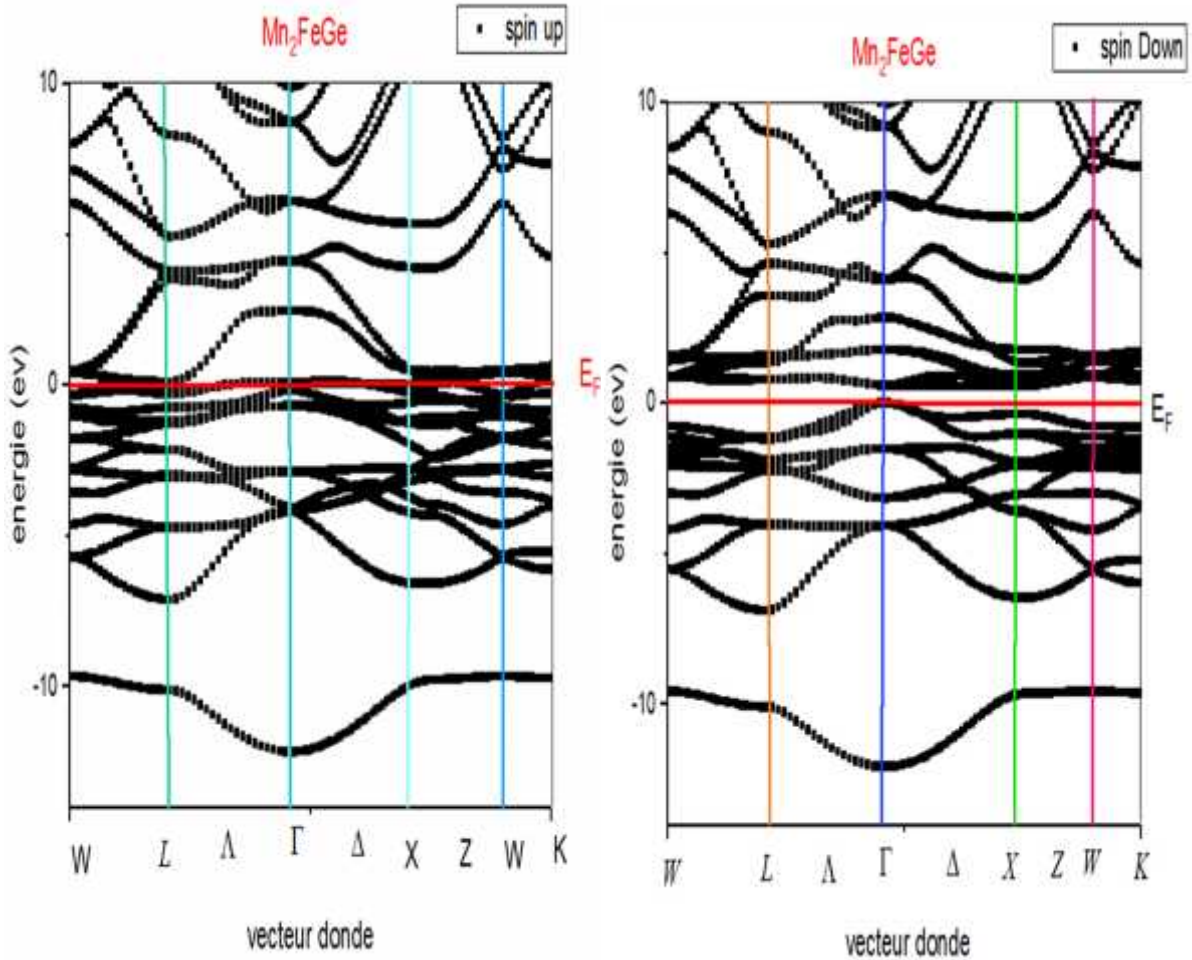


Figure III.7 : Les structures de bandes électroniques des spins up et des spins down, des alliages Mn_2FeGe par l'approximation GGA.

III.2.3.2.2 La densité d'états (DOS)

Afin de mieux comprendre la structure électronique des alliages étudiés, nous avons complété les spectres de la structure de bandes électroniques par les diagrammes des densités d'états électroniques correspondantes.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

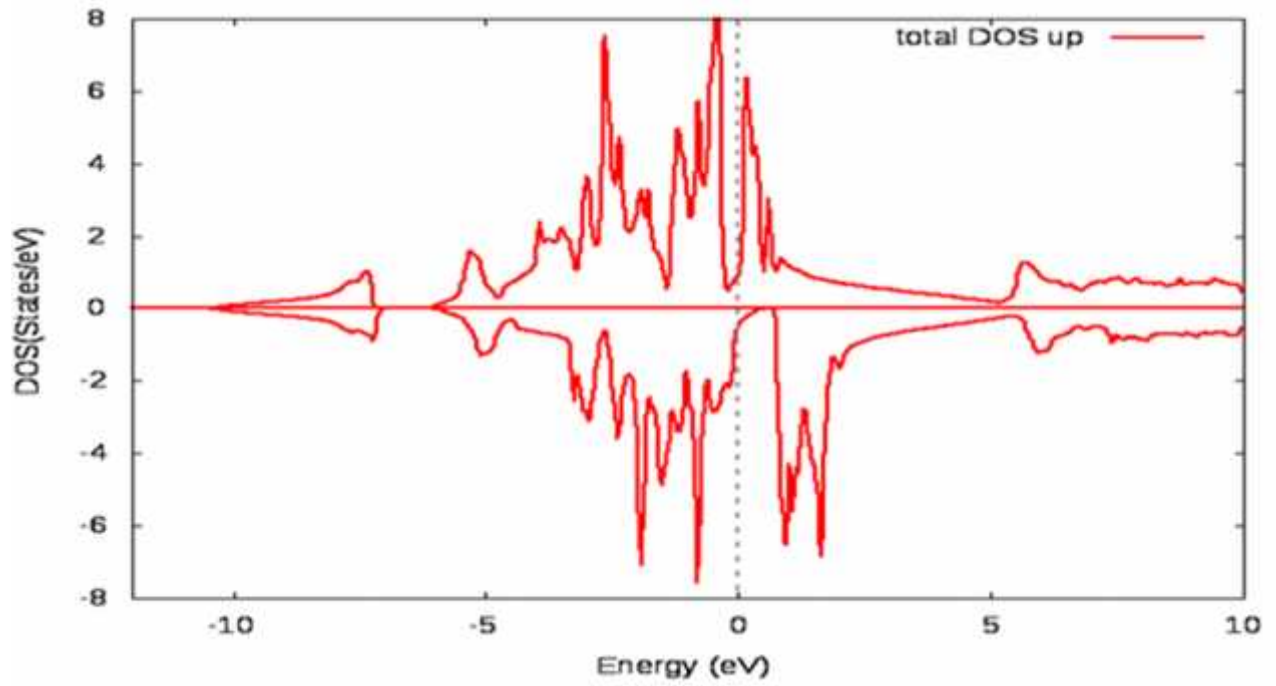


Figure III.8: Densités d'états totales de Mn_2FeGa .

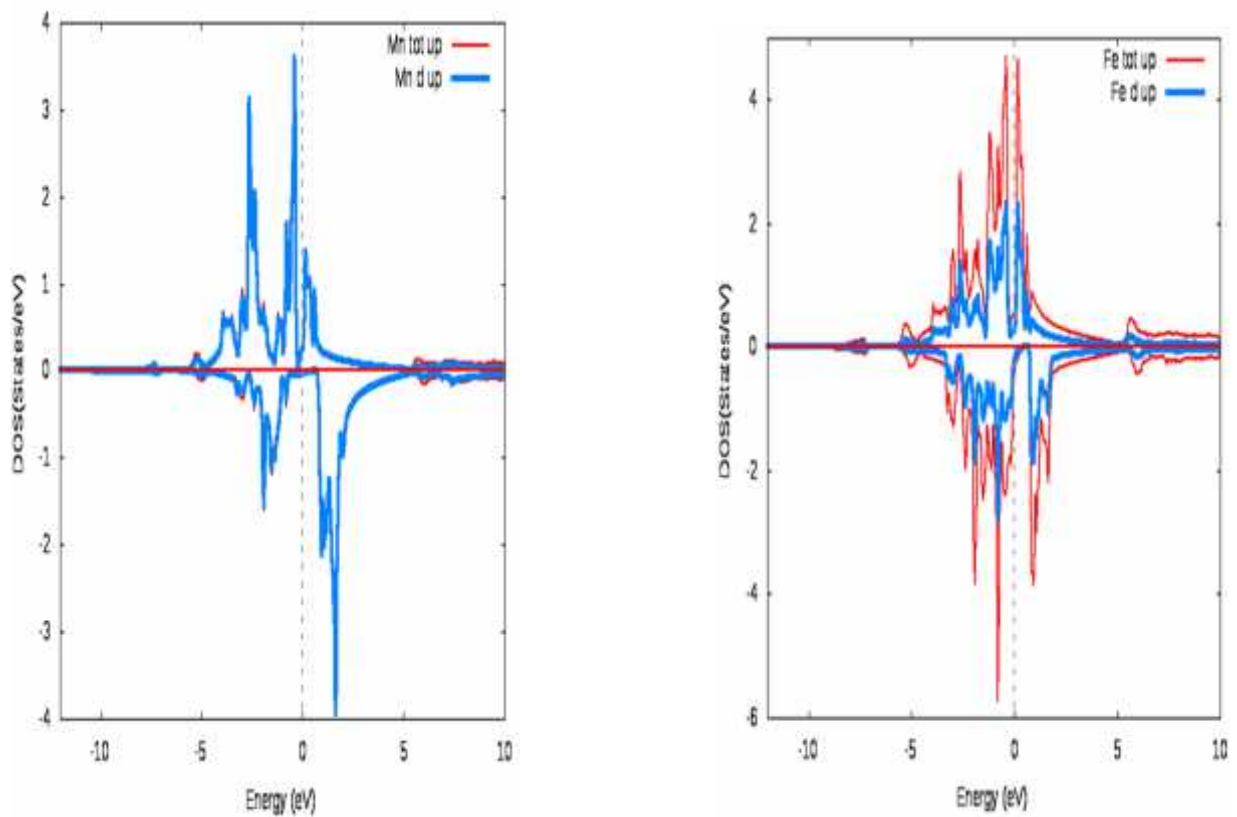


Figure III.9 : Densités d'états partiels de L'états d de Mn et Fe .

CHAPITRE III : Résultats et discussion

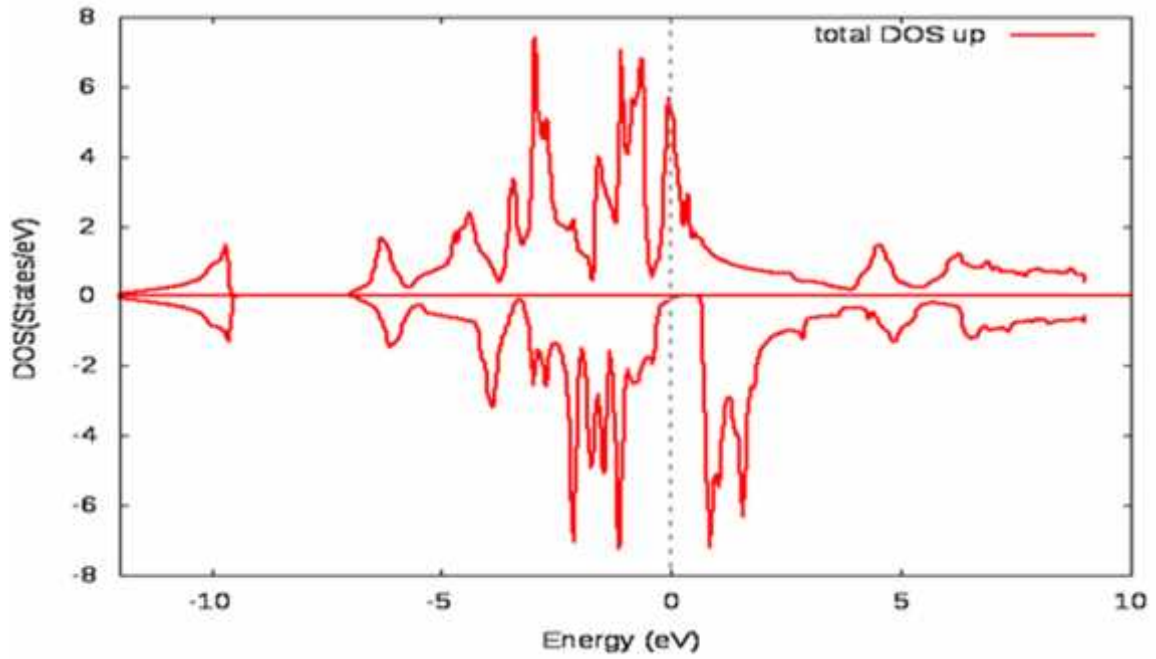


Figure III.10 : Densités d'états totales de Mn_2FeGe .

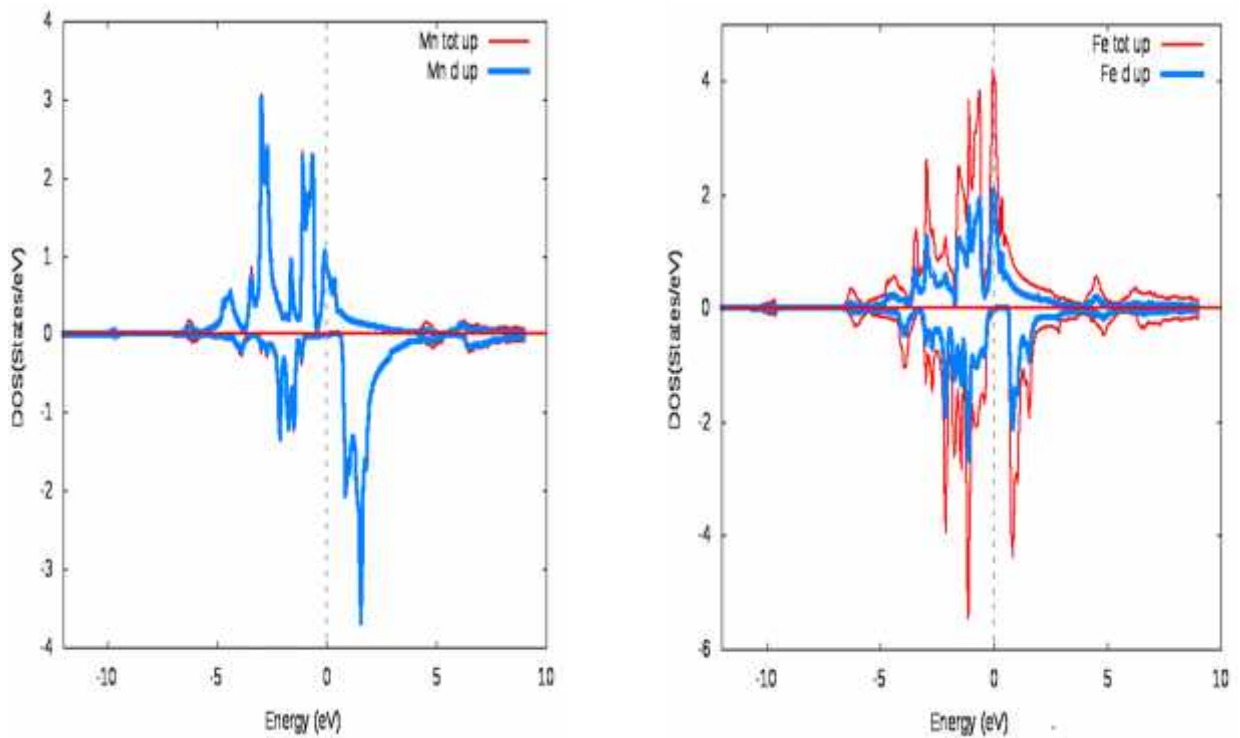


Figure III.11 : Densités d'états partiels de L'états d de Mn et Fe .

CHAPITRE III : Résultats et discussion

D'après ces figures nous remarquons que les diagrammes de la densité des états sont occupés principalement par les états d de l'atome Mn et l'atome Fe . Ainsi il est apparu que la demi-métallicité est détruite par la présence des états d de l'atome Fe . Nous n'avons pas représenté la densité des états partiels des atomes Z car ils ne participant pas d'une façon significative dans le diagramme de DOS.

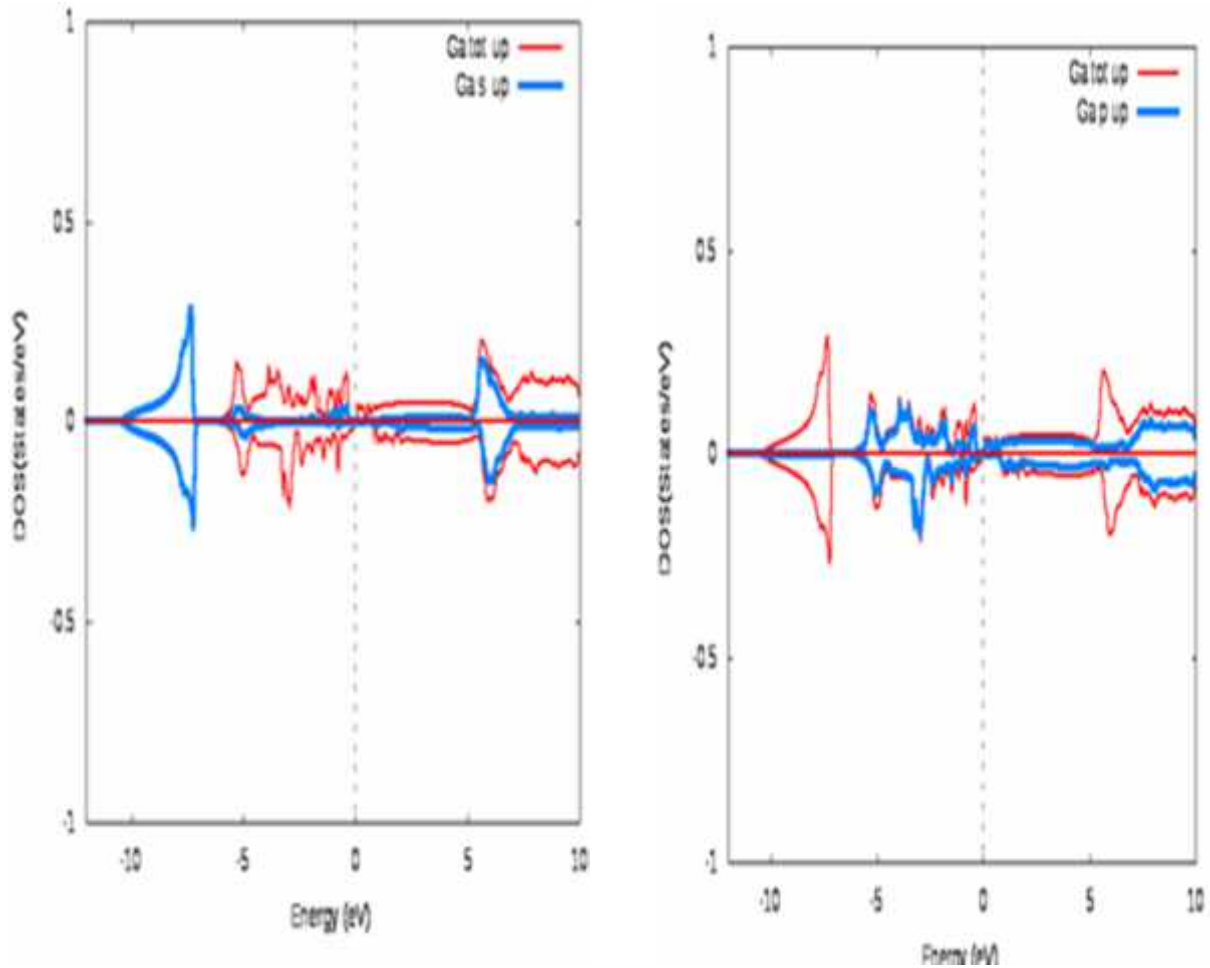


Figure III.12 : Densités d'états partiels de L'états S et P de Ga .

CHAPITRE III : Résultats et discussion

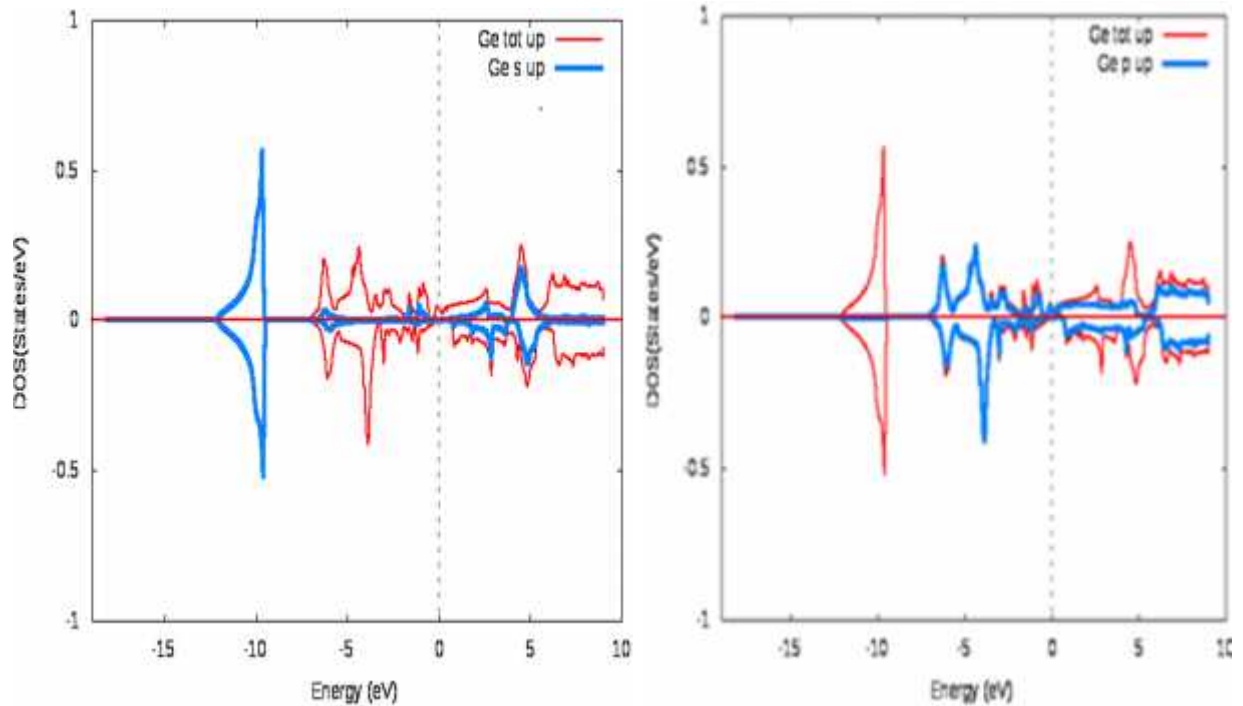


Figure III.13 : Densités d'états partielles de L'états S et P de Ga.

Les états S : Les contribution principales de Ge se trouve dans les gamme énergétique -12 ; -9 et dans la bande du conduction de 1ev à 6 ev.

Les états P : -3 jusqu' le E_F avec une faible contrubition du spin up au niveau E_F axacte et en haut de ce dernier

Et la même chose pour l'atome Ga

Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons utilisé 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 pour les alliages full-Heusler Mn_2FeZ (Z= Ge, Ga)Ainsi, nous avons étudié les comportements magnétiques et la structure électronique de ces composés.

Nous trouvons que ces alliages présentent sont plus stables dans l'ordre (FM),D'après ces résultats, des paramètres de maille optimisés nous constatons qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles, Les valeurs des moments magnétiques des composés déviation par rapport à la règle Slater Pauling. Ainsi, d'après les calculs de la structure électronique nous constatons

CHAPITRE III : Résultats et discussion

que les alliages Mn_2FeGa et Mn_2FeGe ont un comportement métallique et ne sont pas des matériaux appropriés aux applications de la spintronique.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Référence

- [1] O.K .Anderson, Phys.Rev B 42, (1975) 3060.
- [2] p .Blaha ,K .Schwarz,G .K.H.Madsen,D .Kvasnicka et J.Luitz ,WIEN2k, AnAugmented plane Wave plus Local Orbitals program for calculatingCrystalProperties, Vienna University of Technology ,Vienna,Austria (2008) .
- [3] Khenchoul Salah, These de doctorat «Calcul ab-initio des matériaux pour la spintronique », Unive Amar Telidji,Laghouat, (2017).
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1944 ;30 ; 244.
- [5] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu,JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 103, 083908 2008
- [6] J.C.Slater ,phys.Rev.49(1936)931-937.
- [7] L.pauling ,phys.Rev.54(1938)899-904.

Conclusion générale

Conclusion générale :

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) implémenté dans le code WIEN2k, pour prédire les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, des alliages full-Heusler Mn_2FeZ ($Z = Ge, Ga$).

La première partie présente un aperçu sur principes fondamentaux de la spintronique et un rappel sur les alliages Heusler et leurs propriétés.

Les calculs ab-initio permettent aujourd'hui d'explorer les différentes propriétés de la matière, comme les propriétés structurale, électroniques,...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 :

- L'optimisation structurale montre que les alliages étudiés sont plus stables dans la phase ferromagnétique que la phase non magnétique. Les valeurs des paramètres de maille optimisés des états FM, nous constatons qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles.
- les valeurs des moments magnétiques obtenues nous remarquons une déviation par rapport à la règle Slater Pauling.

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 les propriétés élastiques et les phonons .

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linearisées à potentiel total (FP-LAPW), implémenté dans le code WIEN2k, pour prédire les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des alliages Half-Heusler IrMnX (X=Al, Ga).

Nous avons trouvé que les composés étudiés sont plus stables dans la phase ferromagnétique. Les moments magnétiques de spin ne s'accordent pas avec la règle de Slater-Pauling, Les calculs de la structure électronique par GGA(PBE), prédisent que les alliages IrMnAl, IrMnGa ont un comportement métallique.

Mots clés : Half-Heusler, DFT, FP-LAPW.

ABSTRACT

In this work, we have used the density functional theory (DFT) based on full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, implemented in WIEN2k, to predict the structural, magnetic and electronic properties of the Half-Heusler alloys IrMnX(X=Al,Ga).

We have found that, the studied compounds are more stable in the ferromagnetic order. The calculated spin magnetic moments are note agreement well with Slater-Pauling rule. The GGA(PBE) calculations of electronic structure predict that IrMnAl,IrMnGa alloys have a metallic behavior.

Keywords: Half-Heusler, DFT, FP-LAPW.

في هذا العمل استعملنا نظرية تابع الكثافة (DFT), معتمدين على طريقة الامواج المستوية المتصاعدة خطيا عند (FP-LAPW) للتنبؤ بالخصائص البنيوية, المغناطيسية والالكترونية لانصاف سبائك هسلر IrMnX(X=Al,Ga), وجدنا ان المركبات المدروسة هي اكثر طور الفيرومغناطيسي, العزم المغناطيسي السبيني لا يتفق مع قاعدة بولينغ.

حسابات البنية الالكترونية عن طريق GGA(PBE) IrMnAl, IrMnGa ليسوا انصاف معادن .

الكلمات المفتاحية : هسلر, نظرية كثافة الدالية DFT, المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW.