

**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**

**THESE**

Présentée par

**Khenchoul Salah**

Pour obtenir le diplôme de

**Doctorat en sciences**

**Option : physique des matériaux**

**THÈME**

**Calcul ab-initio des matériaux pour la spintronique**

Soutenue publiquement le ..../... devant le jury composé de :

Lefkaier Ibn-Khaldoun	Prof	Université de Laghouat	Président
Halit Mohemed	MCA	Université de Laghouat	Examineur
Bouhadda Youcef	MRA	Centre de recherche de Ghardaïa	Examineur
Benyelloul Kamel	MRA	Centre de recherche de Ghardaïa	Examineur
Guibadj Abdenacer	MCA	Université de Laghouat	Encadreur
Lagoun Brahim	MCB	Université de Laghouat	Co-Encadreur

## *Remerciements*

*Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté et la patience pour terminer ce présent travail.*

*Je voudrais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds à mon Directeur de thèse, le Docteur. Guibadj Abdelnacer, pour ses conseils et je le souhaite mes meilleurs vœux.*

*Je remercie chaleureusement Docteur. Lagoun Brahim, d'avoir été disponible et prêt à avoir des discussions scientifiques à toutes heures et prêt à m'aider à tout moment.*

*Je remercie vivement le Prof. Lefkaier Ibn-Khaldoun d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. Merci aux Docteurs. Halite Mohemed, Bouhadda Youcef, Benyellol Kamel d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont certainement donné le goût de la connaissance et mon frère Fayçel, mes sœurs et mes amis les plus proches d'avoir m'aider chacun à sa manière : Cheriet Abderrahman, Belheouass Razik, Kellil Hacem, Maabed Said, Mrabet Brahim.*

*Ma dernière pensée va à ma femme, Karima, qui a su me supporter et me soutenir et à nos filles, Rahil et Chahd, à qui je dédie cette thèse de doctorat.*

*A la mémoire de mon père...*

## Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

<b>GMR</b>	magnétorésistance géante.
<b>TMR</b>	magnétorésistance tunnel.
<b>T<sub>C</sub></b>	température de Curie.
<b>P</b>	polarisation de spin.
<b>M<sub>T</sub></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 (DensityFunctionalTheory).
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).
<b>LSDA</b>	Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation).
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
<b>mBJ</b>	Beck-Johnson modifié (modified Beck-Johnson).
<b>APW</b>	Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave).
<b>FP-LAPW</b>	Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave).
<b>E<sub>F</sub></b>	Energie de Fermi.
<b>DOS</b>	Densité d'états (Density of states).
<b>TDOS/PDOS</b>	Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states).

Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1.</b>	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans le prototype $C1_b$ .	20
<b>Tableau 1.2.</b>	Température de Curie de quelques composés Heusler.	24
<b>Tableau 3.1.</b>	Les valeurs des paramètres de maille $a$ en angström ( $\text{\AA}$ ) dans l'état ferrimagnétique, pour les différents potentiels d'échange et corrélation adoptés.	52
<b>Tableau3.2.</b>	Les moments magnétiques totaux et locaux obtenus par les différentes fonctionnelles en ( $\mu_B$ ).	53
<b>Tableau 3.3.</b>	Les valeurs de la polarisation de spin obtenues par LSDA+U et mBJ-LDA.	60
<b>Tableau 3.4.</b>	Les constantes élastiques (GPa), le module de cisaillement (GPa) et le facteur d'anisotropie $A$ .	62
<b>Tableau 3.5.</b>	La densité massique $\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ ), les vitesses d'ondes élastiques (m/s).	67
<b>Tableau 3.6.</b>	Modules d'élasticité isotropes : $B$ , $G_V$ , $G_R$ , $G_H$ , $E$ , $\sigma$ (Gpa) et le rapport $B/G_H$ .	68
<b>Tableau 3.7.</b>	Vitesse du son longitudinale $v_l$ , transversale $v_t$ et moyenne $v_m$ (m/s), et température de Debye $\theta_D$ en (K).	69
<b>Taleau.3.8.</b>	Les écarts $\Delta d_{12}$ , $\Delta d_{23}$ , $\Delta d_{34}$ et $\Delta d_{45}$ entre le modèle en slab et en bulk.	71
<b>Tableau 3.9.</b>	Les moments magnétiques totaux et locaux obtenus en ( $\mu_B$ ) pour le modèle en slab.	72
<b>Tableau.3.10.</b>	Le travail de sortie en (eV) des alliages $\text{Co}_2\text{YZ}$ ( $Y=\text{Ti, V, Mn}$ et $Z= \text{B, In}$ )	78

Liste des figures

<b>Figure 1.1.</b>	Image des domaines magnétiques d'un échantillon ferromagnétique	6
<b>Figure 1.2.</b>	Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique	7
<b>Figure 1.3.</b>	Distribution des spins en absence du champ magnétique dans les matériaux (a) ferromagnétiques et (b) antiferromagnétiques.	8
<b>Figure 1.4.</b>	Densité d'états typique d'un métal ferromagnétique.	12
<b>Figure 1.5.</b>	Alternance de couches ultraminces de Fer et de Chrome	12
<b>Figure 1.6.</b>	Configuration parallèle (a) et configuration antiparallèle (b)	13
<b>Figure 1.7.</b>	Variation de la résistivité en fonction du champ magnétique appliqué (l'échelle du champ est en kOe) pour une série de multicouches $(\text{Fe/Cr})_n$ , où n représente le nombre de périodes de la multicouche. L'épaisseur des couches de Cr varie de 9 (Å) à 18 (Å).	14
<b>Figure 1.8.</b>	Principe des jonctions tunnel magnétiques.	15
<b>Figure 1.9.</b>	Variations de la conductance d'une JMT $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ en fonction du champ magnétique.	16
<b>Figure 1.10.</b>	L'apparition d'une zone d'accumulation.	17
<b>Figure 1.11.</b>	Les combinaisons possibles pour former les alliages Heusler.	19
<b>Figure 1.12.</b>	Les différents prototypes des alliages full-Heusler.	20
<b>Figure 1.13.</b>	La structure cristalline des composés half-Heusler.	21
<b>Figure 1.14.</b>	Origine du gap dans les alliages full-Heusler.	21
<b>Figure 1.15.</b>	Origine du gap dans les alliages half-Heusler.	22
<b>Figure 1.16.</b>	La variation du moment magnétique des alliages Heusler en fonction du nombre des électrons de valence.	24
<b>Figure 2.1.</b>	Energie de liaison de la molécule $\text{H}_2$ en fonction de la distance interatomique R mesurée en rayons de Bohr aB. Comparaison des approximations Hartree-Fock (HF) et LSDA avec le résultat exact.	39
<b>Figure 2.2.</b>	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin.	43
<b>Figure 2.3.</b>	Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (a) et en région interstitielle (b).	44
<b>Figure 3.1.</b>	Représentation de l'énergie totale en fonction de volume pour les états ferrimagnétiques (FM) et les états non-magnétique (NM) pour les alliages	51

	Co <sub>2</sub> YZ (Y=Ti, V, Mn et Z= B, In).	
<b>Figure 3.2.</b>	Les structures de bandes électroniques des spins up et des spins down, des alliages Co <sub>2</sub> YZ (Y=Ti, V, Mn et Z= B, In).	56
<b>Figure 3.3.</b>	Les densités d'états totales et partielles des alliages Co <sub>2</sub> YZ (Y=Ti, V, Mn et Z=B, In).	59
<b>Figure 3.4.</b>	Comparaison entre TDOS obtenue par mBJ-LDA et LSDA+U des alliages Co <sub>2</sub> TiIn et Co <sub>2</sub> Vin.	60
<b>Figure 3.5.</b>	Représentation 3D du module de Young (E) et sa projection sur les plans (x=y), (xy), (xz) et (yz).	65
<b>Figure 3.6.</b>	Vitesses d'ondes élastiques suivant les directions [100], [110] et [111] pour les systèmes cubiques.	66
<b>Figure 3.7.</b>	Illustration du slab, les atomes Co en blues, les atomes Y en vert et Z en rouge.	70
<b>Figure 3.8.</b>	Les distances interplanaires.	71
<b>Figure 3.9.</b>	Des états apparaissent dans les gaps de la structure de bandes	73
<b>Figure 3.10.</b>	Les structures de bandes électroniques des spins up et des spins down au niveau de la surface (001) avec la terminaison Y-Z, des alliages Co <sub>2</sub> YZ (Y=Ti, V, Mn et Z= B, In).	75
<b>Figure 3.11.</b>	La densité d'états totale au niveau de la surface (001) et la tendance des PDOS des atomes Co de la couche subsurface.	77

**Table des matières**

<b>1. Introduction générale</b>	1
Référence	4
<b>2. Chapitre 1 : Etat de l'art</b>	5
2.1. Introduction	5
2.2. Les différentes formes de magnétisme	5
2.2.1. Diamagnétisme	5
2.2.2. Paramagnétisme	6
2.2.3. Ferromagnétisme	6
2.2.4. Antiferromagnétisme	10
2.2.5. Ferrimagnétisme	10
2.3. Stockage de l'information	10
2.4. La magnétorésistance anisotrope (AMR)	11
2.5. Le concept général de la spintronique	11
2.5.1.1. La magnétorésistance géante (GMR)	12
2.5.1.2. La magnétorésistance géante et la structure électronique	14
2.5.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)	15
2.5.3. L'accumulation de spin et difficultés de l'injection de spin	16
2.6. La demi-métallicité	18
2.7. Les alliages Heusler pour la spintronique	19
2.7.1. Structure cristalline	19
2.7.2. Origine du gap dans la bande minoritaire	21
2.7.3. La règle de Slater-Pauling	23
2.7.4. La température de Curie des alliages Heusler	24
2.7.5. Applications des alliages Heusler en spintronique	25
2.8. Conclusion	26
Référence	27
<b>3. Chapitre 2 : Aperçu sur les méthodes de calcul</b>	29
3.1. Introduction	30
3.2. Equation de Schrödinger	30
3.3. L'approximation de Born- Oppenheimer	31
3.4. Le principe variationnel	31
3.5. Méthodes ab-initio	32

3.5.1. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock (approche traditionnelle)	32
3.5.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
3.5.2.1. Une fonctionnelle et son développement en série de Taylor	34
3.5.2.2. L'approximation de Tomas-Fermi	35
3.5.2.3. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham	36
3.5.2.4. Traitement de la fonctionnelle échange-corrélation	38
3.5.2.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	38
3.5.2.4.2. Approximation du gradient généralisé	39
3.5.2.4.3. Formalisme de la méthode DFT+U (L(S)DA+U et GGA+U)	40
3.5.2.4.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	41
3.5.2.5. Choix de potentiel et des bases	42
3.5.2.5.1. Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)	43
3.5.2.5.2. Les méthodes tout électron (FP-LAPW)	44
3.6. Le code de calcul WIEN2k	45
3.7. Conclusion	46
Référence	47
<b>4. Chapitre 3 : Résultats et discussion</b>	<b>48</b>
4.1. Introduction	49
4.2. Détaille de calcul	49
4.3. Etude des propriétés structurales	50
4.4. Moment magnétique	52
4.5. Structure électronique et polarisation de spin	53
4.6. Propriétés élastiques	61
4.6.1. Propriétés élastiques en état monocristallin	61
4.6.1.1. Constantes élastiques	62
4.6.1.2. L'anisotropie du module de Young	63
4.6.1.3. Vitesses d'ondes élastiques	66
4.6.2. Propriétés élastiques en état polycristallin (élasticité isotrope)	67
4.7. Propriétés structurales, magnétiques et électroniques de la surface (001)	69
4.7.1. Étude structurale	69
4.7.2. Moment magnétique	71
4.7.3. Structure électronique	72
4.10. Conclusion	78

Référence	79
<b>5. Conclusion générale</b>	<b>81</b>

### 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. En 1997, la société IBM a pu de produire et commercialiser le premier disque dur utilisant cette propriété, qui a permis de multiplier par 100 la capacité de stockage des ordinateurs qui est passée en 10 ans de 2 à 200 Go. Le concept général de la spintronique est de placer une couche d'un matériau magnétique sur le trajet des électrons. Alors que l'aimantation d'une couche magnétique est généralement orientée par l'action d'un champ magnétique dans la direction désirée, Slonczewski et Berger [3,4] ont prédit qu'il devait être possible de changer l'orientation de l'aimantation d'un matériau magnétique sans appliquer un champ magnétique, simplement en injectant un courant d'électrons polarisés en spin qui vont transférer une partie de leur moment angulaire à l'aimantation considérée. Plus récemment, il a été montré par Myers [5] qu'il était possible de renverser totalement l'aimantation dans des systèmes multicouches magnétiques nano structurés, en injectant dans ceux-ci un courant électrique polarisé en spin de densité suffisante ( $\approx 10^9$  A/cm<sup>2</sup>). Les électrons injectés interagissent avec l'aimantation en lui transférant un moment angulaire qui l'excite. Cette expérience prouve qu'il est possible de renverser une aimantation sans l'aide d'un champ magnétique, ce qui constituerait une grande avancée dans le stockage d'information sur support magnétique. Une application directe de ce phénomène serait la conception des mémoires magnétiques (Magnetic Random Access Memory (MRAM)) qui consommeraient moins d'énergie que les systèmes actuels dans lesquels la commutation est effectuée par un champ magnétique. De plus, l'effet du courant polarisé serait localisé sur l'élément à commuter et n'aurait pas d'influence sur les éléments voisins.

La communauté scientifique a eu pendant cette dernière décennie beaucoup d'intérêt vis-à-vis les matériaux magnétiques tels que : les alliages d'Heusler, le graphène, les pérovskites, les semiconducteurs 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 [6,7] 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 à base de Cobalt. 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  $\text{Co}_2\text{YZ}$  ( $\text{Y}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$  et  $\text{Z}=\text{B}, \text{In}$ ). Ainsi, nous avons investigué les comportements magnétiques et la structure électronique de ces composés au niveau de la surface (001) avec la terminaison  $Y\text{-Z}$ .

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons présenté un rappel sur les différents ordres magnétiques dans les matériaux et le phénomène de spin-splitting. Ensuite nous présentons les principes fondamentaux de la spintronique et nous finissons cette partie par des généralités sur les alliages Heusler et leurs propriétés.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit 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 [8] et ainsi une discussion des propriétés des alliages étudiés.

Enfin, nous avons donné notre conclusion générale sur le contenu de ce travail.

### Références

- [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] J. C. Slonczewski, J. Magn. Mater. 159, (1996).
- [4] L. Berger, Phys. Rev. B 54 (1996) 9353.
- [5] E.B. Myers, D.C. Ralph, J.A. Katine, R.N. Louie, R.A. Buhrman, Science 285 (1999) 867.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [8] 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.

## 2.1. Introduction

Les briques de base de la spintronique sont bien décrites dans cette partie, nous commençons par un rappel sur les différents ordres magnétiques et les types d'interactions magnétiques existants dans les matériaux magnétiques. Puis, 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.

## 2.2. Les différentes formes de magnétisme

Le magnétisme est le domaine de la physique qui étudie les propriétés magnétiques dues aux moments magnétiques des particules constituant la matière. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : la contribution de spin au moment magnétique  $\vec{\mu}_S$ , la contribution orbitale au moment magnétique  $\vec{\mu}_L$  due à la rotation des électrons autour du noyau et l'état quantique de spin des noyaux. Dans un atome magnétique, la contribution prédominante à son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme massif ou alliage. L'aimantation  $\vec{M}$  est une grandeur vectorielle qui caractérise à l'échelle macroscopique le comportement magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume.

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique  $\vec{H}$  qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique  $\bar{\chi}_m$  est la tendance d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique. Elle est définie comme suit :

$$\bar{\chi}_m = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad (\text{sans unité}) \quad (1.1)$$

D'une manière générale,  $\bar{\chi}_m$  est un tenseur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire  $\chi_m$ .

Dans la suite nous allons présenter les différentes catégories de matériaux magnétiques.

### 2.2.1. Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques, en absence d'un champ magnétique appliqué à n'importe quelle température. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la

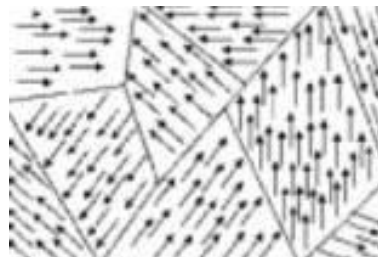
direction du champ d'excitation. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, la diamagnétisme est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

### 2.2.2. Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique non-nul sous l'effet d'un champ appliqué. Ces matériaux se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

### 2.2.3. Ferromagnétisme

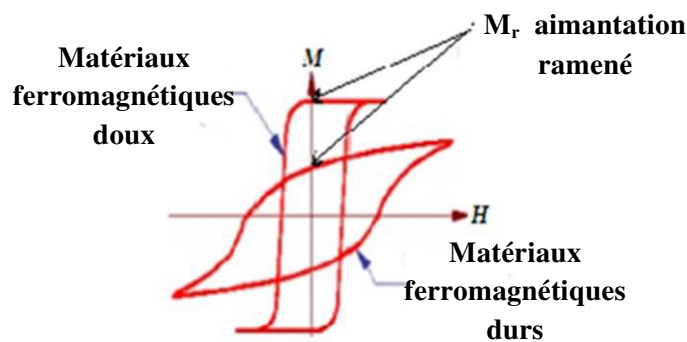
Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement. Cette interaction des moments entre eux est appelée *interaction d'échange*. Afin de minimiser son énergie globale, un échantillon ferromagnétique se subdivise spontanément en petits volumes élémentaires (volume  $10^{-6}$  à  $10^{-2} \text{ cm}^3$  [1]), appelées *domaines magnétiques* ou *domaine de Weiss* (figure (1.1)). Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, un grand nombre de moments magnétiques atomiques (environ  $10^{12}$  à  $10^{18}$ [1]) y seraient alignés parallèlement. La direction d'alignement des domaines varie d'un domaine à l'autre d'une manière -plus ou moins- aléatoire. La région séparant les domaines magnétiques est appelée *paroi de Bloch*.



**Figure 1.1.** Image des domaines magnétiques d'un échantillon ferromagnétique [2].

Lors de l'application d'un champ magnétique tous les domaines s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement

sous l'effet du champ, on dit que le matériau est *doux*. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis (figure (1.2)) étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs faibles. Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est *dur*. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.



**Figure 1.2.** Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique [3].

Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques. Pour donner une idée, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques est comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$ , et celle des matériaux ferromagnétiques, entre quelques unités et  $10^4$  [3].

L'agitation thermique joue un rôle important sur les matériaux ferromagnétiques. On définit *la température de Curie*  $T_c$  comme étant la température critique au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferromagnétique mais il présente un ordre paramagnétique.

La connaissance de l'énergie magnétique du matériau permette de quantifier l'évolution spatio-temporelle de l'aimantation sous l'effet d'un champ magnétique effectif  $\vec{H}_{eff}$  qui un élément important pour déterminer l'amortissement de la précession qui est responsable de la relaxation spin. Ce champ est relié à la densité totale d'énergie  $E_{mag}$  du système par la relation [4] :

$$E_{mag} = \int \vec{H}_{eff} \cdot d\vec{M} \quad (1.2)$$

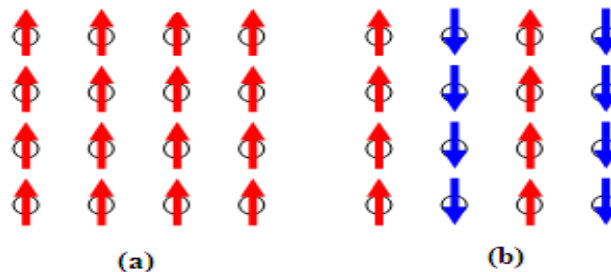
L'énergie magnétique totale d'un matériau ferromagnétique provient d'une combinaison de quatre termes comme le montre l'équation (1.3), ou l'état d'équilibre correspond au minimum de cette énergie.

$$E_{mag} = E_{Zeeman} + E_{échange} + E_{dipolaire} + E_{anisotropie} \quad (1.3)$$

- **L'énergie de Zeeman** ou **l'énergie du champ externe** : ce terme résulte de l'interaction du champ magnétique appliqué et l'aimantation, elle est donnée par [5] :

$$E_{Zeeman} = -\mu_0 \int \vec{M} \cdot \vec{H} dV \quad (1.4)$$

- **L'énergie d'échange** : Les matériaux ferromagnétiques possèdent un moment magnétique non nul, à savoir une aimantation spontanée même en l'absence du champ magnétique (cf. figure (1.1) (a)). Dans les matériaux antiferromagnétiques, il existe un motif ordonné entre les moments magnétiques même si le moment total est nul. Selon les figures (1.3) (a) et (b), il s'agit d'une orientation globale des moments (spins) dans ces solides qui est due à une interaction entre eux, dite interaction d'échange. Cette interaction est responsable de l'alignement des spins parallèlement (ferromagnétique) ou antiparallèlement (antiferromagnétique). D'un autre côté, elle dépend aussi fortement de l'agitation thermique.



**Figure 1.3.** Distribution des spins en absence du champ magnétique dans les matériaux (a) ferromagnétiques et (b) antiferromagnétiques.

Pour un système qui possède plusieurs électrons cette énergie est calculée par le *modèle de Heisenberg* [7] :

$$H_{éch} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.5)$$

$J_{ij}$  est l'intégrale d'échange résultant de l'interaction d'échange coulombienne,  $i$  et  $j$  notent les sites sur lesquels sont localisés les spins. Il y a aussi un autre modèle qui peut décrire les intera-

ctions d'échanges c'est le *modèle de Hubbard* ou le *modèle de superéchange*. Dans ce modèle on suppose que l'interaction coulombienne soit entre les électrons de spins opposés appartenant à un même ion. En outre, on introduit l'interaction du *champ cristallin* entre les électrons des ions voisins, l'hamiltonien d'Hubbard s'écrit dans la seconde quantification sous la forme :

$$H_{Hub} = \sum_{nn',\sigma} V_{nn'} a_{n'\sigma}^{\dagger} a_{n\sigma} + U \sum_n a_{n\uparrow}^{\dagger} a_{n\uparrow} a_{n\downarrow}^{\dagger} a_{n\downarrow} , \quad (1.6)$$

$a_{n'\sigma}^{\dagger}$  et  $a_{n\sigma}$  sont, respectivement les opérateurs de création et d'annihilation.

et

$$V_{nn'} = \int \varphi_{n_1 m_1}^*(\vec{r}) H_{cris} \varphi_{n_2 m_2}(\vec{r})$$

$$U \equiv \iint \varphi_{n_1 m_1}^*(\vec{r}) \varphi_{n_2 m_2}^*(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_{n_1 m_1}(\vec{r}) \varphi_{n_2 m_2}(\vec{r})$$

avec  $U$  a été supposé constante pour simplifier la présentation. Ce modèle s'applique au cas des électrons  $d$  et  $f$ .  $H_{cris}$  est le champ cristallin.

- **L'énergie dipolaire** : ou *l'énergie de démagnétisation*, Lorsqu'un échantillon est plongée dans un champ extérieur ou qu'il présente une aimantation uniforme il se comporte comme un dipôle magnétique par analogie avec l'électrostatique. Ce dipôle est à l'origine d'un champ dit démagnétisant ou dipolaire, présent à l'intérieur du matériau opposé à l'aimantation, on le note  $\vec{H}_d$ . La densité d'énergie dipolaire associée à ce champ s'écrit [6] :

$$E_{dipolaire} = -\frac{\mu_0}{2} \vec{M} \cdot \vec{H}_d \quad (1.7)$$

$\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide et  $\vec{M}$  l'aimantation.

- **L'énergie d'anisotropie** : en absence d'un champ magnétique extérieur, l'aimantation du matériau ferromagnétique s'oriente suivant un axe préférentiel appelé axe facile de l'aimantation traduisant ainsi une certaine anisotropie magnétique. Il existe plusieurs types d'anisotropie provenant de différents mécanismes. On peut distinguer les anisotropies : magnéto-cristalline, de forme, de surface, etc.... L'énergie d'anisotropie se définit sous la forme générale par [6] :

$$E_{anisotropie} = \sum_{i,j,k} K_{i,j,k} \alpha_1^i \alpha_2^j \alpha_3^k \quad (1.8)$$

$K_{i,j,k}$  représentent les constantes d'anisotropie, qui dépendent du matériau et de la température,  $\alpha_1^x, \alpha_2^y, \alpha_3^z$  sont les cosinus directeurs de l'aimantation. La connaissance de ces paramètres permet de représenter la contribution des différents types d'anisotropie.

### 2.2.4. Antiferromagnétisme

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée *température de Néel*, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques [2].

### 2.2.5. Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et le  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques [2].

## 2.3. Stockage de l'information

L'intérêt d'utiliser le magnétisme comme support de l'information s'est posé lorsque l'on cherchait à minimiser l'énergie nécessaire au stockage. En effet, le principe repose sur les propriétés ferromagnétiques qui permettent de garder en mémoire l'orientation d'un champ externe appliqué. Ce type de stockage d'information ne nécessite pas un courant électrique et permet donc de conserver l'information dans les disques durs sans nécessiter de batterie ou de pile. La technologie actuellement permet de stocker de plus en plus de données sur un espace réduit grâce à la miniaturisation des dispositifs et à la précision de plus en plus élevée des moyens de lecture de ces informations.

## 2.4. La magnétorésistance anisotrope (AMR)

La magnétorésistance anisotrope a été décrite pour la première fois en 185, par William Thomson [10]. Le principe de cet effet est basé sur la variation de résistance électrique d'un matériau en fonction de la direction du champ magnétique qui lui est appliqué, et/ou la variation de température. Expérimentalement, on mesure les résistivités  $\rho_{//}$  et  $\rho_{\perp}$  par rapport un champ magnétique appliqué  $H_{ext}$ , où  $\rho_{//}$  est mesurée parallèle et  $\rho_{\perp}$  est mesurée perpendiculairement au champ appliqué. La magnétorésistance anisotrope est définie par  $\Delta\rho = \rho_{//} - \rho_{\perp}$ . On peut l'expliquer à l'échelle microscopique comme suite : les moments magnétiques de ses électrons s'alignent dans la direction de l'aimantation, créant ainsi une certaine conduction électrique. Lorsqu'on change la direction de l'aimantation, on modifie alors l'orientation des moments magnétiques, et donc la résistivité du matériau change.

## 2.5. 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 [8] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [9]. La découverte de la GMR [10] 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...

Un métal ferromagnétique, comme le fer ou le nickel, se caractérise par un décalage des bandes d'énergie des électrons de spin parallèle et antiparallèle à l'aimantation (figure (1.4)). Ces bandes sont peuplées jusqu'au niveau de Fermi  $E_F$ , et du décalage résultent des populations différentes pour les deux directions de spin, que nous appellerons dans la suite spin  $\uparrow$  pour les spins majoritaires et spin  $\downarrow$  pour les minoritaires.

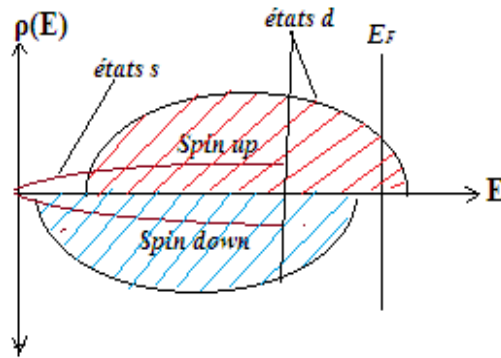


Figure 1.4. Densité d'états typique d'un métal ferromagnétique.

### 2.5.1.1. La magnétorésistance géante (GMR)

L'influence du spin sur la conduction électrique dans les métaux ferromagnétiques fut proposée par Mott [8] en 1936, pour expliquer certaines anomalies de la résistivité de ces métaux au voisinage de la température de Curie. Les états autour du niveau de Fermi - responsable de la conduction électrique - induisent une conductivité différente si l'on tient compte du spin ; on peut donc définir deux courants, un de spin up et l'autre de spin down. Cette conductivité est à l'origine de la magnétorésistance géante qui exploite l'influence des propriétés quantiques du spin de l'électron sur la mobilité des électrons dans un métal ferromagnétique.

Le système le plus simple mettant en évidence la magnétorésistance géante consiste en une multicouche ou une bicouche (vannes de spin) de fer/chrome où les deux couches de fer séparées par une couche non magnétique très mince (de l'ordre du nanomètre), comme indiqué sur la figure (1.5) ci-dessous.

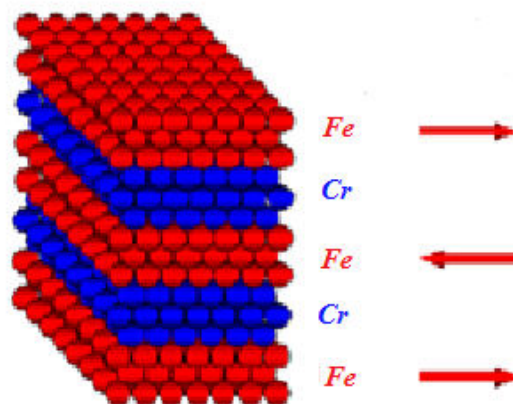


Figure 1.5. Alternance de couches ultraminces de Fer et de Chrome (les flèches indiquent l'orientation du magnétisme) [10].

Si la direction de l'aimantation est identique dans les deux couches magnétiques, les électrons de spin parallèle peuvent se propager facilement. Les électrons de spin antiparallèle, par contre, entrent en collisions. La résistance totale reste cependant faible. Si les directions d'aimantation dans les deux couches magnétiques sont opposées, les électrons vont tous être antiparallèles dans l'une des deux couches, subissant de nombreuses collisions. La résistance totale sera surélevée.

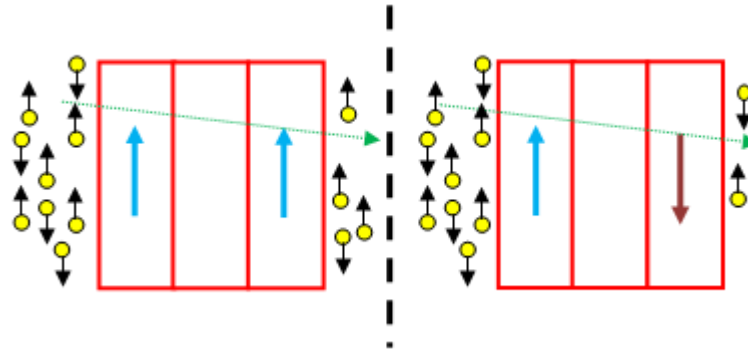


Figure 1.6. Configuration parallèle (a) et configuration antiparallèle (b).

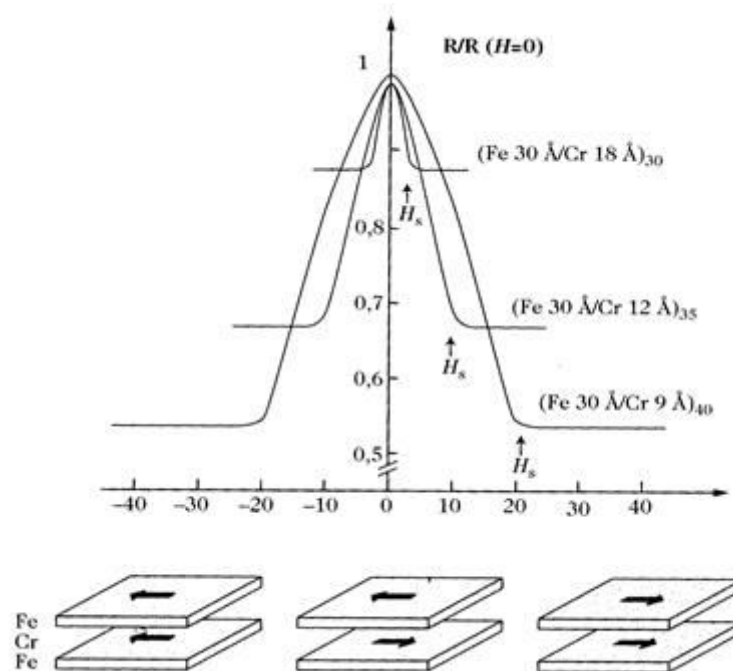
Si on applique un champ magnétique la configuration passe d'un état antiparallèle à état parallèle. Ce passage s'accompagne d'une forte baisse de la résistance électrique : c'est l'effet de magnétorésistance géante, comme l'indique la figure (1.6). Le rapport de magnétorésistance, et donné par [11] :

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.9)$$

$R_{AP}$  est la résistivité mesurée dans la configuration antiparallèle et  $R_P$  est la résistivité mesurée dans l'état parallèle. Le phénomène de magnétorésistance géante est très utilisé dans les têtes de lecture GMR des disques durs modernes. Les mémoires magnétiques non volatiles (ou *MRAM*) en sont une autre application. Cette technologie est très prometteuse pour remplacer un certain nombre de disques durs sous la forme de *SSD* (Solide State Drive).

La magnétorésistance géante s'explique par le basculement d'un état antiparallèle vers un état parallèle aligné des couches magnétiques successives. Ainsi, la résistance des multicouches est faible lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont alignés et importante lorsqu'ils sont antiparallèles. La condition requise pour l'obtention de la GMR est une meilleure conduction à travers les couches ferromagnétiques par les électrons d'une seule

direction de spin, dite la direction de spins majoritaires (figure 1.7). Cette figure représente la première observation de la GMR avec une magnétorésistance qui s'élève à 80%.



**Figure 1.7.** La résistance, mesurée pour un courant parallèle aux couches, chute d'une valeur  $R_{AP}$  à une valeur  $R_P$  quand un champ magnétique aligne les aimantations. Avec la définition adoptée aujourd'hui pour le rapport de magnétorésistance,  $MR = 100(R_{AP} - R_P)/R_P$ ,  $MR$  vaut 80% pour la multicouche (Fe 3nm/Cr 0,9nm). [10].

### 2.5.1.2. La magnétorésistance géante et la structure électronique

Une forte asymétrie de structure électronique entre les électrons de spin majoritaire et minoritaire, augmente la GMR d'une multicouche. L'asymétrie, Dans un métal ferromagnétique est due à la structure électronique intrinsèque du métal mais, aux présence des défauts et impuretés. Les asymétries les plus fortes sont obtenues lorsqu'on dope le métal avec des impuretés dont la section efficace de diffusion des électrons est très distincte pour les deux directions de spin. Par exemple, en dopant du nickel avec du cobalt ou du fer, on mesure une résistivité plus de 10 fois supérieure pour les électrons de spin minoritaire ; cela donne une valeur proche de +1 pour le coefficient d'asymétrie  $\beta$ , qui l'on détermine à partir des résistivités  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  par la relation suivante [11] :

$$\beta = \frac{\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \quad (1.10)$$

Au contraire, des valeurs de  $\beta$  négatives (soit  $\rho_{\uparrow} > \rho_{\downarrow}$ ) sont obtenues en dopant le nickel avec du chrome ou du vanadium. Le décalage des états énergétiques des électrons, dans le métal FM, des deux directions et la manière de raccordement avec les états électroniques de l'impureté peu traduit par une forte asymétrie en spin, ici réside l'explication de cette différence les deux cas.

### 2.5.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

On s'intéresse maintenant, aux propriétés de jonctions magnétiques à effet tunnel (JMT), constituées par deux électrodes ferromagnétiques séparées par un isolant ultramince (les premières jonctions magnétiques tunnel avaient été étudiées en 1975 [12]). Leur principe de fonctionnement est illustré sur la figure (1.8). Si les moments magnétiques des deux ferromagnétiques sont parallèles, il y a beaucoup d'états disponibles dans l'électrode de droite pour les nombreux électrons à spin  $\downarrow$  présents au niveau de Fermi dans celle de gauche. Si en revanche l'aimantation de l'électrode de droite est retournée, et celle de gauche inchangée, il y a très peu de places disponibles pour le transfert d'électrons par effet tunnel à travers la jonction, et la conductance de celle-ci est plus faible que dans le cas précédent.

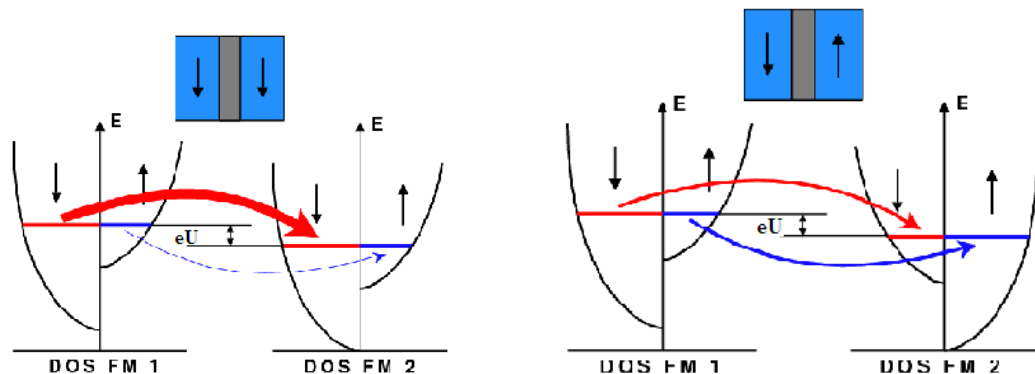


Figure 1.8. Principe des jonctions tunnel magnétiques [12,13].

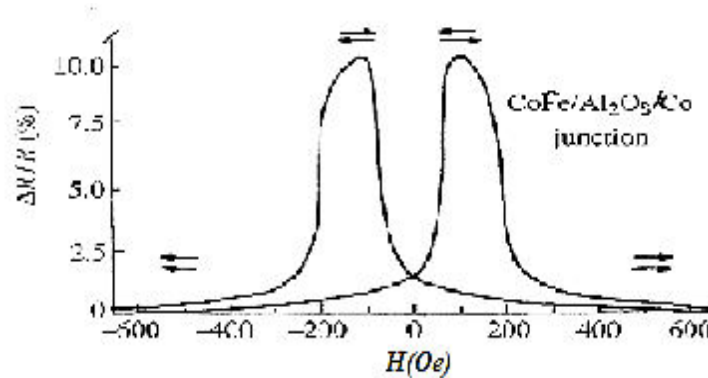
La résistance globale de la jonction tunnel magnétique dans l'état parallèle est donnée par :

$$TMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (1.11)$$

Où  $R_{\uparrow\downarrow}$  est la résistivité mesurée dans la configuration antiparallèle et  $R_{\uparrow\uparrow}$  est la résistivité mesurée dans l'état parallèle.

La figure (1.9), représente des résultats expérimentaux de Moodera et Kinder [14] illustre que l'on peut faire évoluer continûment la conductance de la jonction entre ces deux états

extrêmes, si le moment magnétique d'une des deux électrodes tourne par rapport à l'autre. Cela est possible en appliquant un champ magnétique d'amplitude suffisante pour imposer le sens de l'aimantation de la couche ferromagnétique douce, mais pas assez important pour modifier celle de la couche ferromagnétique dure.



**Figure 1.9.** Variations de la conductance d'une JMT CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co en fonction du champ magnétique [14].

Cet effet est aujourd'hui à la base de la mémoire magnétique (MRAM) et des capteurs de disques durs.

### 2.5.3. L'accumulation de spin et difficultés de l'injection de spin

Généralement, le phénomène de propagation du courant polarisé de spin dans une alternance de conducteurs magnétiques et non-magnétiques (NM) est gouverné par la physique de l'accumulation de spin. L'existence d'une asymétrie dans la densité des états de spin up et de spin down dans la couche magnétique traversant l'interface, et une conduction dans la couche non magnétique repose également sur les deux directions de spin, ces deux conditions menaient l'apparition d'une zone d'accumulation de spin up et ainsi une déplétion de spin down au voisinage de l'interface, de manière à conserver la neutralité électrique.

La grande différence de densité d'état au niveau de Fermi de l'électrode d'injection agit sur la probabilité de diffusion ce qui implique un temps de diffusion  $\tau$  et un libre parcours moyen  $\lambda$  dépendants de spin. La présence des interactions dans la couche non-magnétique comme interaction spin-orbite et l'existence des entités magnétiques (magnons ou impuretés magnétiques) permet de modifier la direction de spin lors la diffusion [15]. Ce phénomène est caractérisé par un temps de diffusion de spin  $\tau_{SF}$ . Pour détecter un courant polarisé en spin il faut

qu'il soit  $\tau_{SF} \gg \tau$ . On peut également définir la longueur de diffusion de spin  $l_{SF}^{\uparrow(\downarrow)}$ , pour chaque direction de spin. On définit également la longueur de diffusion globale du matériau  $l_{SF}$ , telle que [16] :

$$1/l_{SF} = \sqrt{(1/l_{SF}^{\uparrow})^2 + (1/l_{SF}^{\downarrow})^2} \quad (1.12)$$

$l_{SF}$  est la longueur nécessaire pour qu'un courant d'électrons présentant une répartition en spin différente.

Dans la zone d'accumulation de spin, il convient de définir séparément les potentiels chimiques  $E_{F_{up}}$  et  $E_{F_{down}}$  de chacune des deux directions de spin, ces deux potentiels étant différents du potentiel chimique moyen des électrons (énergie de Fermi). Au contraire, en dehors de la zone d'accumulation de spin,  $E_{F_{up}}$  et  $E_{F_{down}}$  sont tous deux égaux à l'énergie de Fermi. La figure (1.10) illustre dans le quadrant (b) la variation des potentiels chimiques dans une zone d'accumulation de spin à une interface.

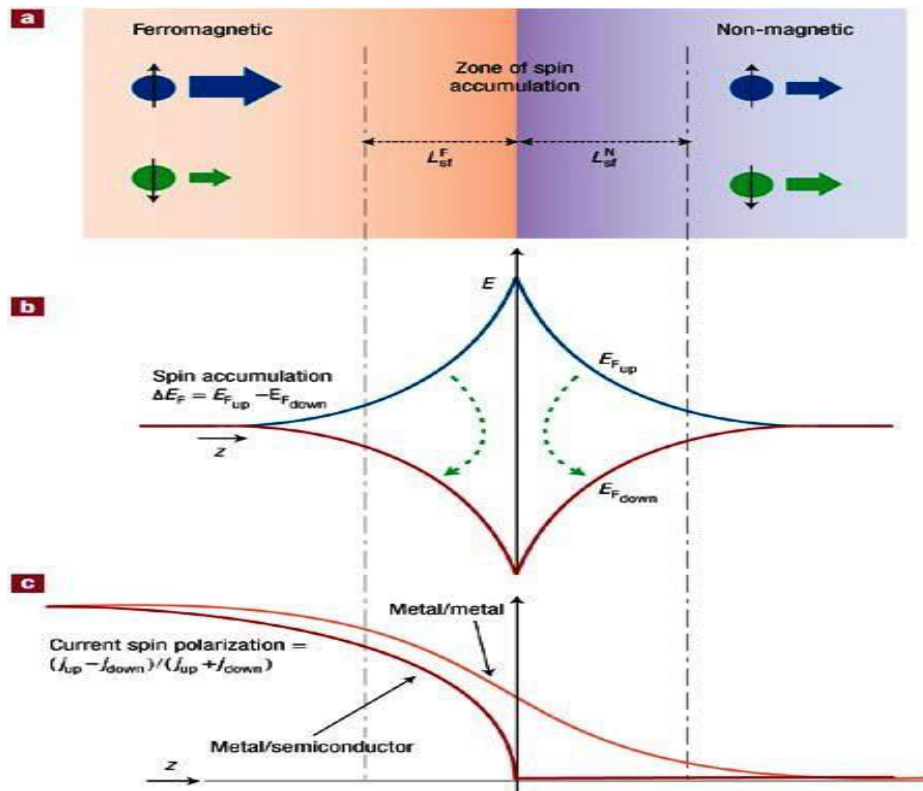


Figure 1.10. L'apparition d'une zone d'accumulation [10].

Considérons une interface entre un matériau ferromagnétique et une couche non magnétique. L'existence d'une asymétrie dans la densité des états de spin up et de spin down dans la couche magnétique traversant l'interface, et une conduction dans la couche non magnétique repose également sur les deux directions de spin, ces deux conditions menaient l'apparition d'une zone d'accumulation de spin up et ainsi une déplétion de spin down au voisinage de l'interface. Les populations de spin s'équilibrent par l'établissement d'un courant de porteurs minoritaires, et la polarisation dans le matériau NM s'annule. Ces phénomènes ont été décrits par Schmidt et al. [17].

Parmi les solutions envisagées pour contourner ce problème est l'utilisation d'oxydes, des semiconducteurs magnétiques ou des demi-métaux. Ce problème a été l'objet de recherches particulièrement intenses au cours ces dernières années. C'est à cet effort que ce travail participe.

## 2.6. La demi-métallicité

Une étape cruciale dans le développement de cette technologie à base de spin et de la prochaine génération des dispositifs est le développement de matériaux pour ce domaine. la communauté scientifique, a eu pour les deux dernières décennies, beaucoup d'intérêt vis-à-vis des matériaux qui présentent des propriétés magnétiques afin de performer des dispositifs de spintronique tel que : Les semi-conducteurs magnétiques dilués (exemple : GaAs, InAs ... dopé avec un métal de transition) et que l'on appelle les *demi-métaux*.

Normalement, un matériau non-ferromagnétique tel que le silicium (Si), par exemple, le nombre états énergétiques occupés par les électrons ont un spin up et celle de spin down sont égaux. On dit que ce matériau n'est pas polarisé en spin. La polarisation de spin est définit par [17] :

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (1.13)$$

$N_{\uparrow}$  et  $N_{\downarrow}$  sont les nombre des états énergétique de spin up et de spin down au niveau de Fermi  $E_F$ , respectivement. Typiquement, à une température ambiante, la valeur de  $P$  dans un métal ferromagnétique varié de 40% ~ 50% [18].

De-Groot et al [19] prédit une propriété remarquable dans l'alliage half-Heusler,  $NiMnSb$ , dans ce composé, les états de spin  $\uparrow$  présentent un comportement d'un métal, tandis que les états de spin  $\downarrow$  présentent un caractère d'un isolant. Au niveau de Fermi  $E_F$  le nombre des états  $N_{\downarrow}$  s'annule, ce qui correspond à une polarisation de spin  $P=100\%$ . Cette propriété définit par la *demi-métallicité* et les matériaux possédant ce comportement sont appelés les *demi-métaux* (HM). Il y a aussi d'autres études, qui prédisent la demi-métallicité dans des structures diffé-

rentes comme  $\text{CrO}_2$  [20],  $\text{CrAs}$  [21] et l'alliage full-Heusler  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [22], etc.... Ces matériaux sont moins bons conducteurs que les métaux usuels. Il faut noter que certains demi-métaux, ayant une température de Curie au-dessus de la température ambiante [23].

Ces matériaux présentent des caractéristiques importantes, elles les rendent de bons candidats pour les applications de la spintronique et un domaine de recherche très actif. Les efforts étalés récemment dans la fabrication de dispositifs spintronique sont focalisés, principalement, dans les domaines des vannes de spin et des transistors de spin. Ce dernier a été proposé par Datta et Das [24] et analogue au transistor à effet de champ (FET) standard. Il y a eu plus de progrès dans la fabrication de vannes de spin à base de HM. Dans ces dispositifs, le spin est injecté à partir HM aux semi-conducteurs.

## 2.7. Les alliages Heusler pour la spintronique

### 2.7.1. 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  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  [25]. Ils se divisent en deux groupes :

- **les alliages full-Heusler** : avec une composition chimique  $\text{X}_2\text{YZ}$ , 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 [26]) et Z est un élément des groupes III à V. Les principales combinaisons de ces composés sont présentées dans la figure (1.11). A basse température, l'alliage full-Heusler ordonne dans un prototype  $L2_1$ , il appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  ( $N^\circ=225$ ).

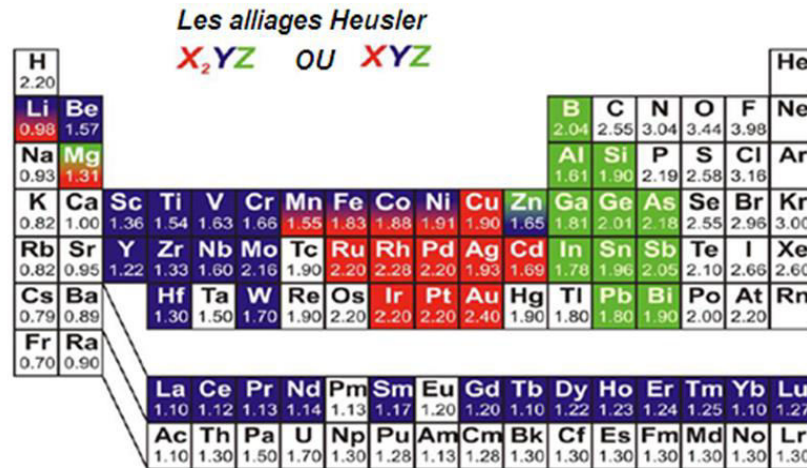


Figure 1.11. Les combinaisons possibles pour former les alliages Heusler [26].

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  $A_2$ , tous les atomes sont distribués aléatoirement sur les sites atomiques du prototype  $L2_1$ , résultant un désordonné complet. Certains composés, tels que  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  [27] cristallisent facilement dans la structure  $L2_1$ . Tandis que d'autres, comme  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  [5], ont la tendance à former la structure  $B_2$ .

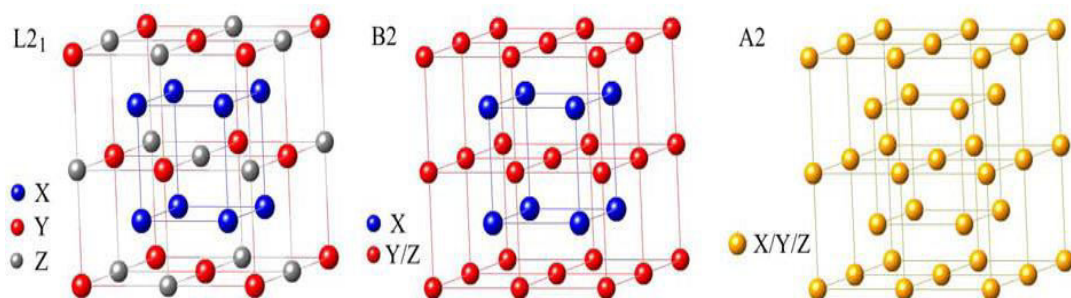


Figure 1.12. Les différents prototypes des alliages full-Heusler [28].

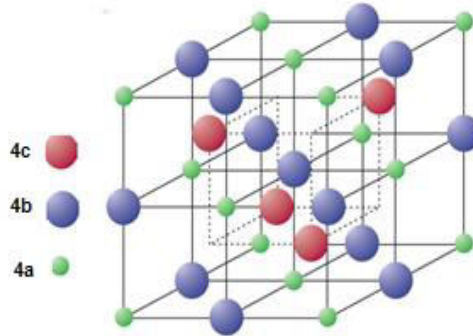
- **Les alliages half-Heusler** : dont la composition chimique est  $XYZ$ . Ces composés se cristallisent dans une structure cubique centrosymétrique avec un prototype  $Cb_1$  et appartient au groupe

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 (1.1).

**Tableau 1.1.** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans le prototype  $C1_b$ .

	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 1.13.** La structure cristalline des composés half-Heusler [28].

### 2.7.2. Origine du gap dans la bande minoritaire

En 2002, Galanakis [29] a proposé un mécanisme décrivant la formation du gap de la bande minoritaire dans les composés full-Heusler. Il a été indiqué que ce gap résulte de l'hybridation des électrons  $d$  des atomes  $X$  et les atomes  $X$  occupant les sites de second voisin, ainsi, entre les atomes  $X$  et les atomes  $Y$ . La figure (1.14) est une illustration schématique du phénomène. Dans un premier temps, les orbitale  $d$  des atomes  $X$  et les atomes  $X$  de second voisin s'hybrident formants des bandes liante ( $e_g, t_{2g}$ ) et anti-liante ( $e_u, t_{1u}$ ). On note que les états  $e$  sont dégénérés deux fois ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) et les états  $t$  sont dégénérés trois fois ( $d_{xy}, d_{yx},$  et  $d_{yz}$ ). Les états hybridés résultants sont alors mélangés avec les états  $3d$  de l'élément  $Y$ . Par symétrie,

les états  $X (e_g)$  et  $Y (e_g)$  s'hybrident, de même pour les états  $X (t_{2g})$  et  $Y (t_{2g})$ . Or  $Y$  ne possédant pas d'états  $e_u$  et  $t_{1u}$ , ces états restent alors non-liants et ne s'hybrident avec aucun état  $d$  de  $Y$ . Dans la discussion ci-dessus, l'atome  $Z$  a été complètement ignoré. Cela se justifie par le fait que les états  $s$  et  $p$  ne contribuent pas directement à la formation du gap de la bande minoritaire.

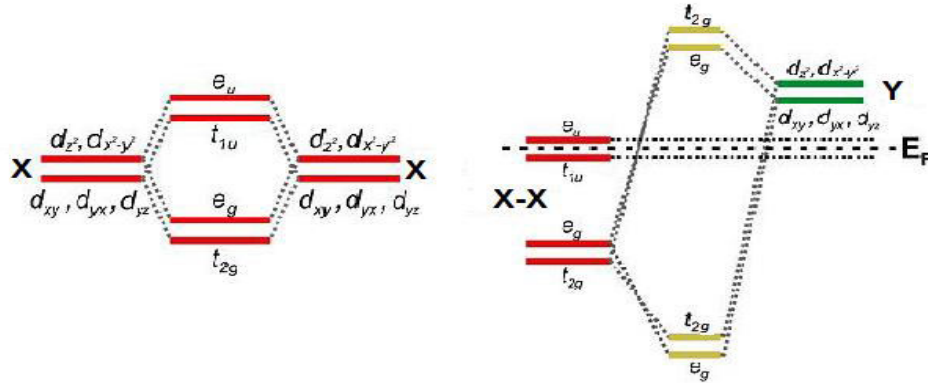


Figure 1.14. Origine du gap dans les alliages full-Heusler [29].

Pour les alliages half-Heusler, l'étude de la densité des états à la proximité du gap, indique qu'elle est dominée par les états  $d$ . La formation du gap de la bande minoritaire dans ces composés due à l'hybridation des orbitale  $d$  des atomes  $X$  et les atomes  $Y$ , formants des bandes liante ( $e_g, t_{2g}$ ) et anti-liante ( $e_u, t_{1u}$ ) (figure (1.15)).

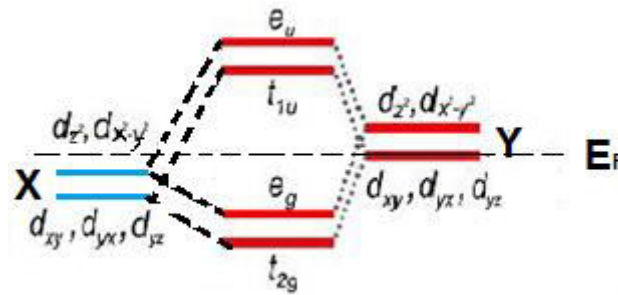


Figure 1.15. Origine du gap dans les alliages half-Heusler [28].

Pour les matériaux de type Heusler a base des terres rares, la modification de la structure et les propriétés électroniques n'est pas signifiante. La raison à cela est le fait que les états  $f$  de ces terres rares sont fortement localisés et ne contribuent pas à la densité d'états au niveau de Fermi  $E_F$  [28].

### 2.7.3. La règle de Slater-Pauling

La courbe de Slater-Pauling [30, 31] est une façon simple pour étudier la corrélation entre la concentration d'électrons de valence et les moments magnétiques dans les alliages ferromagnétiques. Il est bien connu que les composés Heusler à base de  $Co_2$  suivent la règle Slater-Pauling, pour prédire leur moment magnétique total  $M_T$  [32], qui s'évalue linéairement avec le nombre d'électrons de valence  $N_v$  (figure (1.16)) Les composés à base de  $Co_2$  se trouvent sur la partie dite *localisée* de la courbe Slater-Pauling, où le moment magnétique augmente avec la croissance du nombre d'électrons de valence. On mentionne que cette courbe se divise en deux zones. La première zone de la courbe Slater-Pauling est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ( $N_v \leq 8$ ) et du magnétisme *localisé*. Ce modèle du magnétisme est particulièrement bien observé dans les composés qui présentent une structure *CC*. Le second domaine est le domaine de concentrations élevées de  $N_v$  ( $N_v > 8$ ) et du magnétisme *itinérant*, ce modèle est contemplé dans des systèmes avec des structures *CFC* et *HC* [26]. Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$M_T = N_v - 2N_{\downarrow} = 2N_{\uparrow} - N_v \quad (1.14)$$

Selon la règle de Hund il est souvent favorable que les états  $d$  des spins majoritaires sont entièrement occupés  $N_{d\uparrow} = 5$ , ce qui conduit à définir la valence magnétique  $M_v = 10 - N_v$ , de telle sorte que le moment magnétique par atome est donnée par :

$$M_T = M_v - 2N_{sp\uparrow} \quad (1.15)$$

$N_{sp\uparrow}$  est la contribution des états  $s$  et  $p$  ayant un spin up, Pauling a donné une valeur de  $N_{sp\uparrow} \approx 0,3$  pour la deuxième région. Une représentation graphique de  $M_T$  en fonction de  $M_v$  est appelée la règle de Slater-Pauling généralisée, comme il a été décrit par Kübler [33]. Dans le cas des alliages qui montrent la demi-métallicité avec un moment localisé, ont trois électrons de valence par atome, si on néglige la contribution d'électrons  $s$  et  $p$ , alors on obtient :

$$M_{HM} = N_v - 6 \quad (1.16)$$

Pour les composés half-Heusler avec trois atomes par unité de volume, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$M_{HH} = N_v - 18 \quad (1.17)$$

Dans le cas des alliages full-Heusler, il y a quatre atomes par maille, alors on obtient :

$$M_{FH} = N_v - 24 \quad (1.18)$$

Il faut noter que les règles ci-dessus, déterminent seulement le moment magnétique par unité de volume pour un échantillon demi-métallique. Ils ne permettent pas de prédire le comportement de la demi-métallicité.

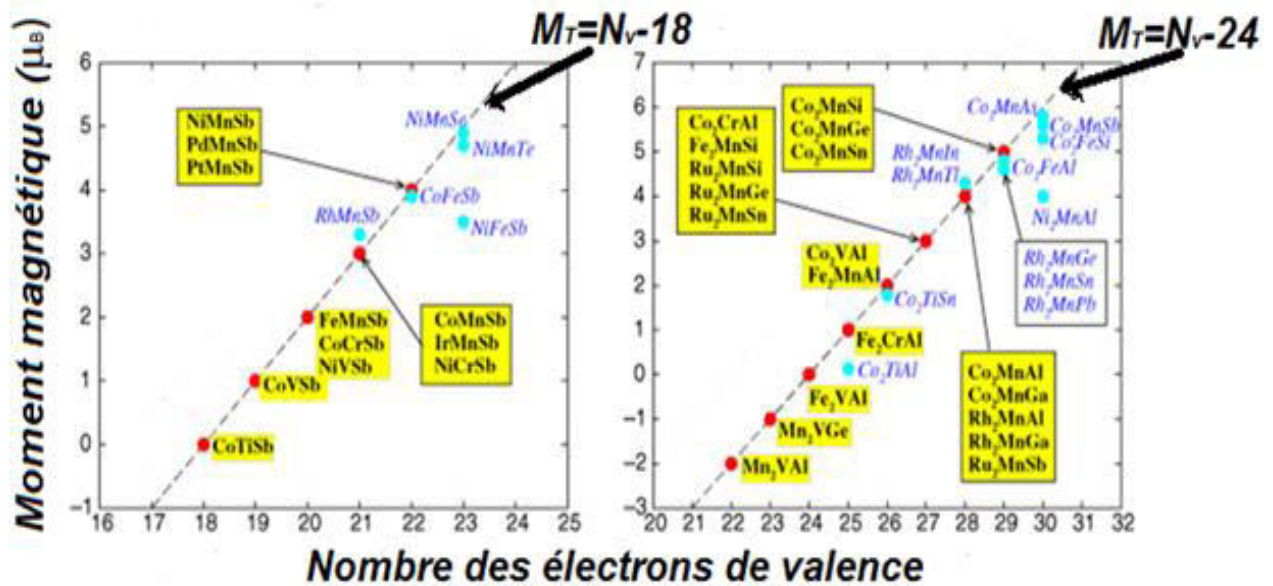


Figure 1.16. La variation du moment magnétique des alliages Heusler en fonction du nombre des électrons de valence [20].

#### 2.7.4. 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 (1.2) 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 1.2. Température de Curie de quelques composés Heusler*

Alliage	Température de Curie ( $K^\circ$ )
NiMnSb	728[34], [35]
Co <sub>2</sub> MnGa	694 [36]
Co <sub>2</sub> MnGe	905 [37]
Co <sub>2</sub> MnSi	985 [36], [35]
Co <sub>2</sub> MnSn	829 [36]
Co <sub>2</sub> FeGa	> 1100 [36]
Co <sub>2</sub> FeSi	1100 [27]
Co <sub>2</sub> TiSn	359 [36], 370 [37]

### 2.7.5. 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 [38]. 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 [39] ont découvert une large polarisation en spin (82%) du Co<sub>2</sub>MnSi à 2°K en utilisant un alliage amorphe Al-O pour la barrière tunnel et CoFe pour l'électrode supérieure. L'utilisation du Co<sub>2</sub>MnSi 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<sub>2</sub>MnSi/Al-O/Co<sub>2</sub>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 [40].

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 1~2 ( $m\Omega.\mu m^2$ ). 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 ( $\Delta R.S$ ), 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 [41] ont fabriqué une véritable tête de lecture utilisant des alliages Heusler (composition non publiée). La tête de lecture a montré un  $\Delta R.S=2.3 (m\Omega\mu m^2)$  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  $\Delta R.S\sim 11 (m\Omega\mu m^2)$  à température ambiante ont été obtenues à l'aide d'un dispositif épitaxié de  $Co_2MnSi/Ag/Co_2MnSi$  [42]. Cependant, l'épaisseur de 10 ( $nm$ ) de  $Co_2MnSi$  rend cette tête peu pratique. Avec une structure plus mince ( $CoMnGe/Rh_2CuSn/Co_2MnGe$ ) et plus pratique pour les têtes de lecture, un  $\Delta R.S$  de 4 ( $m\Omega\mu m^2$ ), obtenu en utilisant des couches de  $Co_2MnGe$  de 3.6 nm d'épaisseur [43], a permis d'obtenir des densités d'enregistrement de 104  $Gbit/cm^2$ .

## **2.8. 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.

**Références**

- [1] J. Degauque, Journal de Physique IV, vol 02 (C<sub>3</sub>), (1992), 1-13 .
- [2] W. Thomson, Proc. Roy. SOC., vol. 8, (1857), 546-550.
- [3] G. Ortiz Hernandez, these de doctorat « Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences », l'Université Toulouse 3, (2013).
- [4] D.C. Jiles, "Introduction to magnetism and magnetic materials". Chapman and Hall, (1998).
- [5] A. Hubert, and R. Schäfer, Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures, Springer-Verlag, (1998).
- [6] H. Tuzcuoglu, these de doctorat « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co<sub>2</sub>FeAl », l'université de Paris nord, (2014).
- [7] T. Diep Hung, « Physique de la matière condensée », DUNOD, (2003).
- [8] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A, 153 (1936) 699.
- [9] B. Loegel et F. Gautier, J. Phys. Chem. Sol. 32 (1971) 2723.
- [11] A. Fert, J. A. Katine, R. A. Buhran, D. C. Ralph, Appl. Phys. Lett., Vol. 77, (2000), 3809-3811.
- [12] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff, , Phys. Rev. Lett. 61 (1988), 2472- 2475.
- [13] M. Julliere, Phys. Lett., Vol. 54A, n°3, (1975), 225-226.
- [14] J.S. Moodera, L. R. Kinder, J. Appl. Phys., Vol. 79, n°8, 1996, p. 4724-4729.
- [15] M. I. D'yakonov, Yu. Kachrovskiiv, Sov. Phys. Semicond., Vol. 20, n°1, (1986), 110-112.
- [16] B. Carvello. « Transport électronique et transport dépendant du spin dans Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et à ses interfaces ». Université Joseph-Fourier - Grenoble I, (2006).
- [17] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip and B. J. van Wees, Phys. Rev. B 62, (2000), 4790
- [18] C. Y. Fong, J. E. Pask, and L. H. Yang, Imperial College Press, (2010).
- [19] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, (1983), 2024.
- [20] K. Schwarz, J. Phys. F Met. Phys, vol.16, no. 9, (1986), 211–215.
- [21] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, , Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 39 (L), (2000), 1118.
- [22] S.Picozzi, A. Continenza and A. J.Freeman, Phys. Rev. B 66, (2002), 094421.
- [23] D.P. Oxley, R.S. Tebble, K.C. Williams. J. Appl. Phys. (1963) 34.

- [24] S.P. Datta, B. Das, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 56, n°7, (1990) 665-669.
- [25] F. Heusler: *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 12, (1903), 219.
- [26] H. Zenasni, these de doctorat « Etude Theorique des propriétés magnétique, électronique et structurales des alliages Heusler », Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, (2013).
- [27] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H.-J. Lin, *App Phy Lett*, 88, (2006), 032503.
- [28] C. Felser, A. Hirohata, *Heusler alloys*, Springer, (2015).
- [29] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys Rev B* 66, (2002), 174429.
- [30] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, Vol. 49, (1936), 931.
- [31] L. Pauling, *Phys. Rev.*, Vol. 54, (1938), 899
- [32] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 1507–1523.
- [33] J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, (1983), 1745.
- [34] M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, J. Wijngaard, C. F. van Bruggen, C. Haas, and K. H. J. Buschow, *Journal of Physics: Condensed Matter* 1, (1989), 2341.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] S. D. Souza, R. Saxena, W. Shreiner and F. Zawislak, *Hyperfine Interactions* 34, (1987), 431–434.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi, and S. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 16, (2009).
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, and O. Mryasov, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 22, (2009), 222501.

### 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 :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

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 :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.2)$$

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 expriment les 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 :

$$\hat{H}_{BO} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + C \quad (2.3)$$

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

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele} \quad (2.4)$$

avec

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

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.

$$E_{tot} = E_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.6)$$

### 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 polyélectronique et de se rapprocher du problème à un électron, on fait appel à l'approximation monoélectronique 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 :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.8)$$

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}\right)\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i \quad (2.9)$$

avec

$$V_{eff} = V_{Hartree} + V_{noyaux} \quad (2.10)$$

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 :

$$V_{Hartree} = \int d\vec{r}' \Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')\frac{e^2}{|\vec{r}'-\vec{r}|} \quad (2.11)$$

$$V_{noyaux} = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}-\vec{R}_I|} \quad (2.12)$$

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 :

$$\Psi_i(\vec{r}, \sigma) = u_i(\vec{r})\chi_i(\sigma) \quad (2.13)$$

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

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{\sigma} \int d\vec{r} u_i^*(\vec{r}) u_j(\vec{r}) \chi_i^*(\sigma) \chi_j(\sigma) = \delta_{ij} \quad (2.14)$$

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

$$\Psi_{ele}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

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 :

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.16)$$

$h_i$  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 :

$$\langle \Psi_i | \hat{H}_{ele} | \Psi_j \rangle = \sum_i \langle \Psi_i | h_i | \Psi_j \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \left\langle \Psi_i \Psi_j \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \Psi_i \Psi_j \right\rangle - \left\langle \Psi_i \Psi_j \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \Psi_j \Psi_i \right\rangle \quad (2.17)$$

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

$$h_i u_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) u_i(\vec{r}) + \left[ \int d\vec{r}' V_{ex}(\vec{r}, \vec{r}') \right] u_i(\vec{r}) = \varepsilon_i u_i(\vec{r}) \quad (2.18)$$

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

$$V_H(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} (\sum_i |u_i(\vec{r}')|^2) \quad (2.19)$$

$$V_{ex}(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_{i,j} \delta_{ij} \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} u_i^*(\vec{r}') u_j(\vec{r}') \quad (2.20)$$

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 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.

#### 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 de  $g$  en une infinité de points  $P_i$  dans intervalle donné.

$$f[g] = f(g(P_1), g(P_2), \dots) = f(g_{P_1}, g_{P_2}, \dots) \quad (2.21)$$

Nous pouvant faire un développement en série :

$$f[g_{P_1}, g_{P_2}, \dots] = f[g_{P_1}^0, g_{P_2}^0, \dots] + \sum_i \frac{\partial f}{\partial g_{P_i}} \delta g_{P_i} + \dots \quad (2.22)$$

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

$$f[g] = f[g^0] + \int dP_i \frac{\delta f}{\delta g(P_i)} \delta g(P_i) + \frac{1}{2} \int dP_i dP_j \frac{\delta^2 f}{\delta g(P_i) \delta g(P_j)} \delta g(P_i) \delta g(P_j) \quad (2.23)$$

### 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 :

$$\int d\vec{r} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (2.24)$$

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 :

$$\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rho(\vec{r})\rho'(\vec{r}') \quad (2.25)$$

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 :

$$E_{TF}[\rho] = \left(\frac{3^{\frac{5}{3}}\pi^{\frac{4}{3}}\hbar^2}{10m_e}\right) \int d\vec{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rho(\vec{r})\rho'(\vec{r}') \quad (2.26)$$

Cette formule donne de mauvais résultats, essentiellement parce que la fonctionnelle (2.26) 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 :

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) \quad (2.27)$$

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  $E_{ee}[\rho_0]$ :

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (2.28)$$

**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 :

$$E_V[\rho_0] = \min E_V[\rho] \quad (2.29)$$

#### ➤ 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 :

$$E_{V_{eff}}[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r} V_{eff}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (2.30)$$

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.31)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.32)$$

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 :

$$\delta \{ E_{V_{eff}}[\rho] - \mu_{eff} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \} = 0 \quad (2.33)$$

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

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + V_{eff}(\vec{r}) - \mu_{eff} = 0 \quad (2.34)$$

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

$$E_V[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') + E_{XC}[\rho] \quad (2.35)$$

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

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 définit comme suit :

$$E_{XC}[\rho] = F[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad (2.37)$$

L'application du principe variationnel, nous conduit à :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{XC}[\rho](\vec{r}) \quad (2.38)$$

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

$$V_{XC}[\rho](\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.39)$$

Les équations (2.31), (2.32), (2.38) et (2.39) 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 :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.40)$$

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  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] :

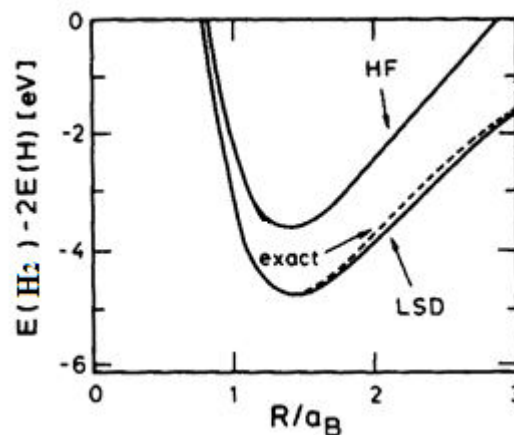
$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.41)$$

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 (2.1), 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 2.1.** 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 Hartree-Fock (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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.42)$$

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (2.43)$$

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

$$E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(\Theta_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.44)$$

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

$$\Theta_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad (2.45)$$

Divers 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 mentionné dans le chapitre précédent, comme un terme correctif. Dans la DFT+U la fonctionnelle d'énergie d'un système peut être écrite comme suit :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} - E_{dc} + E_{Hub} = E_{DFT} - \frac{U}{2} N_d(N_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.46)$$

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 (Fully Localized Limit (FLL)), aussi nommée la limite atomique,  $E_{dc}^{FLL}$  s'écrit [18] :

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2}Un(n-1) - \frac{1}{2}J\sum_{\sigma}n^{\sigma}(n^{\sigma}-1) \quad (2.47)$$

$U$  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 (Around Mean Field (AMF)) [19] :

$$E_{dc}^{AMF} = \frac{1}{2}Un^{\uparrow}n^{\downarrow} - \frac{1}{2}\left((n^{\uparrow})^2 + (n^{\downarrow})^2\right)\frac{2l}{2l+1}(U-J) \quad (2.48)$$

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 procurer 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 :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (2.47)$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$  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 :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right) \quad (2.48)$$

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

$$\frac{x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-\frac{2x_{\sigma}(\vec{r})}{3}}}{x_{\sigma}(\vec{r}) - 2} = \frac{12}{3} \pi^{2/3} \frac{\rho_{\sigma}^{5/3}(\vec{r})}{(\nabla^2 \rho_{\sigma}(\vec{r}) - (4t_{\sigma}(\vec{r}) - \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|^2}{2\rho_{\sigma}(\vec{r})})} \quad (2.49)$$

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

$$t_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma} \quad (2.50)$$

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

$$b_{\sigma}(\vec{r}) = \left( \frac{x_{\sigma}^3(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\vec{r})} \right)^{1/3} \quad (2.51)$$

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 :

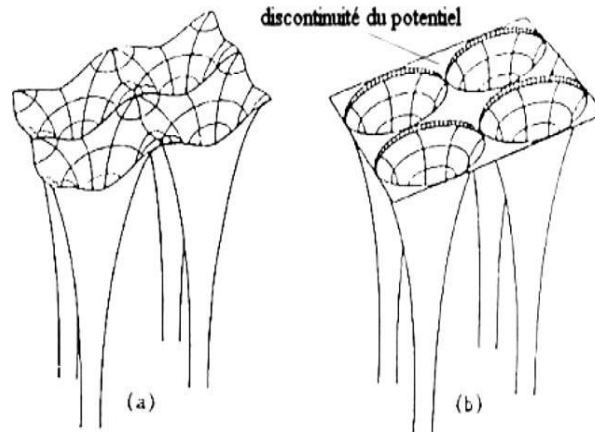
$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{\Omega} \int \frac{\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})} d\vec{r} \right)^{1/2} \quad (2.53)$$

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

### 3.5.2.5. 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 pseudopotentiels. 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 (2.3)). Dans le cas d'un pseudopotentiel, 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 2.3.** 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 pseudopotentiels. 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).

### 3.5.2.5.1. 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 :

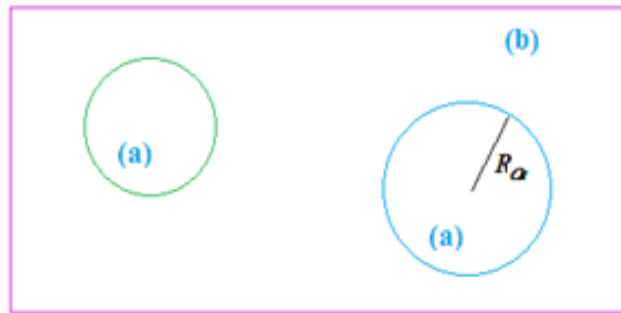
$$f_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.52)$$

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 :

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.53)$$

Slater [24] 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  $R_\alpha$  autour des atomes et une zone interstitielle entre les atomes, et de traiter séparément ces deux régions.



**Figure 2.3.** 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 ( $r < R_\alpha$ ) 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 la région de cœur, sont alors appelées les ondes planes augmentées (APW). Les deux régions sont définies par les fonctions d'onde suivantes :

$$\begin{cases} \Psi_s(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) Y_l^m(\vec{r}) & \text{si } r < R_\alpha \\ \Psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} & \text{si } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.54)$$

$\Omega$  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 :

$$\left[ -\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] \vec{r} U_l(\vec{r}, E_l) = 0 \quad (2.55)$$

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

### 3.5.2.5.2. 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 :

$$\left[ -\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] \vec{r} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l) = \vec{r} U_l(\vec{r}, E_l) \quad (2.56)$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\begin{cases} \Psi_s(\vec{r}) = \sum_{l,m} [A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l)] Y_l^m(\vec{r}) & \text{si } r < R_\alpha \\ \Psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & \text{si } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.57)$$

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 utilisées. 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.Blaha , K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93. (1993), Technische Universität 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, *Phy Rev Lett*, 74(1995) 1387-1390.
- [29] X.G.Wang, et al., *Phys Rev Lett*, 81(1998) 1038-1041.
- [30] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, (2003) 259.

#### 4.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous venons de présenter nos résultats de calcul des propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques pour les alliages full-Heusler  $\text{Co}_2\text{YZ}$  ( $\text{Y}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$  et  $\text{Z}=\text{B}, \text{In}$ ), dont la structure cristalline est bien décrite dans le premier chapitre. Ainsi, nous avons prédit les comportements magnétiques et la structure électronique de ces alliages au niveau de la surface (001) avec la terminaison  $\text{Y-Z}$ . D'après des études antérieures sur les alliages étudiés dans ce travail, nous trouvons que les atomes  $\text{Y}$  préfèrent d'occuper les sites 4b (1/2, 1/2, 1/2) et les atomes  $\text{Z}$  occupent les sites 4a (0, 0, 0), alors ces composés se cristallisent dans un prototype  $B_2$ .

#### 4.2. Détail de calcul

Les calculs sont accomplis par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k [1]. Nous avons opté comme des potentiels d'échange et de corrélation les approximations suivantes : l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2], LSDA+U [3] et le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) [4,5]. Dans la méthode FP-LAPW l'espace est divisé en sphères Muffin-Tin qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques avec un rayon de coupure  $l_{max} = 10$  autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle. Après une étude de convergence sur les paramètres d'entrée qui gouvernent la fiabilité des résultats de calcul, ses paramètres sont : Le produit entre le plus petit rayon  $R_{MT}$  des sphères MT et  $K_{max}$  est le maximum du vecteur d'onde ( $R_{MT} \times K_{max}$ ), ce produit détermine le nombre d'ondes planes dans la région interstitielle. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux  $k$  utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. 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  $\frac{\Delta E}{E}$  (dans ce travail  $\frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-7}$ ). Le choix des valeurs des rayons des sphères Muffin-Tin  $R_{MT}$  est effectué de telle façon que la région interstitielle soit la plus petite possible, en vue d'assurer la rapidité de convergence. Alors, les ondes planes sont limitées à  $R_{MT} \times K_{max} = 8$ . Pour l'intégration on a utilisé une maille de (12×12×12) points-k dans la première zone de Brillouin. Pour les valeurs de l'interaction de Coulomb  $U$  utilisées pour les différents éléments dans l'approximation LSDA+U, nous nous sommes basés sur les valeurs données par Kandpal

[6] qui sont : 1,36 eV pour les atomes *Ti*, 1,34 eV pour les atomes *V*, 1,69 eV pour les atomes *Mn*, 1,80 eV pour les atomes *Fe* et 1,92 eV pour les atomes *Co* (pour simplifier les calculs nous avons choisi  $J = 0$ ). Pour le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ), le code Wien2k définit par défaut les deux paramètres  $\alpha = -0,012$  et  $\beta = 1,023 \text{ Bohr}^{-1/2}$ , qui déterminent le paramètre  $c$  défini dans l'équation (2.53).

Dans cette étude, les états :

$Ti(4s^23d^2)$ ,  $V(4s^23d^3)$ ,  $Mn(4s^23d^5)$ ,  $Fe(4s^23d^6)$ ,  $Co(4s^23d^7)$ ,  $B(2s^22p^1)$  et  $In(5s^25p^1)$  sont traités comme des électrons de valence.

### 4.3. Etude des propriétés structurales

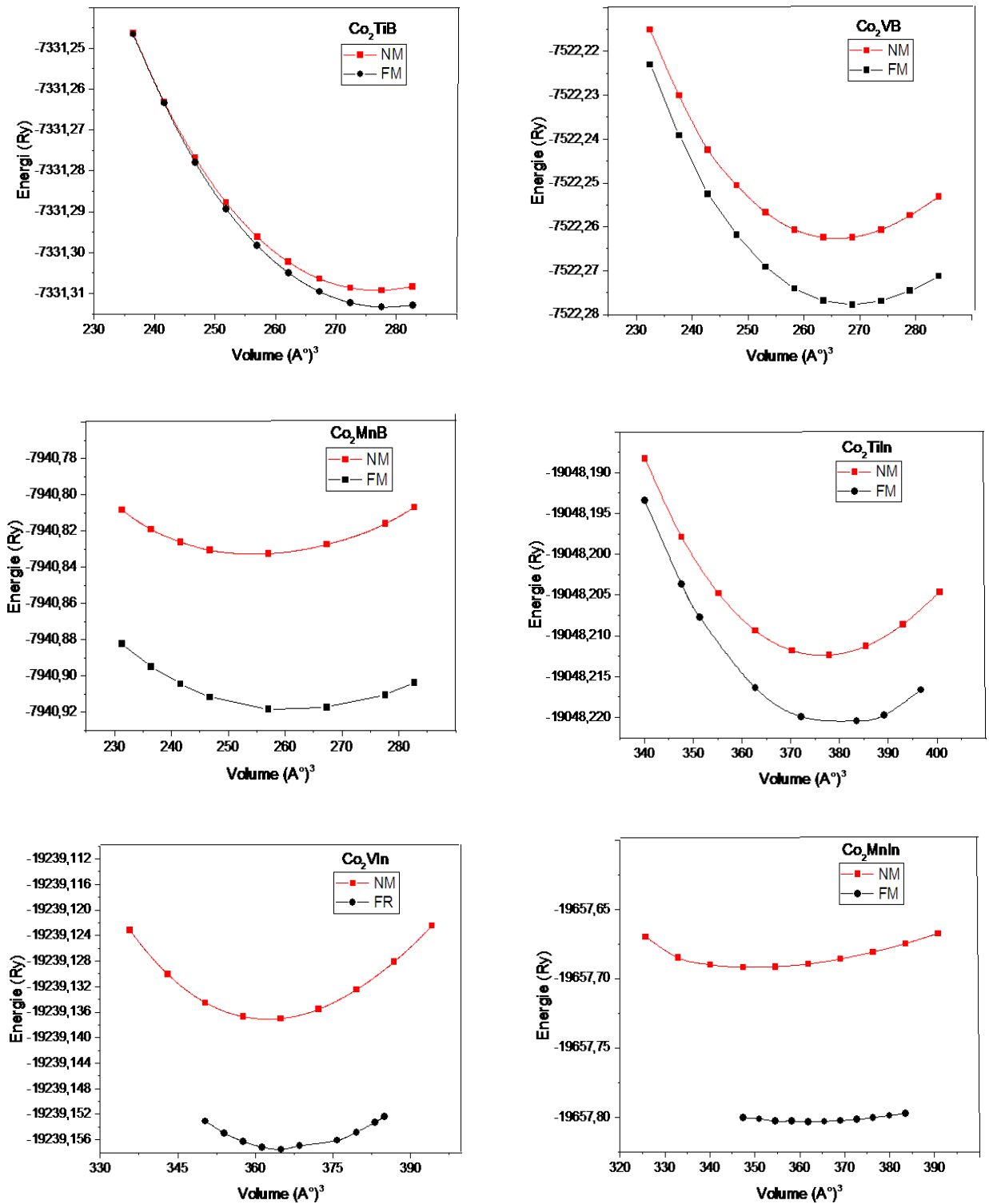
Avant d'engager l'optimisation géométrique, les énergies totales ont été précieusement vérifiées pour la convergence en ce qui concerne le maillage des points- $k$  et le maximum du vecteur d'onde. Les valeurs de ces paramètres choisis assurent la convergence vers 1 meV pour les alliages étudiés.

Une structure optimisée correspond à une énergie minimale, avec des atomes relaxés c.-à-d. pour atteindre cette structure, on doit calculer la variation de l'énergie en fonction du volume de la maille. Nous avons effectué une optimisation structurale sur les alliages  $Co_2YZ$  ( $Y=Ti, V, Mn$  et  $Z= B, In$ ) pour deux états à la fois, l'état non-magnétique (NM) et l'état ferrimagnétique (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 [7] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \frac{V_0^{B'}}{V} - 1 \right] \quad (3.1)$$

où  $V_0, E_0$  sont respectivement le volume et l'énergie d'équilibre.  $B = V_0 \left. \frac{d^2E}{dV^2} \right|_{V=V_0}$  est le module de compression à l'équilibre et  $B'$  est son dérivé par rapport à la pression.

La figure (3.1) présente les énergies totales pour les deux ordres ferrimagnétiques et non-magnétiques en fonction du volume obtenues par l'approximation GGA pour les alliages  $Co_2YZ$  ( $Y=Ti, V, Mn$  et  $Z= B, In$ ). Il est apparu que, pour tous les composés étudiés, l'état FM exhibe une énergie plus basse que l'état NM. Alors, les alliages étudiés sont plus stables dans l'ordre ferromagnétique.



*Figure 3.1. Représentation de l'énergie totale en fonction de volume pour les états ferrimagnétiques (FM) et les états non-magnétique (NM) pour les alliages  $Co_2YZ$  ( $Y=Ti, V, Mn$  et  $Z= B, In$ ).*

Les valeurs des paramètres de maille optimisés des états FM sont regroupées dans le tableau (3.1). D'après ces résultats, nous constatons qu'ils sont en bon accord avec les données

disponibles pour les composés étudiés. En outre, les valeurs trouvées des paramètres de maille augmentent avec l'accroissement du rayon atomique de l'élément Z, ce qui est conforme avec les résultats obtenus par [8,9].

*Tableau 3.1. Les valeurs des paramètres de maille  $a$  en angström (Å) dans l'état ferrimagnétique, pour les différents potentiels d'échange et corrélation adoptés.*

Composé	Paramètre de maille $a$ (Å)			
	Autre travail	Notre travail		
	$a_{precedent}$	GGA	LSDA+U	mBJ-LDA
<b>Co<sub>2</sub>TiB</b>	5,392[10]	5,489	5,350	5,343
<b>Co<sub>2</sub>VB</b>	5,377[10]	5,421	5,341	5,349
<b>Co<sub>2</sub>MnB</b>	5,408[10]	5,430	5,344	5,325
<b>Co<sub>2</sub>TiIn</b>	6,073[12]	6,080	5,944	5,997
<b>Co<sub>2</sub>VIn</b>	6,003[12]	6,009	5,874	5,927
<b>Co<sub>2</sub>MnIn</b>	5.986[11], 5,990[12]	5,983	5,844	5,837

#### 4.4. Moment magnétique

Le moment magnétique est d'une importance centrale dans la spintronique. Comme il est mentionné dans le chapitre 1, que dans le cas des alliages de type Heusler qui présentent la demi-métallicité, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater-Pauling [13,14] (la relation (1.17) pour les alliages half-Heusler et (1.18) pour les composés full-Heusler). Après que nous avons calculé les paramètres de maille optimisés, nous avons utilisé ces valeurs pour déterminer les autres propriétés. Le tableau (3.2) regroupe les valeurs obtenues pour les moments magnétiques totaux et ainsi les moments magnétiques locaux (la contribution des éléments au moment magnétique total) des composés étudiés.

Tableau 3.2. Les moments magnétiques totaux et locaux obtenus par les différentes fonctionnelles en ( $\mu_B$ ).

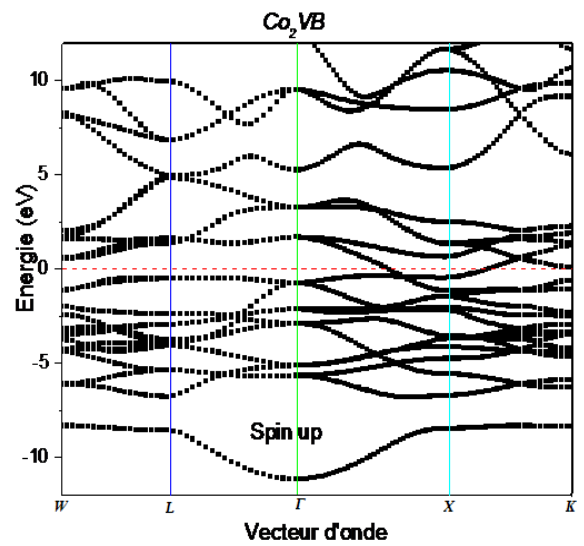
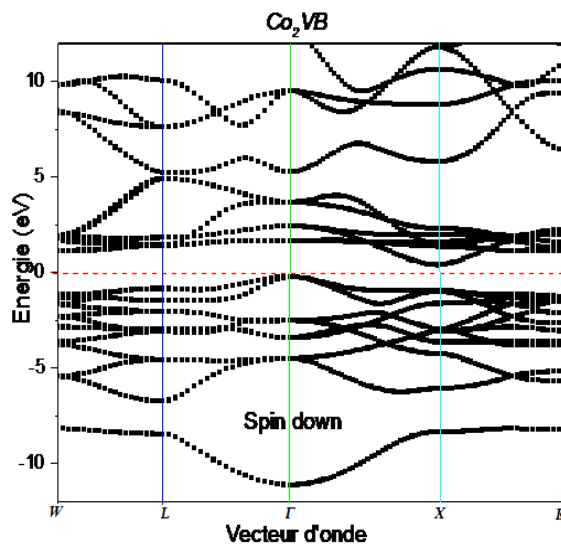
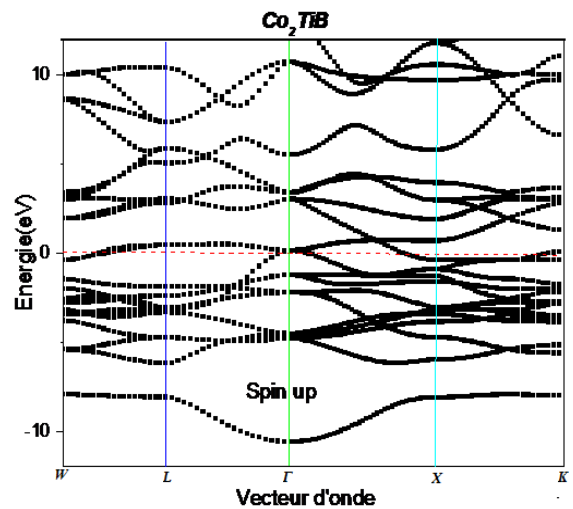
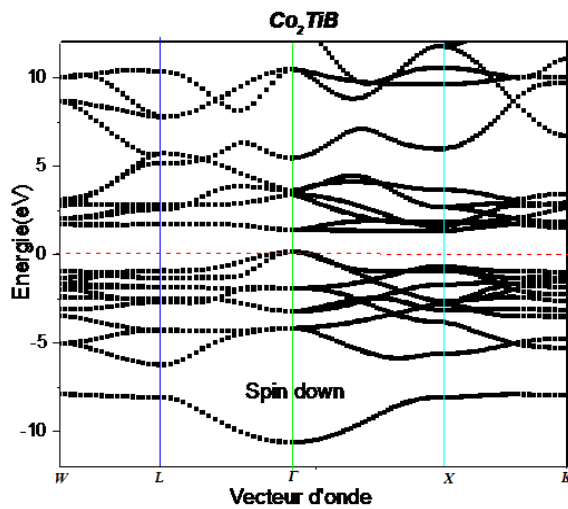
Composé	$N_v$	Fonctionnelle	Moment magnétique ( $\mu_B$ )				
			Autre travail	Notre travail			
			$M_{T\text{-precedent}}$	$M_{Co}$	$M_Y$	$M_Z$	$M_T$
<b>Co<sub>2</sub>TiB</b>	25	LSDA+U	-	0,767	-0,292	-0,008	1,011
		GGA	-	0,567	-0,092	0,017	0,993
		mBJ-LDA	-	0,626	-0,130	0,014	0,999
<b>Co<sub>2</sub>VB</b>	26	LSDA+U	-	1,165	-0,191	0,014	2,002
		GGA	-	0,924	0,144	0,023	1,990
		mBJ-LDA	-	0,992	0,104	0,027	2,000
<b>Co<sub>2</sub>MnB</b>	28	LSDA+U	-	0,840	2,304	-0,025	4,000
		GGA	-	0,841	2,389	-0,032	4,026
		mBJ-LDA	-	0,922	2,402	-0,056	4,020
<b>Co<sub>2</sub>TiIn</b>	25	LSDA+U	-	0,570	-0,087	-0,006	0,994
		GGA	1,04[12]	0,700	-0,191	-0,015	1,036
		mBJ-LDA	-	0,884	-0,350	-0,037	1,030
<b>Co<sub>2</sub>VIn</b>	26	LSDA+U	-	0,892	0,250	-0,013	2,000
		GGA	2,03[12]	0,992	0,128	-0,019	1,993
		mBJ-LDA	-	1,148	-0,170	-0,032	1,999
<b>Co<sub>2</sub>MnIn</b>	28	LSDA+U	-	0,765	2,795	-0,050	4,252
		GGA	4,46[11], 4,54[12]	0,812	2,954	-0,062	4,409
		mBJ-LDA	-	1,207	3,099	-0,107	5,035

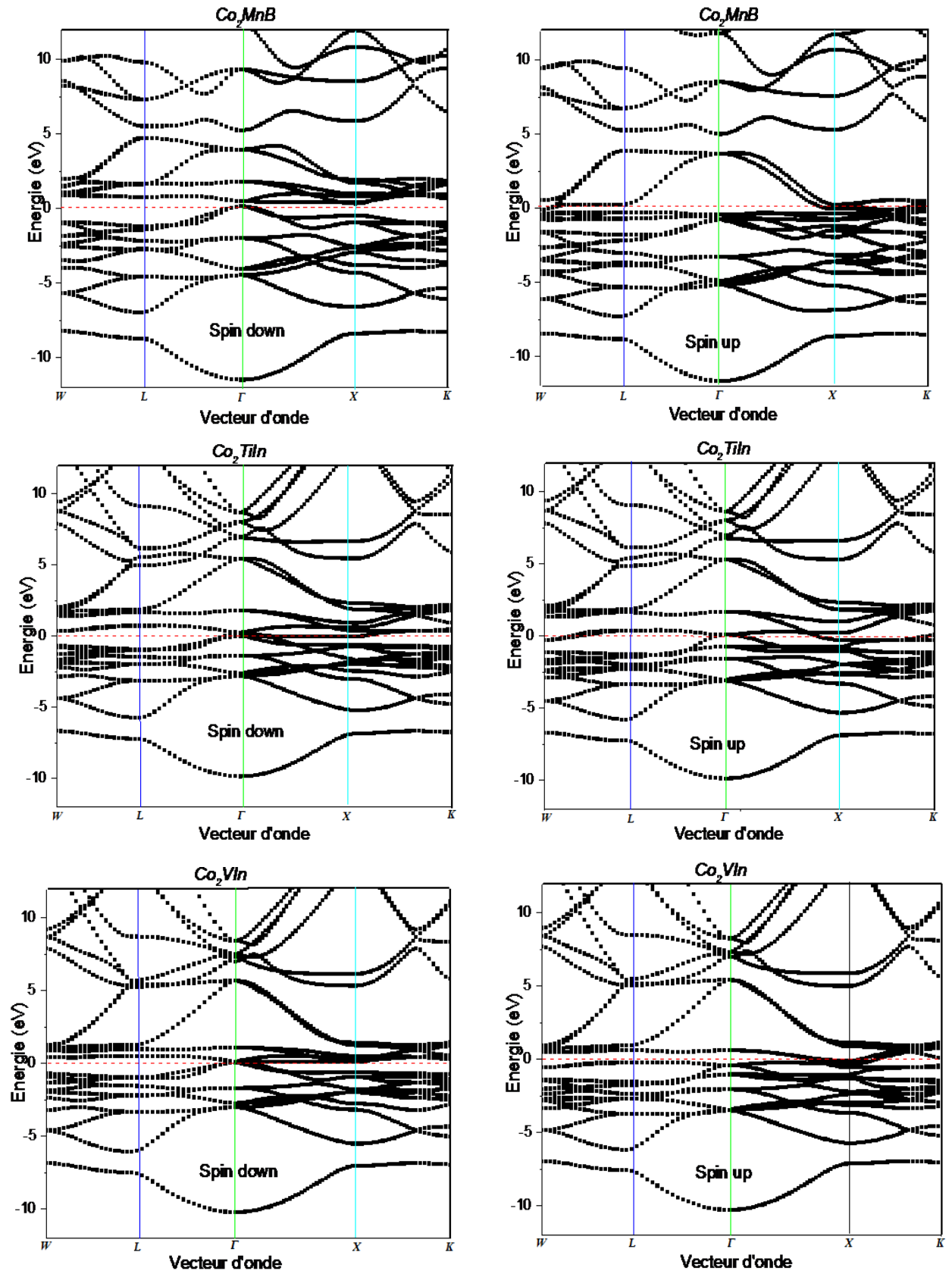
Les valeurs des moments magnétiques des composés étalés dans le tableau (3.2) présentent un comportement linéaire avec le nombre d'électrons de valence et suit la règle Slater-Pauling. Cependant, le composé Co<sub>2</sub>MnIn montre une déviation par rapport à cette tendance et les atomes *Mn* présentent une large polarisation de spin par rapport les autres atomes. Dans tous les composés étudiés, les atomes *B* et *In* portent un moment magnétique local négligeable et dans la plupart des cas, il est aligné antiparallèle aux moments des atomes *Co*. les petits moments trouvés sur les sites de *Z* sont principalement dues à une polarisation de ces atomes par les atomes environnants sur les sites *X* et *Y*, magnétiquement actifs.

#### 4.5. Structure électronique et polarisation de spin

La figure (3.2), représente les structures de bandes électroniques des spins majoritaires et des spins minoritaires, des alliages Co<sub>2</sub>YZ (Y=Ti, V, Mn et Z= B, In) suivant les directions de

haute symétrie de la première zone de Brillouin, calculées par la LSDA+U. Nos résultats obtenus illustrent que les structures de la bande des spins majoritaires pour tous alliages étudiés ont un comportement métallique. La structure de bande du  $\text{Co}_2\text{VB}$  montre un gap d'énergie indirecte dans la structure de bande des spins minoritaires le long de la direction  $\Gamma$ -X avec une énergie de 0,58 (eV) et le niveau de Fermi se trouve au milieu du gap, ce qui indique typiquement, le comportement demi-métallique de ce composé.





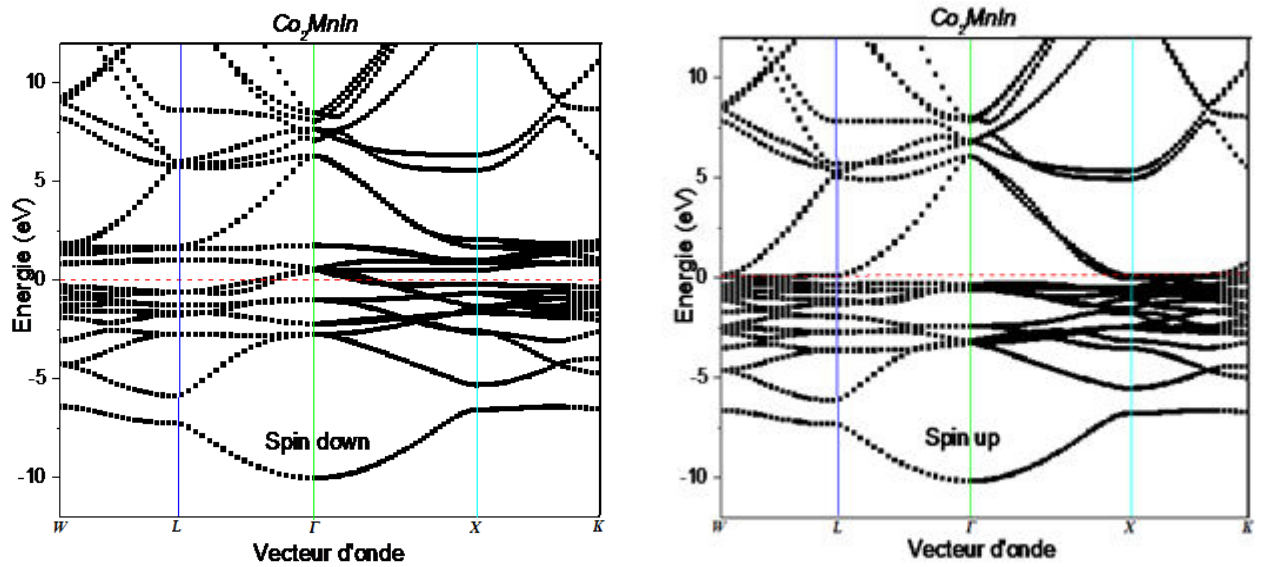
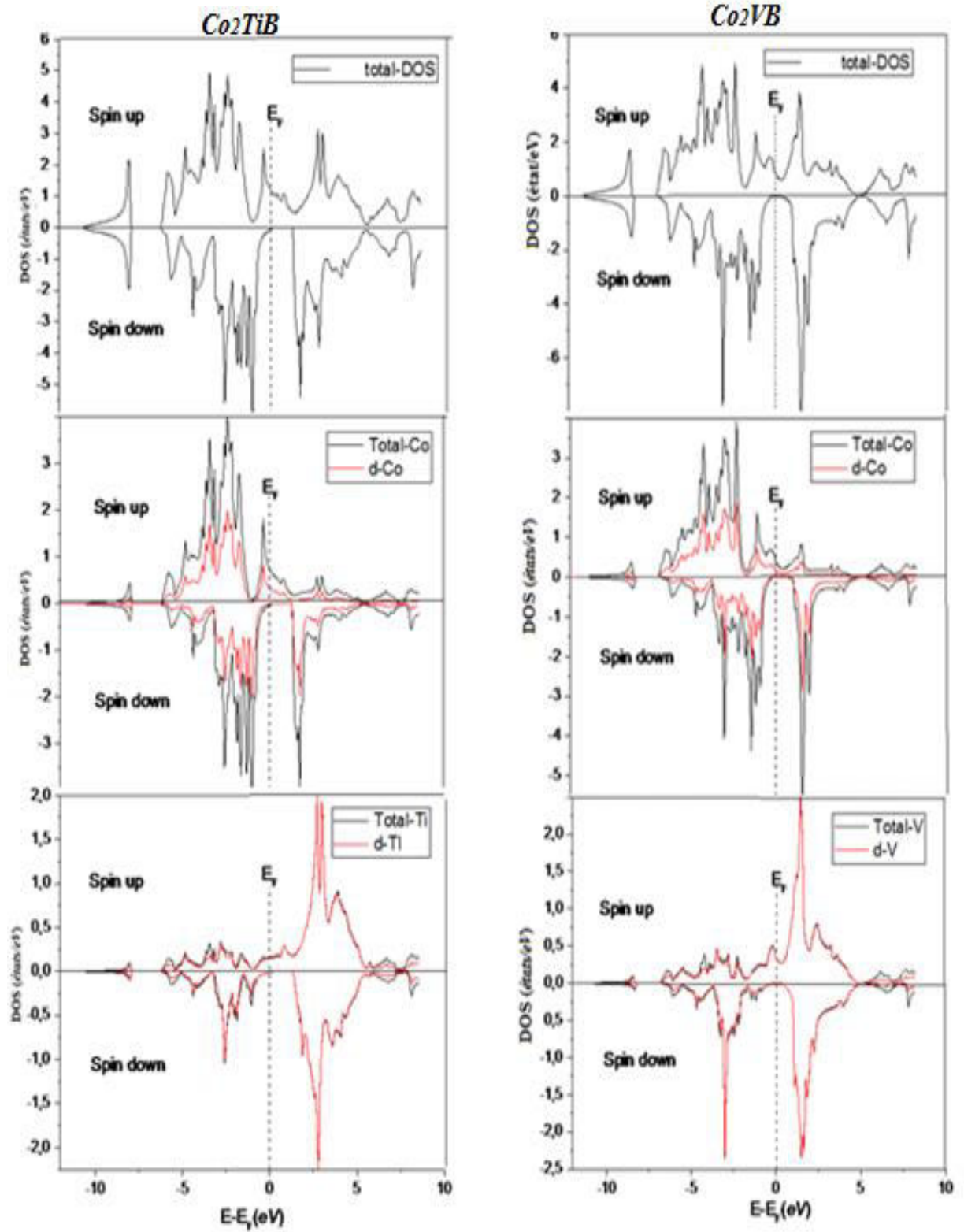
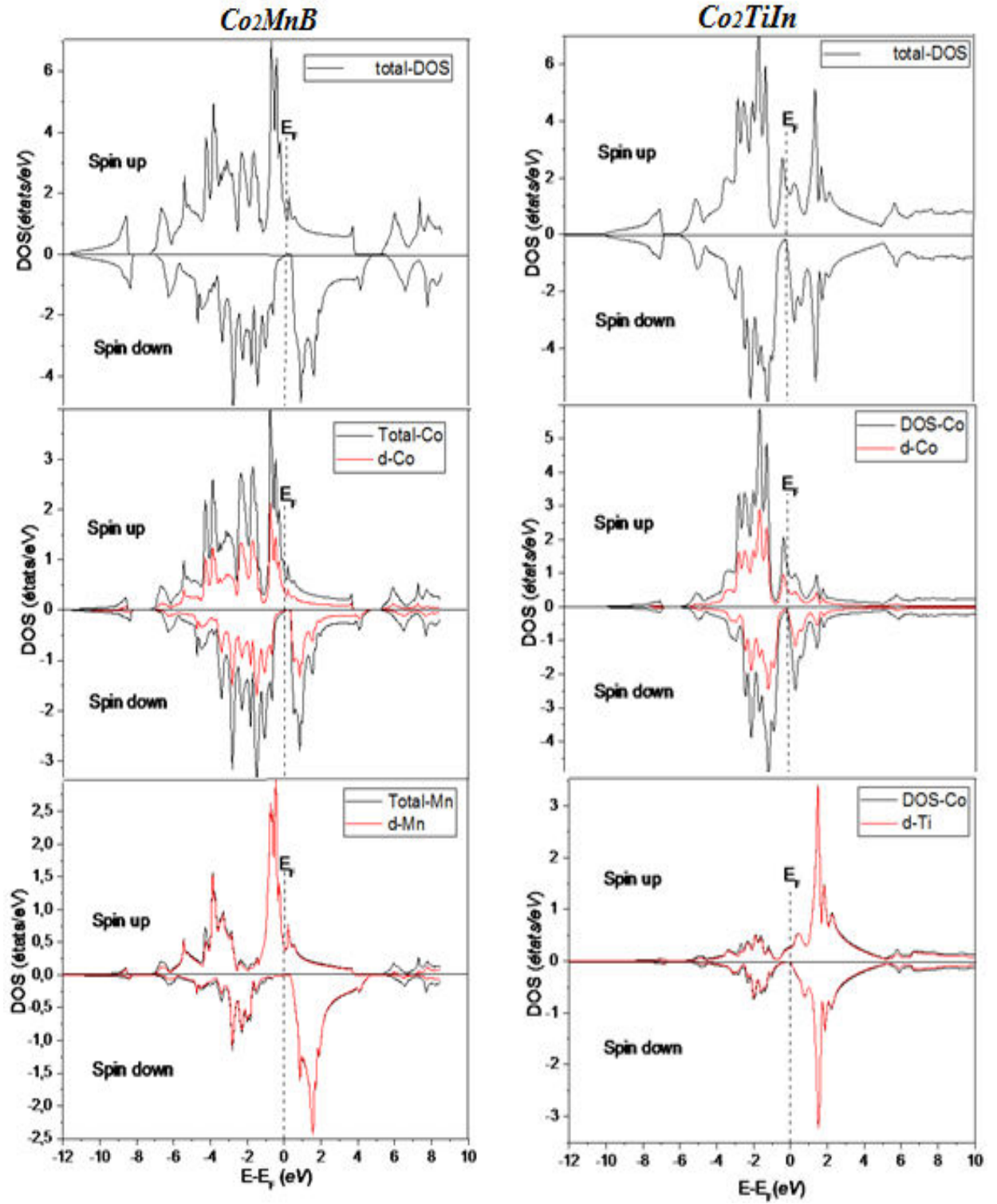


Figure 3.2. Les structures de bandes électroniques des spins up et des spins down, des alliages  $Co_2YZ$  ( $Y=Ti, V, Mn$  et  $Z= B, In$ ).

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. Il est facile de voir que la conservation du nombre des électrons de valence ne conserve pas la demi-métallicité, et l'élément  $Z$  ne contribue pas directement dans l'émergence du gap. La représentation des densités d'états totales (TDOS) et partiels (PDOS) des alliages étudiés indique que, la région d'énergie entre  $-6 eV$  et  $10 eV$ , est occupée principalement par les électrons des états  $d-Co$  et  $d-Y$ . Nous notons également, que les états  $ns$  et  $np$  ne coopèrent pas d'une façon significative dans les diagrammes des densités des états. Dans tous les cas où le gap d'énergie ne semble pas, nous constatons l'émergence des valeurs de la densité des états des atomes  $Co$  au niveau  $E_F$ , et plus précisément les états  $d-Co$ . D'après, les représentations des PDOS des atomes  $Y$ , nous remarquons que les états  $d$  sont des états massivement dominants. La formation du gap dans les composés full-Heusler qui exhibent la demi-métallicité a été discutée par Galanakis [15], l'apparition de l'écart énergétique est due à la forte hybridation entre les états  $3d$  des atomes  $Co-Co$  et l'hybridation avec les états  $3d$  des atomes  $Y$ , ce qui est conciliable avec notre résultats.





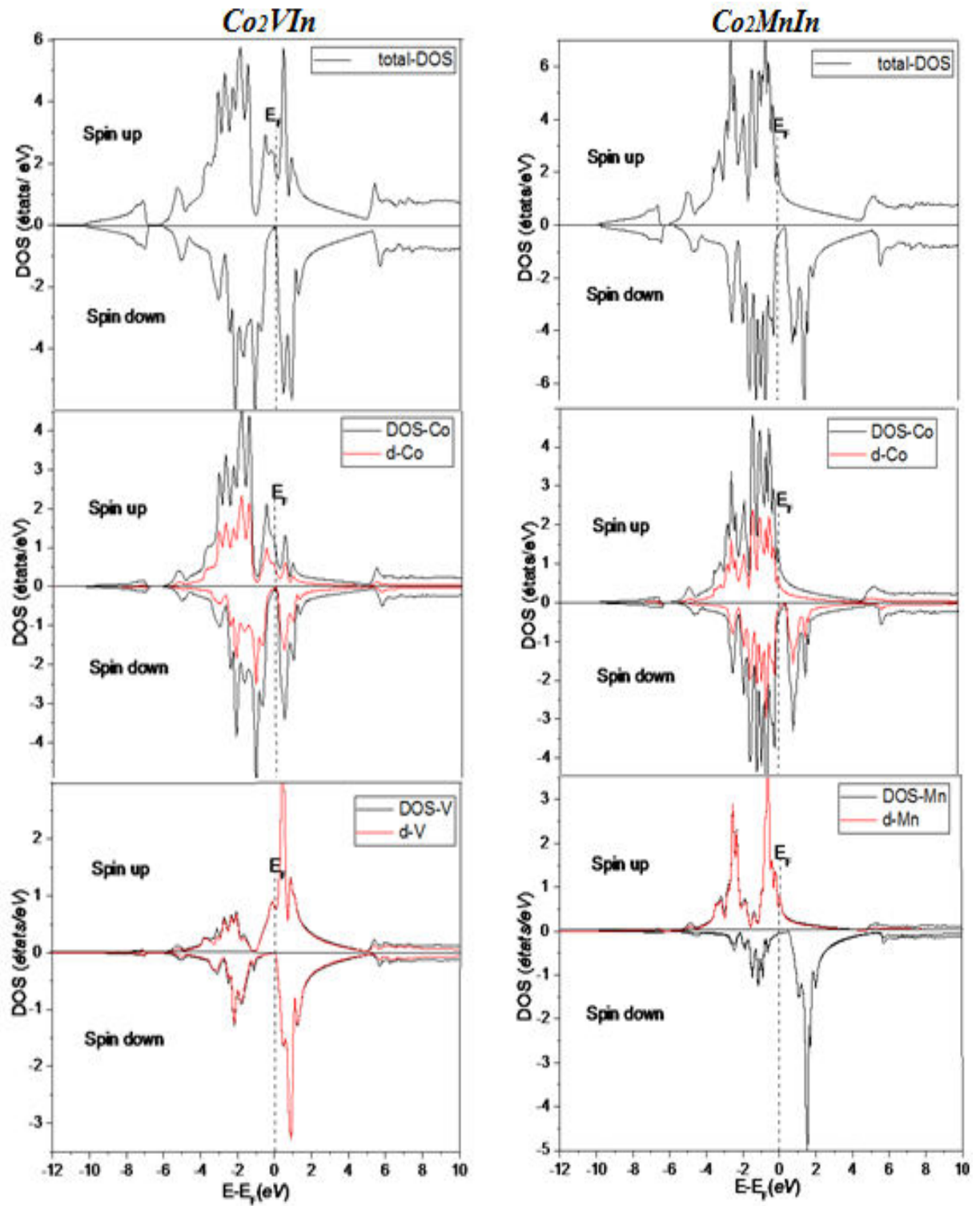


Figure 3.3. Densités d'états totales et partielles des alliages  $Co_2YZ$  ( $Y=Ti, V, Mn$  et  $Z= B, In$ ).

La figures (3.4) représente un exemple sur les résultats des calculs de la structure électronique obtenus par mBJ-LDA, elle inclue une comparaison entre les résultats de TDOS obtenus par la mBJ-LDA et LSDA+U, pour les matériaux  $Co_2TiIn$  et  $Co_2VIn$ . Meinert [16] a

rapporté que, tous les matériaux qui présentent la demi-métallicité lorsqu'on les étudie par la GGA, sont aussi des demi-métaux via la mBJ-LDA, avec un accroissement à l'énergie de gap. La mBJ-LDA confirme la demi-métallicité du  $\text{Co}_2\text{VB}$  et prédit les composés  $\text{Co}_2\text{TiB}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiIn}$  et  $\text{Co}_2\text{VIn}$  d'être des demi-métaux avec des gaps indirects le long de la direction  $\Gamma$ -X, d'une énergie de  $0,56 \text{ eV}$ ,  $0,4 \text{ eV}$  et  $0,68 \text{ eV}$ , respectivement et une polarisation de spin au niveau de Fermi complète ( $P=100\%$ ). Nous observons que, cette approximation a une influence non seulement sur la valeur d'énergie de gap, mais elle peut établir ce dernier.

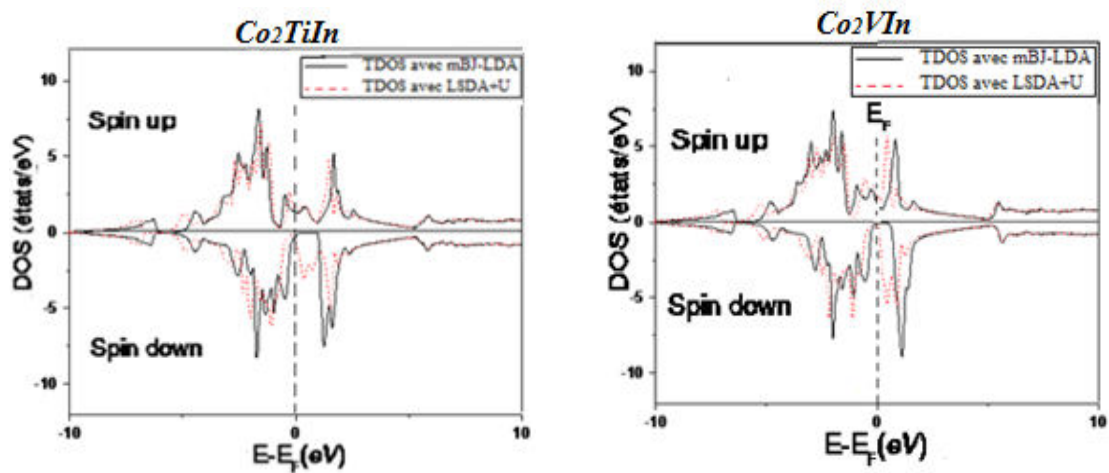


Figure 3.4. TDOS obtenue par mBJ-LDA et LSDA+U des alliages  $\text{Co}_2\text{TiIn}$  et  $\text{Co}_2\text{VIn}$ .

Pour les alliages  $\text{Co}_2\text{TiB}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnB}$  et  $\text{Co}_2\text{MnIn}$  ont des valeurs de DOS au niveau de Fermi dans la bande de spin down ce qui conduit à une polarisation de spin non parfaite.

Tableau 3.3. Les valeurs de la polarisation de spin obtenues par LSDA+U et mBJ-LDA.

Composé	Polarisation de spin (%)	
	LSDA+U	mBJ-LDA
$\text{Co}_2\text{TiB}$	84	100
$\text{Co}_2\text{VB}$	100	100
$\text{Co}_2\text{MnB}$	91	77
$\text{Co}_2\text{TiIn}$	50	100
$\text{Co}_2\text{VIn}$	89	100
$\text{Co}_2\text{MnIn}$	60	45

#### 4.6. Propriétés élastiques

La connaissance des propriétés élastiques du matériau permet de déterminer ces comportements mécaniques en toutes circonstances. Lors la mise en juxtaposition, les matériaux appliquent des contraintes l'un sur l'autre. La compréhension des caractéristiques mécaniques des matériaux est indispensable pour leur intégration et agréer d'assurer une fabrication sans dommage et un bon fonctionnement du dispositif. Les alliages métalliques caractérisés par une hétérogénéité, car ils sont constitués de grains monocristallins ayant chacun une orientation cristalline distincte. Les monocristaux exposent en général un comportement élastique anisotrope. La dissemblance d'orientation de grain à grain implique alors que chaque grain répond de manière différente à la contrainte appliquée.

##### 4.6.1. Propriétés élastiques en état monocristallin

Dans ce travail, j'ai calculé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode développée par Thomas Charpin [1], implémentée dans le code WIEN2k. Le calcul des constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) exige la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Les propriétés mécaniques du matériau, dans le domaine élastique, sont entièrement décrites par le tenseur des constantes élastiques. Les matériaux à structure cristalline cubique ont trois composantes indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , ce qui requiert un ensemble de trois tenseurs pour les calculer. La première équation invite le calcul du module de compressibilité  $B$ , qui est relié aux  $C_{ij}$  par l'expression suivante :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (3.2)$$

Pour obtenir  $C_{11}$ - $C_{12}$ , On déforme la maille élémentaire avec tenseur de contraintes tétraogales à volume conservé :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

où  $\delta$  est la contrainte appliquée. L'énergie totale en fonction de cette contrainte s'écrit comme suit :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) - 3V_0(C_{11} - C_{12})\delta^2 + 0(\delta^4) \quad (3.4)$$

Finalement, on utilise un tenseur de contraintes rhomboédriques à volume conservé pour calculer  $C_{44}$  donné par l'expression suivante :

$$\varepsilon = \frac{\delta}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Ceci change l'énergie totale à :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) - \frac{1}{6} V_0 (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \delta^2 + 0(\delta^3) \quad (3.6)$$

#### 4.6.1.1. Constantes élastiques

Les valeurs des constantes élastiques obtenues par l'approximation LSDA + U sont répertoriés dans le tableau (3.4). Nous avons également calculé le module de cisaillement  $C'$ , qui caractérise la déformation du matériau sous l'effet d'une contrainte de cisaillement, nous avons utilisé l'équation :

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (3.7)$$

**Tableau 3.4.** Les constantes élastiques (GPa), le module de cisaillement (GPa) et le facteur d'anisotropie A.

Composé	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C'$	A
<b>Co<sub>2</sub>TiB</b>	294,46	165,20	131,08	64,63	2,02
<b>Co<sub>2</sub>VB</b>	333,53	225,60	130,43	53,96	2,41
<b>Co<sub>2</sub>MnB</b>	387,49	264,49	97,64	61,5	1,58
<b>Co<sub>2</sub>TiIn</b>	287,77	159,72	102,21	64,02	1,59
<b>Co<sub>2</sub>VIn</b>	279,01	190,85	109,85	44,07	2,49
<b>Co<sub>2</sub>MnIn</b>	270,32	183,13	121,84	43,59	2,79

Il convient de noter que nos constantes élastiques calculées satisfont les critères de stabilité mécanique [17] :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{12} < B < C_{11} \quad (3.8)$$

Ce qui indique clairement la stabilité de ces composés. Un autre paramètre important est le facteur d'anisotropie élastique  $A$ , qui donne une mesure de l'anisotropie de propagation de la vitesse d'onde dans un cristal, il est défini par [18] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} = \frac{C_{44}}{C'} \quad (3.9)$$

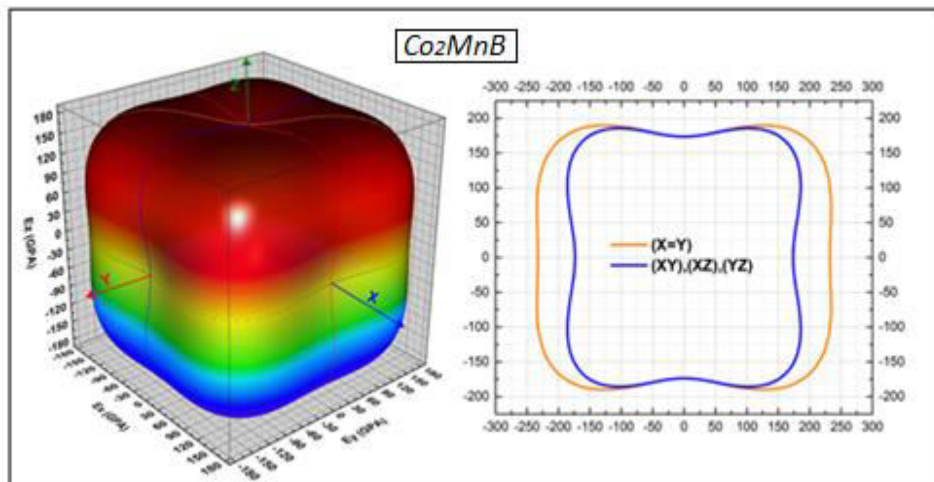
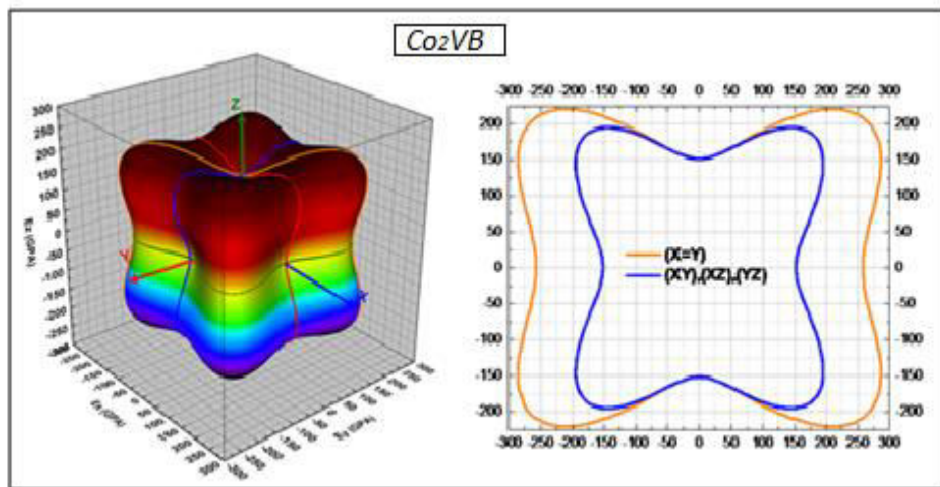
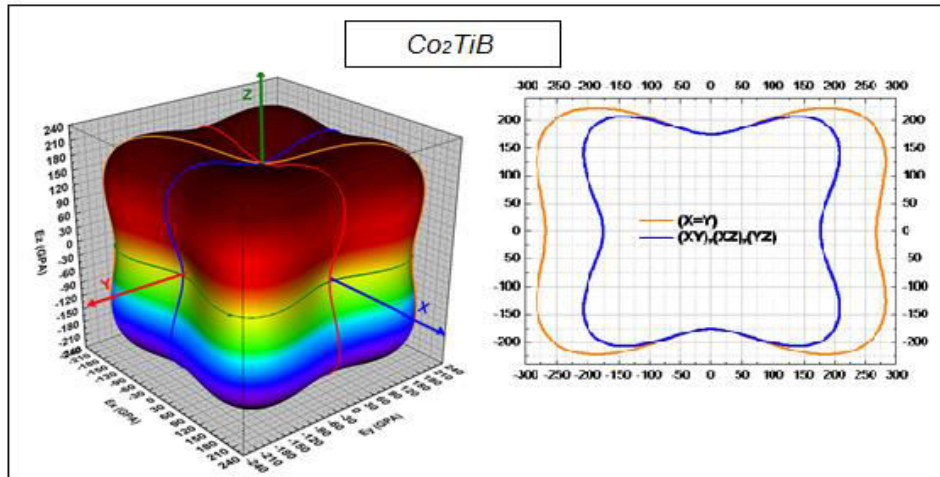
La valeur  $A \neq 1$ , indique une anisotropie élastique, Si  $A < 1$ , le cristal est le plus rigide suivant les directions  $\langle 100 \rangle$ , tandis que pour  $A > 1$ , le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$  [19].

#### 4.6.1.2. L'anisotropie du module de Young

Ensuite, nous calculons la matrice des compliances élastiques  $S_{ij}$  qui est l'inverse de la matrice élastique  $C_{ij}$  ( $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$ ). À partir de cette matrice, nous pouvons calculer les modules élastiques. Nous nous sommes intéressés au module de Young  $E$  qui représente la déformation du matériau suivant la direction d'application d'une contrainte mécanique uniaxiale. Ainsi, plus la valeur du module de Young est grande et plus il est difficile de déformer le matériau dans cette direction. La figure (3.5) présente la dépendance dans les trois directions de l'espace du module de Young des alliages étudiés. Dès la première observation, on note une déviation par rapport à la forme sphérique, ce qui signifie la forte anisotropie élastique. Le comportement mécanique de ces matériaux est alors différent en fonction des directions d'application de la contrainte mécanique. L'expression de la surface dans la représentation 3D du module de Young, pour les systèmes cubiques est donnée par [19] :

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (3.10)$$

$l_i$  représente les cosinus directeurs. Si la valeur de  $(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})$  est positive, le module de Young est maximal dans la direction  $\langle 111 \rangle$  et minimal dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Ce qui confirme que  $\langle 111 \rangle$  sont les directions les plus rigides.



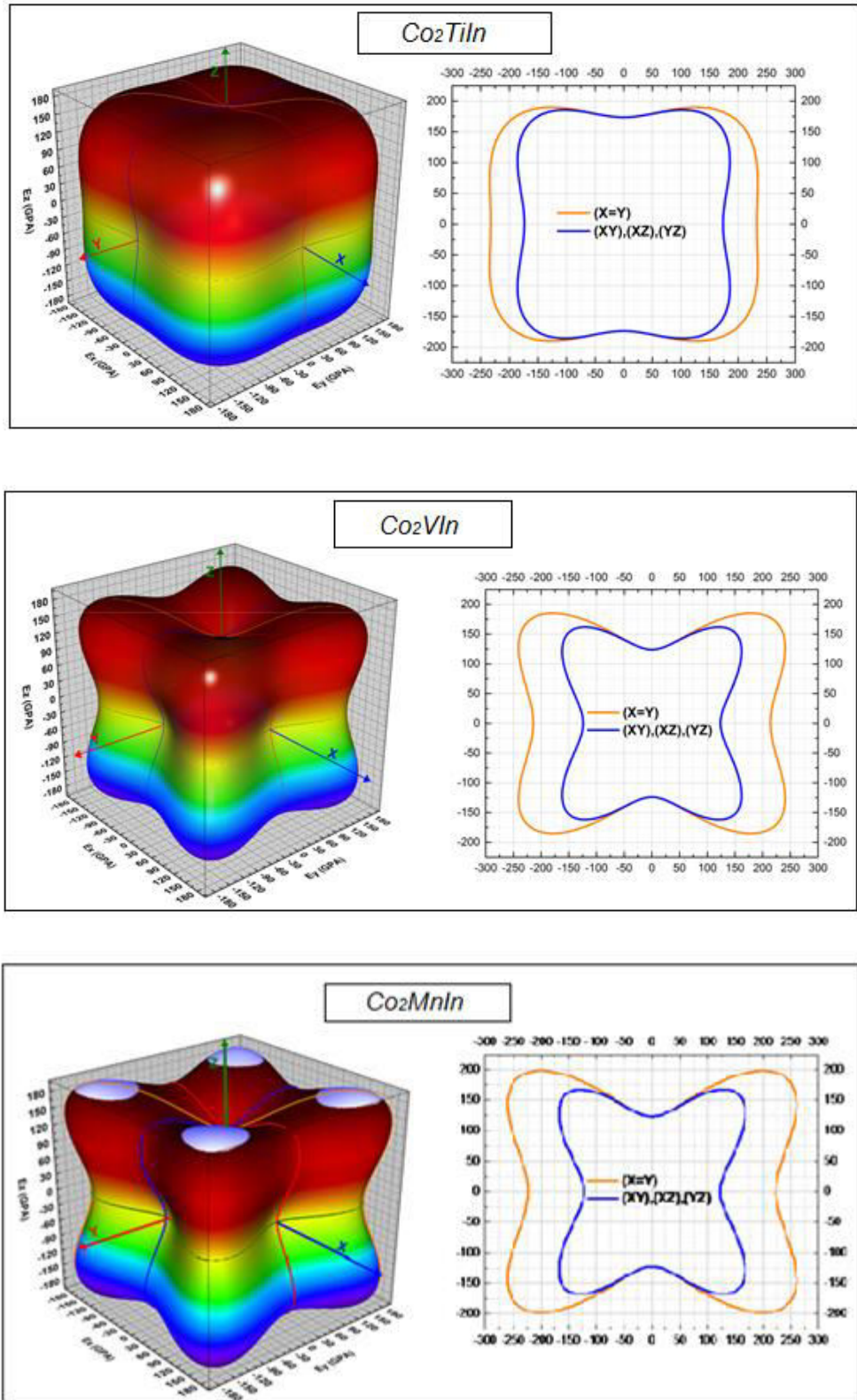


Figure 3.5. Représentation 3D du module de Young ( $E$ ) et sa projection sur les plans  $(x=y)$ ,  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$ .

- *Remarque* : le module de compressibilité dans les systèmes à une symétrie cubique est isotrope ( $B = S_{11} + 2S_{12}$ ).

#### 4.6.1.3. Vitesses d'ondes élastiques

Le calcul des constantes élastiques, nous permettra d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques suivant les directions principales [100], [110] et [111] de la maille cristalline. Ces vitesses sont obtenues via la résolution de l'équation de Christoffel [20] :

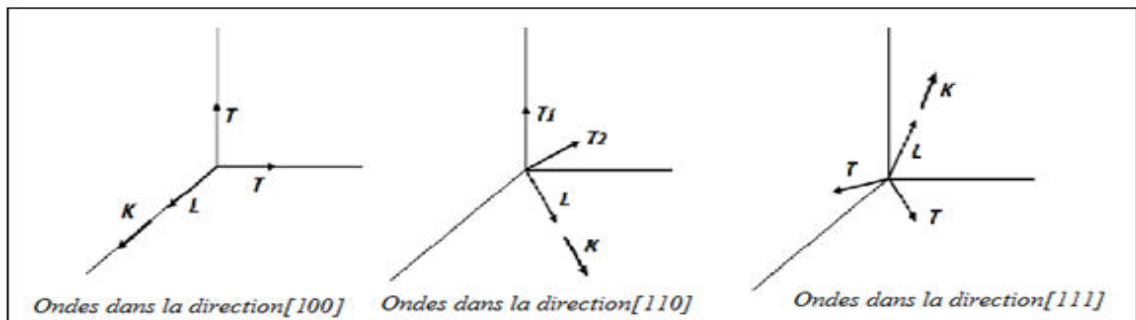
$$(C_{ijkl}n_jn_k - \rho v^2 \delta_{il})u_l = 0 \quad (3.11)$$

$C_{ijkl}$  est le tenseur des constantes élastiques généralisé,  $\rho$  est la densité massique du matériaux et  $n$  est la direction de propagation des ondes,  $u_l$  est la polarisation de l'onde et  $v$  est la vitesse de propagation des ondes élastiques. Cette équation a deux types de solutions : une vitesse longitudinale avec la polarisation parallèle à la direction de propagation ( $v_l$ ) et deux vitesses transversales ( $v_{t_1}$  et  $v_{t_2}$ ) ayant une polarisation perpendiculaire à  $n$ . Pour les systèmes cubiques, les vitesses d'ondes propageant suivant les directions principales [100], [110] et [111] sont données par les relations suivantes :

$$v_l^{100} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} ; v_{t_1}^{100} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (3.12)$$

$$v_l^{110} = \sqrt{\frac{C_{11}+C_{12}+2C_{44}}{2\rho}} ; v_{t_1}^{110} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} ; v_{t_2}^{110} = \sqrt{\frac{C_{11}-C_{12}}{2\rho}} \quad (3.13)$$

$$v_l^{111} = \sqrt{\frac{C_{11}+2C_{12}+4C_{44}}{3\rho}} ; v_{t_1}^{111} = \sqrt{\frac{C_{11}-C_{12}+C_{44}}{3\rho}} \quad (3.14)$$



**Figure 3.6.** Vitesses d'ondes élastiques suivant les directions [100], [110] et [111] pour les systèmes cubiques.

Les valeurs calculées des vitesses d'ondes élastiques pour les alliages étudiés sont regroupées dans le tableau (3.5). Il est apparent que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [111] comparé aux directions [110] et [100], confirmant que [111] est la direction la plus rigide.

**Tableau 3.5.** La densité massique  $\rho$  ( $\text{g/cm}^3$ ), les vitesses d'ondes élastiques ( $\text{m/s}$ ).

Composé	$\rho$	$v_l^{100}$	$v_t^{100}$	$v_l^{110}$	$v_t^{110}$	$v_t^{110}$	$v_l^{111}$	$v_t^{111}$
<b>Co<sub>2</sub>TiB</b>	6,410	6187	4128	6850	4128	2899	7057	3359
<b>Co<sub>2</sub>VB</b>	6,537	6543	4091	7254	4091	2632	7476	3193
<b>Co<sub>2</sub>MnB</b>	6,880	6804	3418	7116	3418	2713	7214	2965
<b>Co<sub>2</sub>TiIn</b>	6,631	6587	3926	7011	3926	3107	7146	3402
<b>Co<sub>2</sub>VIn</b>	6,946	6329	3976	7045	3976	2519	7266	3082
<b>Co<sub>2</sub>MnIn</b>	7,740	5907	3966	6708	3966	2372	6955	2999

#### 4.6.2. Propriétés élastiques en état polycristallin (élasticité isotrope)

D'autre part, les constantes élastiques sont liées aux paramètres macroscopiques. Le comportement élastique dans la phase polycristalline peut être décrit par un module de compressibilité  $B$ , un module de cisaillement  $G_H$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$ . Ces deux derniers sont exprimés en fonction de  $B$  et  $G_H$  par les relations :

$$E = \frac{9BG_H}{3B+G_H} \quad (3.15)$$

$$\sigma = \frac{3B-2G_H}{2(3B+G_H)} \quad (3.16)$$

Le module de compressibilité  $B$ , mesure la résistance à la modification du volume dans les solides. Pour un système cubique, il est défini par l'équation suivante :

$$B = \frac{c_{11}+2c_{12}}{3}, \quad (3.17)$$

Et le module de cisaillement  $G_H$  est défini dans l'approximation de Voigt-Reuss- Hill [21-23] par :

$$G_V = \frac{c_{11}-c_{12}+3c_{44}}{5} ; \quad G_R = \frac{5c_{44}(c_{11}-c_{12})}{4c_{44}+3(c_{11}-c_{12})} ; \quad G_H = \frac{G_V+G_R}{2}, \quad (3.18)$$

où les indices  $V$ ,  $R$  et  $H$  se réfèrent respectivement à Voigt, Reuss et Hill. Le rapport  $B/G_H$  caractérise la capacité à résister au cisaillement, soit la capacité à éviter la propagation d'une fissure. Si  $B/G_H > 1,75$ , selon le critère de Pugh [24], le matériau se comporte d'une manière ductile. Ce qui revient à avoir un coefficient de poisson élevé, alors la rupture sera retardée car il y a distribution de la déformation par cisaillement. Le module de Young,  $E$ , qu'est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, couramment utilisé pour mesurer la rigidité des solides. D'après nos résultats obtenus, nous constatons une rigidité considérable caractérise ces matériaux. Le coefficient de Poisson  $\sigma$ , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre  $(-1)$  et  $(0.5)$ , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas.

**Tableau 3.6.** Modules d'élasticité isotropes :  $B$ ,  $G_V$ ,  $G_R$ ,  $G_H$ ,  $E$ ,  $\sigma$ (Gpa) et le rapport  $B/G_H$ .

Composé	$B$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$E$	$\sigma$	$B/G_H$
<b>Co<sub>2</sub>TiB</b>	208,28	104,5	92,88	98,69	255,68	0,29	2,11
<b>Co<sub>2</sub>VB</b>	261,57	99,84	83,25	91,54	245,95	0,34	2,85
<b>Co<sub>2</sub>MnB</b>	305,49	83,18	79,05	81,12	223,57	0,37	3,76
<b>Co<sub>2</sub>TiIn</b>	202,42	86,93	82,52	84,72	223,04	0,31	2,38
<b>Co<sub>2</sub>VIn</b>	220,37	83,54	68,79	76,16	204,87	0,34	2,89
<b>Co<sub>2</sub>MnIn</b>	212,19	90,54	70,92	80,73	214,93	0,33	2,62

Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, les atomes du solide entrent progressivement en vibration jusqu'à la température de Debye  $\theta_D$ . Celle-ci représente la température à laquelle les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles. La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides. A partir des constantes élastiques calculées, nous avons calculé cette température, qui est un paramètre fondamentale important lié à de nombreuses propriétés telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. La température de Debye  $\theta_D$  est déterminée en utilisant la moyenne des vitesses du son  $v_m$ , selon la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi V} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \tag{3.19}$$

où  $h$  est la constante de Planck  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $V$  est le volume de la maille élémentaire,  $n$  est le nombre d'atomes par cellule, la vitesse moyenne du son est approximativement calculée à partir de :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.20)$$

avec  $v_t$  et  $v_l$  sont les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales obtenus respectivement en utilisant le module de compression  $B$  et le module de cisaillement  $G_H$  comme suit :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G_H}{3\rho}} \quad ; \quad v_t = \sqrt{\frac{G_H}{\rho}} \quad (3.21)$$

Une valeur élevée de  $\theta_D$  implique une conductivité thermique et une température de fusion élevée associée. Les valeurs calculées sont données dans le tableau (3.7).

*Tableau 3.7. Vitesse du son longitudinale  $v_l$ , transversale  $v_t$  et moyenne  $v_m$  (m/s), et température de Debye  $\theta_D$  en (K).*

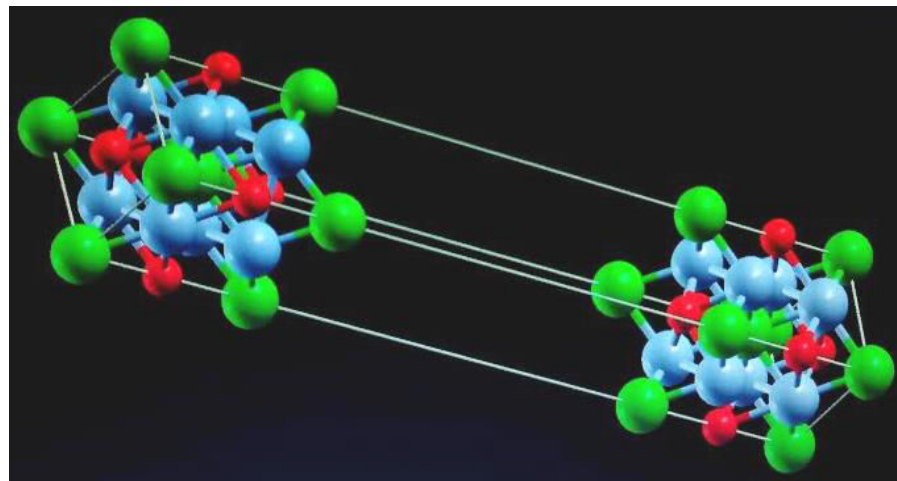
Composé	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$
<b>Co<sub>2</sub>TiB</b>	6648	3582	2484	348
<b>Co<sub>2</sub>VB</b>	7017	3428	2571	360
<b>Co<sub>2</sub>MnB</b>	7034	3115	2841	404
<b>Co<sub>2</sub>TiIn</b>	6896	3574	3682	410
<b>Co<sub>2</sub>VIn</b>	6807	3311	3426	386
<b>Co<sub>2</sub>MnIn</b>	6425	3228	2741	351

## 4.7. Propriétés structurales, magnétiques et électroniques de la surface (001)

### 4.7.1. Étude structurale

L'étude des propriétés des surfaces des matériaux sont très nécessaires pour les applications pratiques des dispositifs à spintronique du point de vue de la mise en œuvre. Les propriétés des matériaux en surface sont en effet dissemblables de celles du cœur (*bulk*). A titre d'exemple, la coordinence des atomes en surface est inférieure à celle des atomes du bulk ce qui implique une réactivité spécifique des atomes superficiels. Une surface d'un solide est la région qui s'étale entre 5 et 15 (Å) à partir du dernier plan atomique. L'arrangement géométrique des

atomes à la surface d'un solide cristallin est, en général, différent de ce qu'il est en volume. Cela peut être expliqué, qualitativement, par l'exigence de minimiser l'excès d'énergie superficielle conséquent par la coupure de liaisons, lors de la création de la surface. Ce réarrangement peut être peu important et se manifeste par un léger déplacement des atomes de la surface. Cette relaxation de surface est soit positive (augmentation de la distance), soit négative (diminution de la distance), selon le matériau et le type de face du cristal. Dans ce travail nous avons étudié la surface (001), qui est constitué d'une alternance des couches *Y-Z* et *Co-Co*. Il faut mentionner que les propriétés présentées au niveau de la surface sont fortement liées à la terminaison, ici, nous avons étudié la terminaison *Y-Z*. Pour cela, nous avons construit une multicouche (slab) contenant 5 couches atomiques (figure (3.7)). Afin d'éviter les interactions avec le slab voisin, nous avons les séparé par un vide de 15 (Å). Avant de discuter de la structure électronique de la surface et le moment magnétique, nous avons déterminé la structure équilibrée et relaxée de surface.



*Figure.3.7. illustration du slab, les atomes Co en blues, les atomes Y en vert et Z en rouge.*

Dans un premier temps, on s'intéresse aux changements survenus à la structure des alliages étudiés. Le phénomène de la relaxation structurale nécessite des déplacements des plans atomiques, ce qui implique une diminution ou une augmentation des paramètres de maille. Il est plus approprié de décrire les effets de la surface sur la structure cristalline par les variations des distances interplanaires (figure (3.8)). Les écarts  $\Delta d_{ij}$  sont donnés par :

$$\Delta d_{ij} = d_{ij}^{slab} - d_{ij}^{bulk} \quad (3.22)$$

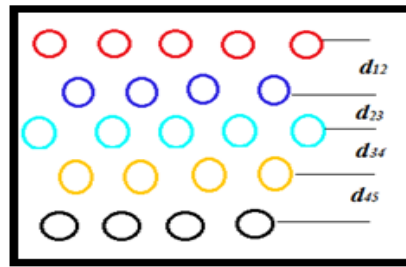


Figure.3.8. Les distances interplanaires.

Le tableau (3.8) présente les écarts  $\Delta d_{12}$ ,  $\Delta d_{23}$ ,  $\Delta d_{34}$  et  $\Delta d_{45}$  entre le modèle en slab et en bulk. La première synthèse que l'on peut tirer des résultats affichés sur les deux tableaux, c'est que les paramètres des réseaux cristallins ont enregistré une augmentation, à cause de l'accroissement des distances séparant les plans cristallins.

Tableau 3.8. Les écarts  $\Delta d_{12}$ ,  $\Delta d_{23}$ ,  $\Delta d_{34}$  et  $\Delta d_{45}$  entre le modèle en slab et en bulk.

Composé	Les écarts $\Delta d_{ij}$ en ( $\text{Å}^\circ$ )			
	$\Delta d_{12}$	$\Delta d_{23}$	$\Delta d_{34}$	$\Delta d_{45}$
<b>Co<sub>2</sub>TiB</b>	0,068	-0,069	0,286	0,098
<b>Co<sub>2</sub>VB</b>	0,091	0,151	0,013	0,070
<b>Co<sub>2</sub>MnB</b>	0,067	0,030	0,132	0,184
<b>Co<sub>2</sub>TiIn</b>	0,133	0,130	0,145	0,001
<b>Co<sub>2</sub>VIn</b>	0,126	0,126	0,157	-0,017
<b>Co<sub>2</sub>MnIn</b>	0,042	0,042	0,072	-0,071

#### 4.7.2. Moment magnétique

Dans le tableau (3.9), j'ai rassemblé les moments magnétiques de spin totaux et les moments magnétiques des atomes dans les couches de surface et de subsurface. Il est clair que les valeurs des moments magnétiques totaux de ces composés enregistrent une augmentation. Ce qui résulte d'un accroissement dans la différence entre les états majoritaires et les états minoritaires. Basant sur les résultats obtenus, nous n'avons pas trouvé une corrélation entre le moment magnétique et le nombre des électrons de valence et il semble évident la disparition de la subordination à la règle de Slater-Pauling. Les changements qui ont touché les moments magnétiques partiels, apparaissent dans les hausses des moments des atomes *Co* et la variation dans les moments magnétiques des atomes *Y*. Ceci est dû à une réduction à la symétrie et la perte

de certains atomes voisins, conduisant à la coupure des liaisons chimiques. La contribution des sites  $Z$  est toujours, négligeable soit pour les atomes de surface ou celles du centre.

**Tableau 3.9.** Les moments magnétiques totaux et locaux obtenus en ( $\mu_B$ ) pour le modèle en slab.

Composé	$M_{Co}$		$M_Y$		$M_Z$		$M_{T-sur}$
	Subsurface	Centre	Surface	Centre	Surface	Centre	
<b>Co<sub>2</sub>TiB</b>	1,470	1,121	-0,330	-0,457	0,010	-0,006	1,775
<b>Co<sub>2</sub>VB</b>	1,487	1,397	-0,198	0,690	-0,018	0,010	2,177
<b>Co<sub>2</sub>MnB</b>	0,817	0,890	2,445	3,690	-0,069	-0,044	5,485
<b>Co<sub>2</sub>TiIn</b>	1,863	1,877	-0,339	-0,418	-0,019	-0,011	3,085
<b>Co<sub>2</sub>VIn</b>	1,910	1,851	-0,591	-1,667	0,048	-0,011	2,971
<b>Co<sub>2</sub>MnIn</b>	1,078	0,831	3,082	3,442	-0,044	-0,051	5,841

#### 4.7.3. Structure électronique

Igor Tamm en 1932 [26], a prédit que les électrons occupant les états de surface ont un comportement assimilable à un gaz d'électrons bidimensionnel, localisé au voisinage de la surface, et sont sensibles à toute modification du potentiel en surface. La structure électronique de la surface est considérablement modifiée par rapport à celle du modèle en bulk. La figure (3.10) étale la structure de bande des composés  $Co_2YZ$  ( $Y=Ti, V, Mn$  et  $Z= B, In$ ), on observe, clairement l'apparition des nouvelles bandes au niveau de Fermi. On distingue deux types des états pénétrant la bande interdite, cités dans les littératures (voir la figure (3.9)) : les états de Tamm [26,27] et les états de Shockley [28]. Le premier type stipule que, pour les états localisés, par exemple de type  $d$ , la brisure de symétrie induite par la présence d'une surface emporte une levée de dégénérescence de la bande des états de bulk. On passe alors d'une bande  $d$  à  $N$  états à une bande à  $N-1$  états plus un état localisé discret présent dans le gap de la structure de bande. Les états de Shockley ont une physique un peu différente. Dans ce type, les hybridations entre les orbitales  $s$  et  $p$  des atomes sont à l'origine de l'apparition des états dans la bande interdite.

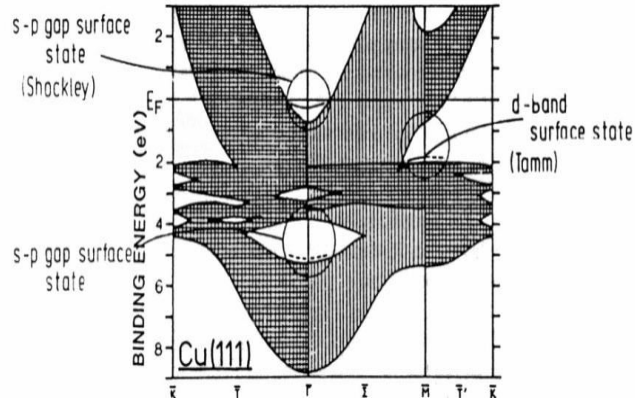
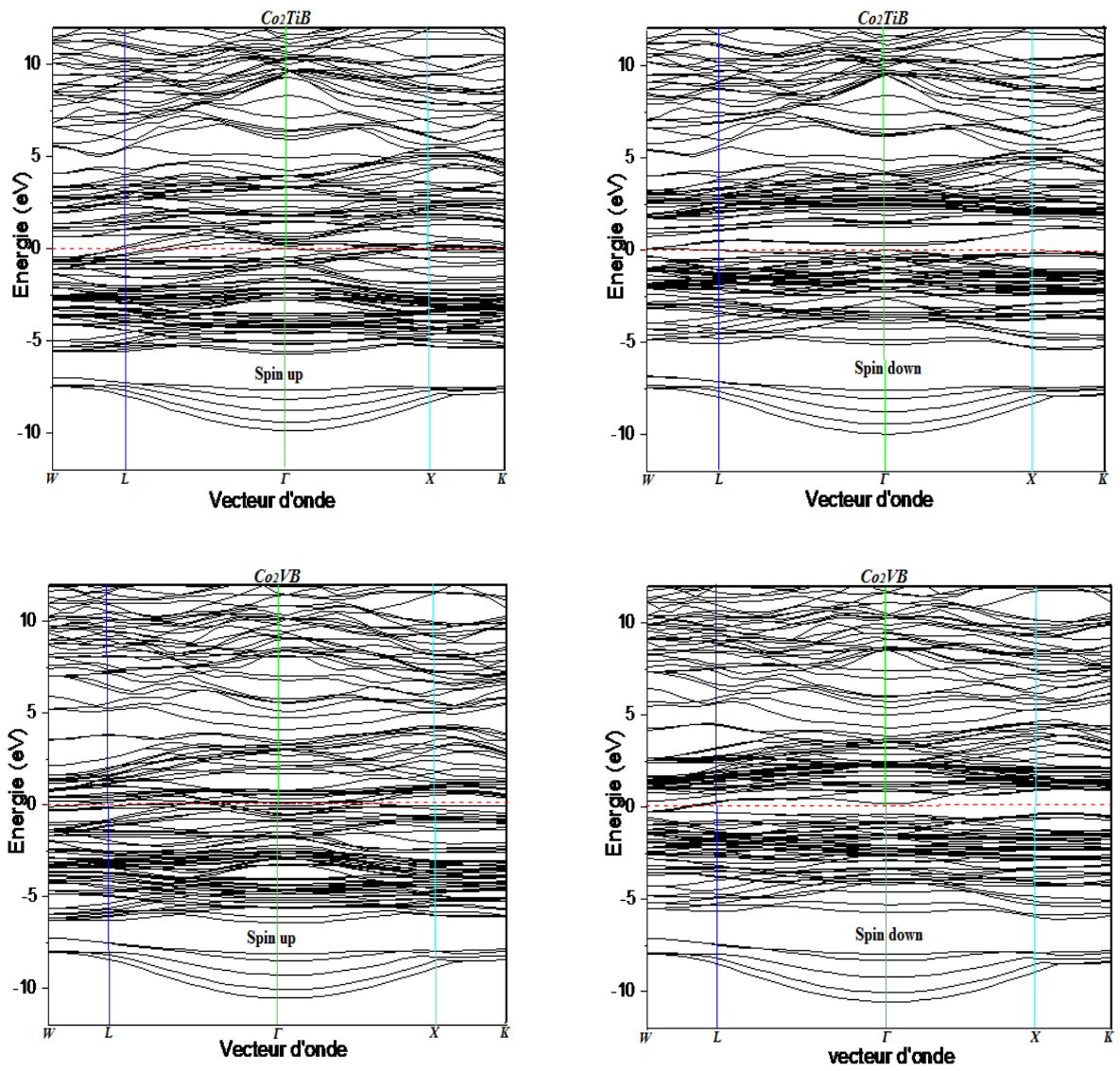
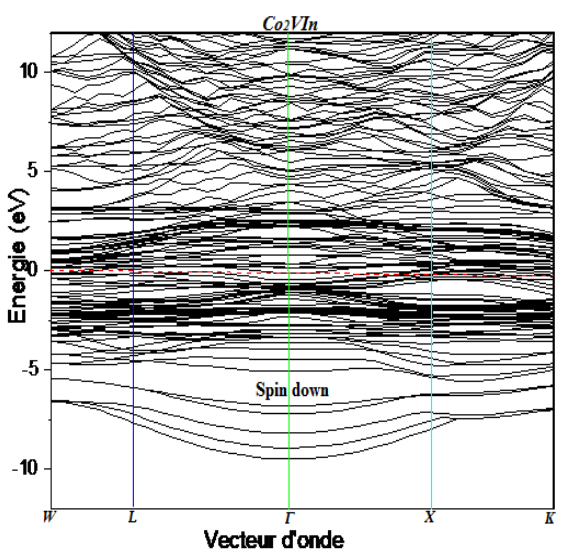
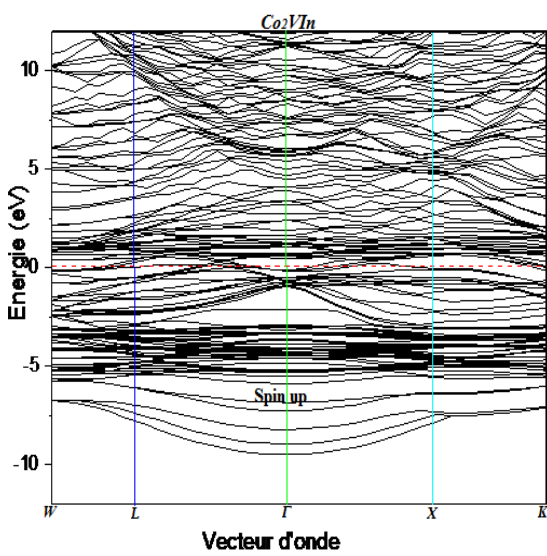
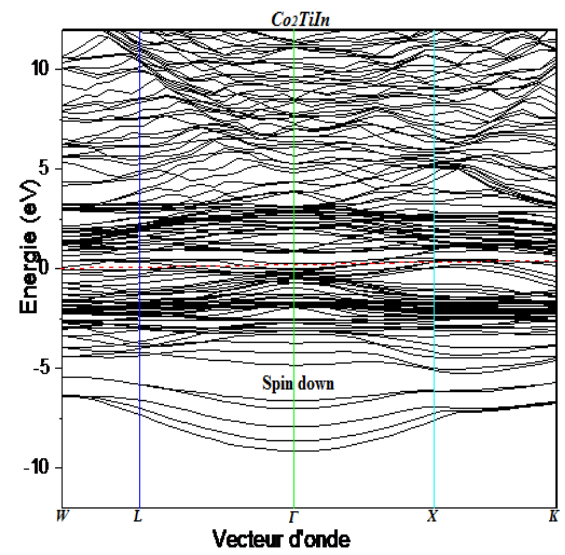
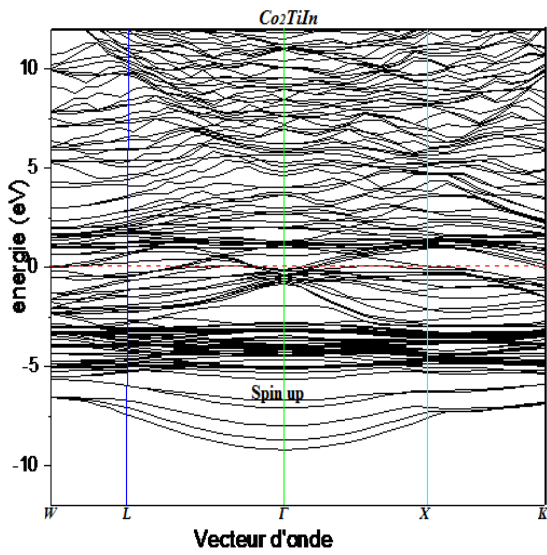
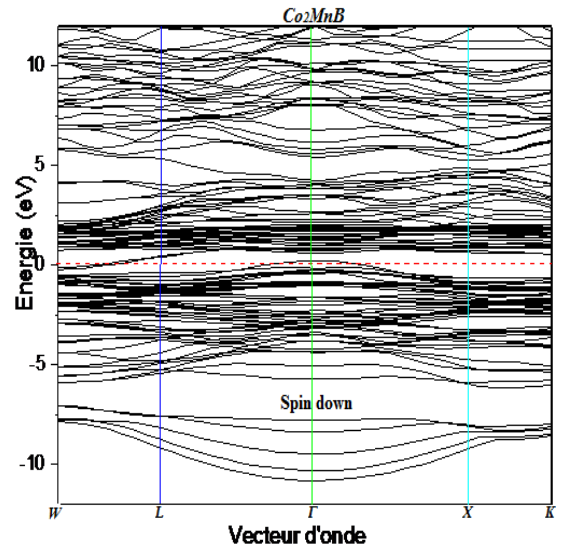
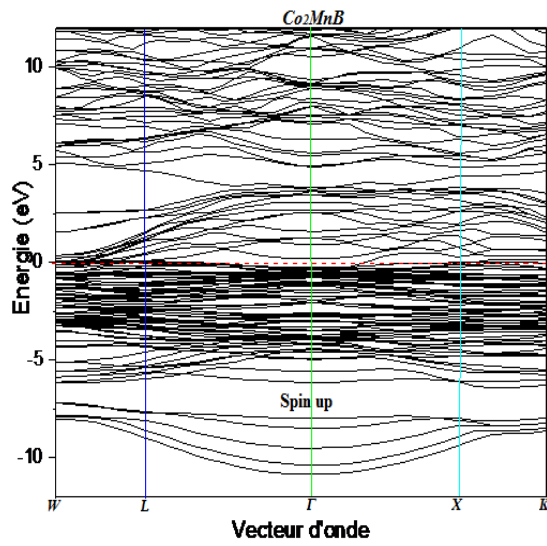
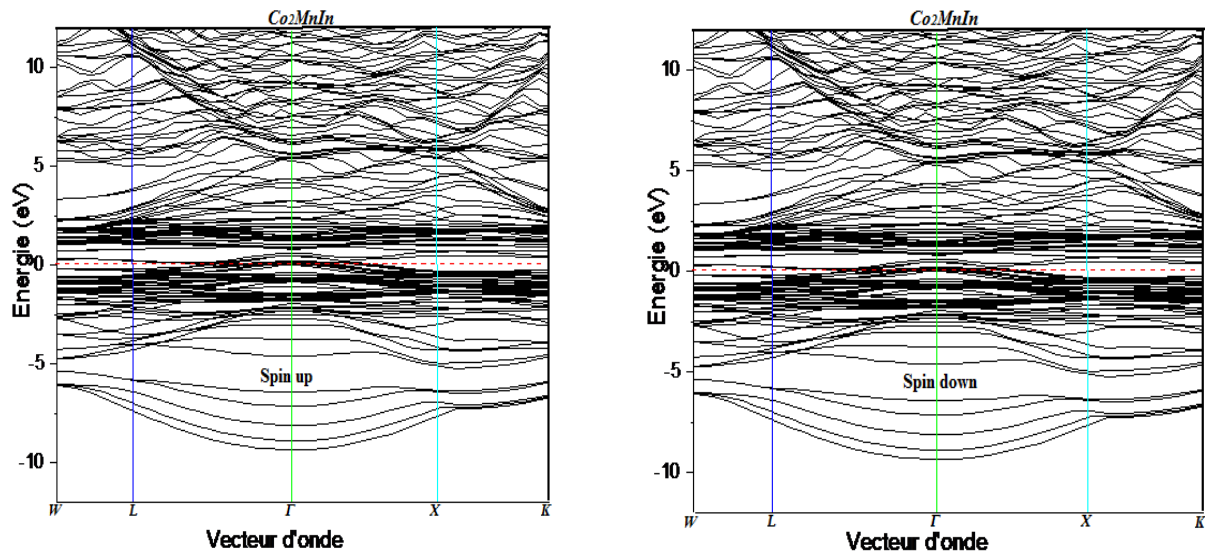


Figure. 3.9. Des états apparaissent dans les gaps de la structure de bandes [29].

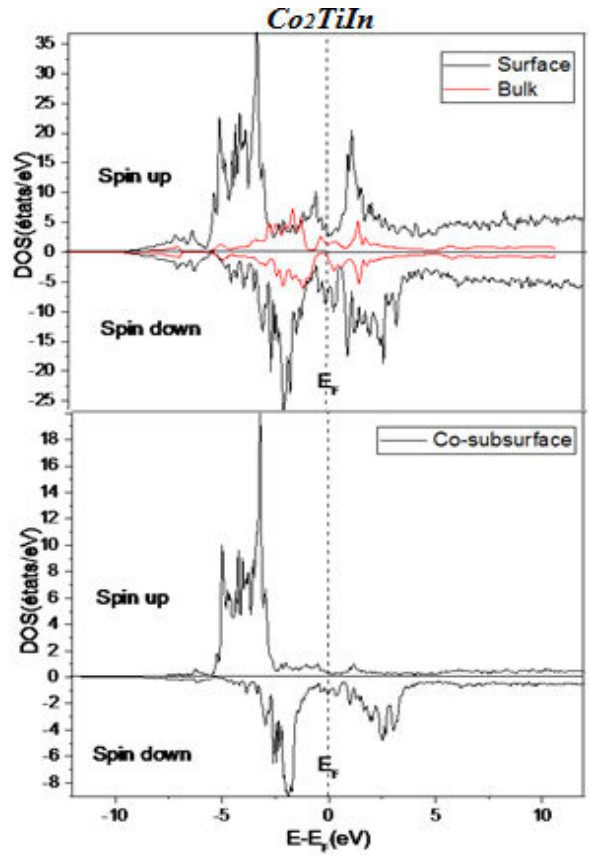
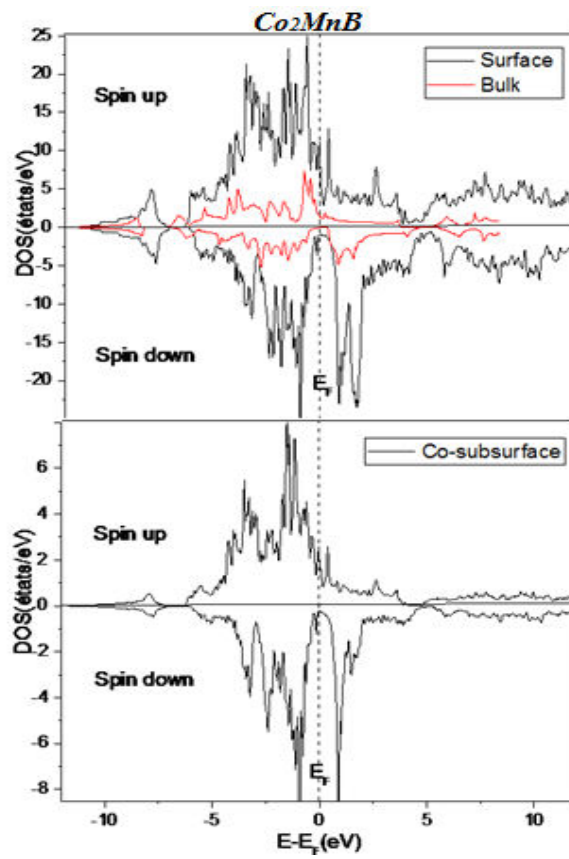
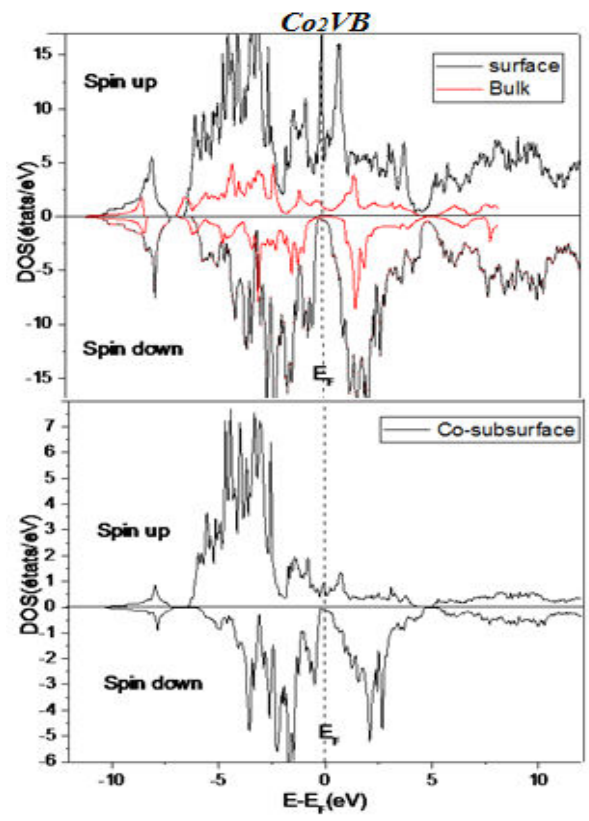
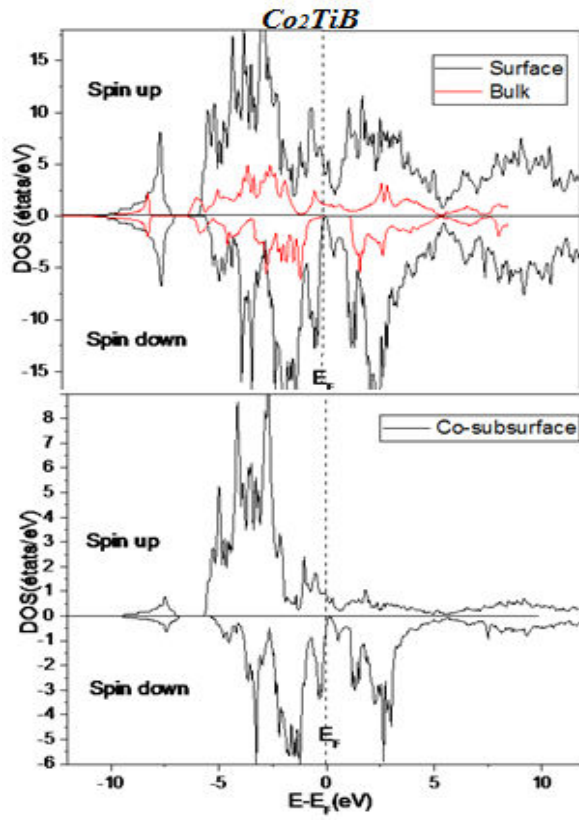


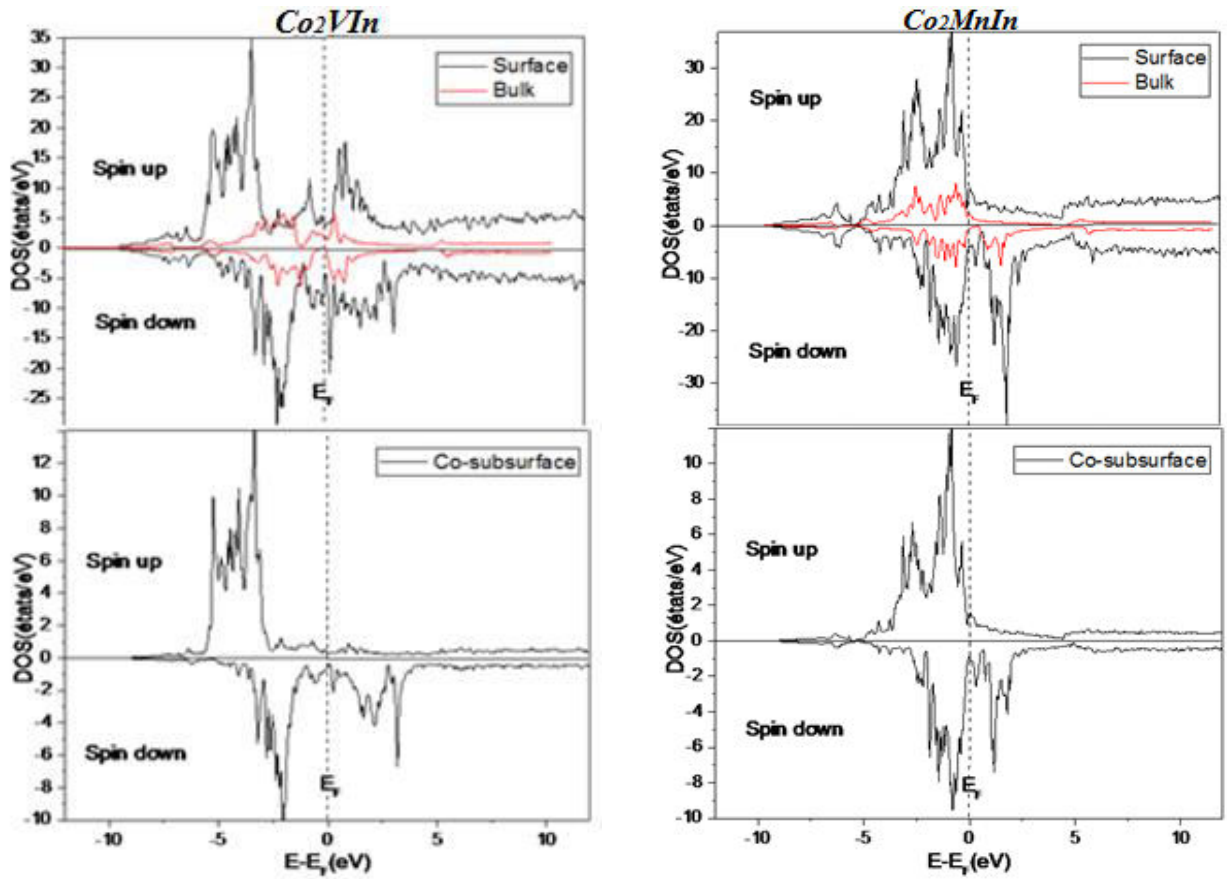




**Figure 3.10.** Les structures de bandes électroniques des spins up et des spins down au niveau de la surface (001) avec la terminaison Y-Z, des alliages  $Co_2YZ$  ( $Y=Ti, V, Mn$  et  $Z= B, In$ ).

La figure (3.11), représente la tendance de la densité des états, elle contient une comparaison entre le modèle en bulk et le modèle en slab. Nous notons un accroissement dans la densité des deux états majoritaires et minoritaires. Nous notons que tous les alliages étudiés ont montré un comportement métallique. Le phénomène le plus important qu'on peut le constater, c'est la démolition de la demi-métallicité pour le composé  $Co_2VB$  et l'émergence de certains états d'énergie au niveau de Fermi. Cela est dû à un déclin du nombre d'atomes voisins, ce qui implique une diminution à l'hybridation des états atomiques, qui est responsable de l'émergence du gap dans la bande minoritaire. Pour les PDOS, nous avons figuré, seulement la densité des états partiels des atomes  $Co$  de la couche subsurface, car la densité des états des autres atomes sont similaires à celles représentées dans le modèle en bulk, avec l'apparition des certains états énergétiques soit des états de Shockley qui sont limités dans l'intervalle énergétique  $-10,5$  (eV) jusqu'à  $-7$  (eV) et les autre états émergents sont des Tamm. Nous observons la présence des états  $d$  des atomes  $Co$  de la couche subsurface au niveau de Fermi de  $Co_2VB$ , ce qui conduit à la destruction du comportement demi-métallique.





*Figure 3.11. La densité des états totaux au niveau de la surface (001) et la tendance des PDOS des atomes Co de la couche subsurface.*

Les calculs de la polarisation de spin illustrent une valeur considérable ( $P = 90\%$ ), pour le composé  $\text{Co}_2\text{VB}$ , ce pourcentage rend cet alliage, un matériau approprié pour des applications de spintronique. Pour les autres alliages, les valeurs de la polarisation de spin ne sont pas considérables.

Un autre paramètre a un rôle important dans la technologie des dispositifs électriques, c'est la fonction de travail ou le travail de sortie  $\Phi_s$ , qui est défini comme l'énergie thermodynamique la plus petite nécessaire pour arracher un électron de niveau de Fermi à un point dans le vide à l'extérieur de la surface du solide. Il est donné par :

$$\Phi_s = E_{vide} - E_F \quad (3.23)$$

Les résultats obtenus de ce paramètre sont groupés dans le tableau (3.10).

**Tableau.3.10.** le travail de sortie en (eV) des alliages  $Co_2YZ$  ( $Y=Ti, V, Mn$  et  $Z= B, In$ )

Composé	travail de sortie $\Phi_s$
<b>Co<sub>2</sub>TiB</b>	2,99
<b>Co<sub>2</sub>VB</b>	3,88
<b>Co<sub>2</sub>MnB</b>	3,14
<b>Co<sub>2</sub>TiIn</b>	4,05
<b>Co<sub>2</sub>VIn</b>	4,29
<b>Co<sub>2</sub>MnIn</b>	3,83

#### 4.8. 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 et élastiques pour les alliages full-Heusler  $Co_2YZ$  ( $Y=Ti, V, Mn$  et  $Z= B, In$ ). Ainsi, nous avons étudié les comportements magnétiques et la structure électronique de ces composés au niveau de la surface (001) avec la terminaison  $Y-Z$ . nous trouvons que ces alliages présentent, sous les conditions de l'étude un ordre ferromagnétique. Les moments magnétiques calculés dans le modèle en bulk s'accordent parfaitement avec la règle de Slater-Pauling sauf pour le composé  $Co_2MnIn$  qui exhibe une déviation. Nous avons vue à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), calculées par LSDA+U, que les composés étudiés ont un comportement métallique sauf l'alliage  $Co_2VB$  qui présente un caractère demi-métallique. Par contre l'approximation mBJ-LDA montre un gap dans la bande minoritaire, avec une énergie de 0,56 (eV), 0,4 (eV) et 0,68 (eV) pour  $Co_2TiB$ ,  $Co_2TiIn$  et  $Co_2VIn$  respectivement. La représentation en trois dimensions du module de Young présente un caractère anisotrope. D'après les valeurs du module de Young les alliages étudiés ont une rigidité considérable. Nous avons trouvé que la demi-métallicité pour l'alliage  $Co_2VB$  est perdue au niveau de la surface étudiée.

**Référence**

- [1] P. Blaha, et al, Wien2k, T.U. Wien, Editor. Vienna, (2001).
- [2] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [3] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [4] A.D. Becke and E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, (2006) 221101.
- [5] F. Tran , P. Blah, *Phy. Rev. Lett.*, 124 (2009).
- [6] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, (2006), 1507–1523.
- [7] D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, (1944) 5390.
- [8] J. Kübler, A. R. Williams and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, (1983), 1745.
- [9] H. Zenasni, These de doctorat « Etude théorique des propriétés magnétiques, électronique et structurales des alliages Heusler », Unive Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, (2013).
- [10] D.P. Rai, J. Maibam, B.I. Sharma, A. Shankar, Sandeep, R.K. Thapa, San Huang Ke, *Journal of Alloys and Compounds.* 589, (2014) 553–557.
- [11] Jen-Chuan Tung and Guang-Yu Guo, *New J of Phys*, 15, (2013).
- [12] M. Gilleßen, Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation, Thesis, Aachen, (2009).
- [13] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 49, 931–93(1936).
- [14] L. Pauling, *Phys. Rev.* 54, 899–904 (1938).
- [15] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, (2006) 765–776.
- [16] M. Meinert, *Phys. Rev. B.* 86, (2012) 1-7.
- [17] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 36, (1939), 160-172.
- [18] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, (1948).
- [19] R.E. Newnham, *Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, New York (2005).
- [20] J.F. Nye, *Properties of Crystals*, Oxford University Press, New York (1985).
- [21] E.B. Christoffel, *Annali di Matematica.* 8, (1877), 193–243.
- [22] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65, (1952), 349–354.
- [23] W. Voigt, *Lehrbush der Kristallphysik*, B.G. Taubner, Leipzig (1928).
- [24] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9, (1929), 49–58.

[25] Pugh, S.F., *Phil. Mag.* 45, (1954), 823–843.

[26] R. Matzdorf, A. Goldmann, *Surf. Sci.* 359, 77 (1996).

[27] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, A. Goldmann, *Surf. Sci.* 1233 (1995), 331-333.

[28] F. Reinert, *J. Phys. : Condens. Matter* 15, S (2003) 693.

[29] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy, Principles and applications*, Springer-Verlag (1995).

### Conclusion générale

Dans cette thèse, 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  $\text{Co}_2\text{YZ}$  ( $\text{Y}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$  et  $\text{Z}=\text{B}, \text{In}$ ) et ainsi les comportements magnétiques et la structure électronique de ces composés au niveau de la surface (001) avec la terminaison  $\text{Y-Z}$ . Pour clore cette étude et ainsi synthétiser l'ensemble des trois conclusions qui en découlent, revenons-y brièvement.

La première partie présente un rappel sur les différents ordres magnétiques dans les solides, une description des notions de base de la spintronique et les difficultés endurées dans ce nouveau domaine de l'électronique. Nous avons discuté quelques solutions proposées pour améliorer l'efficacité des dispositifs électriques utilisant le spin des électrons dans la quantification des phénomènes du transport électrique. Parmi ces solutions est l'insertion des matériaux magnétiques, à titre d'exemple, les semi-conducteurs magnétiques dilués, les pérovskites et 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 :

- L'optimisation structurale montre que les alliages étudiés sont plus stables dans la phase ferromagnétique que la phase non magnétique.
- Les moments magnétiques calculés dans le modèle en bulk s'accordent parfaitement avec la règle de Slater-Pauling sauf pour le composé  $\text{Co}_2\text{MnIn}$  qui présente une déviation.
- Les calculs effectués par LSDA+U sur la structure électroniques indiquent que, l'alliage  $\text{Co}_2\text{VB}$  a un caractère demi-métallique et les autres composés ont un comportement métallique. Par contre, l'approximation mBJ-LDA prédit que les composés  $\text{Co}_2\text{TiIn}$  et  $\text{Co}_2\text{VIn}$  sont des demi-métaux, alors cette approximation a une influence non seulement sur la taille du gap, mais elle peut l'établir.
- Les valeurs des constantes élastiques monocristallines, calculées à 0 GPa, obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, ce qui nous a permis de déduire la stabilité

mécaniques de ces composés. La représentation en trois dimensions du module de Young présente une forte anisotropie. 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.

- L'étude des propriétés magnétiques et électroniques au niveau de la surface (001) avec la terminaison  $Y-Z$ , montre une augmentation dans les valeurs des moments magnétiques totaux, due à la réduction de la symétrie. Nous avons trouvé que la subordination à la règle de Slater-Pauling et la demi-métallicité peut être disparue au niveau de la surface.

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 basons 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  $\text{Co}_2\text{YZ}$  ( $Y=\text{Ti, V, Mn}$  et  $Z=\text{B, In}$ ) et leurs surfaces (001) avec la terminaison  $Y\text{-Z}$ . Nous avons trouvé que les composés étudiés sont plus stables dans la phase ferromagnétique. Les moments magnétiques de spin s'accordent parfaitement avec la règle de Slater-Pauling, sauf l'alliage  $\text{Co}_2\text{MnIn}$  qui présente une déviation de cette règle. Les calculs de la structure électronique par LSDA+U, prédisent que le bulk de  $\text{Co}_2\text{VB}$  est un demi-métal ferromagnétique et les électrons au niveau de Fermi  $E_F$  sont complètement polarisés en spin. Cependant, mBJ-LDA prédit  $\text{Co}_2\text{TiB}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiIn}$  et  $\text{Co}_2\text{VIn}$  d'être des demi-métaux, aussi. Le calcul des propriétés élastiques indique la stabilité mécanique, la rigidité et la ductilité de ces composés. La représentation du module de Young en trois dimensions montre un caractère fortement anisotrope de ce dernier. La demi-métallité est perdue au niveau de la surface (001) avec la terminaison  $Y\text{-Z}$ .

## Abstract

In this work, we have used the density functional theory (DFT) based on full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method to predict the structural, magnetic, electronic and elastic properties of the full-Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{YZ}$  ( $Y=\text{Ti, V, Mn}$  and  $Z=\text{B, In}$ ) and their (001)  $Y\text{-Z}$  terminated surfaces. We have found that, the studied compounds are more stable in the ferromagnetic order. The calculated spin magnetic moments are in good agreement with Slater-Pauling rule, except to  $\text{Co}_2\text{MnIn}$  alloy, which shows a deviation from this rule. The LSDA+U calculations of electronic structure predict that bulk  $\text{Co}_2\text{VB}$  Heusler alloy to be a half-metallic ferromagnet and the electrons at  $E_F$  are fully spin-polarized and the others alloys have a metallic character. However, mBJ-LDA predicts  $\text{Co}_2\text{TiB}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiIn}$  and  $\text{Co}_2\text{VIn}$  alloys to be half-metals too. The calculation of elastic properties indicates the mechanical stability, the stiffness and the ductility of these compounds. The three-dimensional dependences of Young's modulus exhibit a strong anisotropic character. We found that the half-metallicity is lost at the (001)  $Y\text{-Z}$  terminated surface.

## ملخص

في هذا العمل، استعملنا نظرية تابع الكثافة (DFT)، معتمدين على طريقة الامواج المستوية المتصاعدة خطيا عند كمن كلي (FP-LAPW)، للنتيؤ بالخصائص البنيوية، المغناطيسية، الالكترونية و المرونية لسبائك هوسلر الكاملة ( $\text{Co}_2\text{YZ}$  ( $Y=\text{Ti, V, Mn}$  et  $Z=\text{B, In}$ )) وكذا خصائص سطوحها (001) ذات النهاية  $Y\text{-Z}$ . وجدنا ان المركبات المدروسة هي أكثر استقرارا في الطور الفيرومغناطيسي. العزم المغناطيسي السبيني يتفق تماما مع قاعدة سلاتر-بولينغ إلا سبيكة  $\text{Co}_2\text{MnIn}$  التي لديها انحراف عن هذه القاعدة. حسابات البنية الإلكترونية عن طريق LSDA+U، تتوقع ان  $\text{Co}_2\text{VB}$  هو نصف معدن والإلكترونات عند مستوى فيرمي  $E_F$  كلها مستقطبة سبينا. بينما، الحسابات ب mBJ-LDA تتوقع ان  $\text{Co}_2\text{VIn}$  و  $\text{Co}_2\text{TiIn}$  و  $\text{Co}_2\text{TiB}$  تكون انصاف معادن أيضا. حساب الخصائص المرونية يشير إلى ان هذه المركبات تتميز بالاستقرار الميكانيكي، وانها صلبة وغير لينة. تمثيل معامل يونغ في ثلاثة أبعاد يظهر ان هذا الأخير له طابع متباين جدا. يتم ضياع الخاصية النصف المعدنية على مستوى السطوح (001) ذات النهاية  $Y\text{-Z}$ .