

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



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

Présenté par :
Rouibah Fatima

THEME

*Etude d'ab-initio des propriétés magnétiques des alliages Heusler inverse
 V_2FeZ ($Z=As, Sb$).*

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. HALIT Mohamed	Président
Mr. MAABED Saïd	Examineur
Mr. FAID Fares	Encadreur
Mr. MEBARKI Hanifi	Co-Encadreur

Année Universitaire 2020/2021.

Remerciement

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

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

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur MEBARKI Hanifi, pour leur dirigé et suivi ce travail.

J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur HALIT Mohamed professeur à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL), pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur MAABED Saïd maitre de conférence classe A à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL) pour avoir m'honoré et faire partie de mon jury.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	I
<i>Table des matières</i>	II
<i>Liste des figures</i>	III
<i>Liste des tableaux</i>	IV
<i>Introduction générale</i>	2

Chapitre I: Cadre théorique des calculs ab-initio

I.1.	Introduction.	6
I.2.	Approximation de Born-Oppenheimer.	7
I.3.	Approximation de Hartree.	7
I.4.	Approximation de Hartree-Fock.	8
I.5.	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	8
I.5.1.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn.	9
I.5.2.	Les équations de Kohn et Sham.	10
I.6.	La fonctionnelle d'échange-corrélation.	11
I.7.	L'approximation de la densité locale (LDA).	12
I.8.	L'approximation du gradient généralisé (GGA).	12
I.9.	Résolution des équations de Kohn-Sham.	12
I.10.	La méthode des ondes planes augmentées (APW).	14
I.11.	La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).	16
I.12.	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).	18
I.13.	Développement en orbitales locales.	18
I.13.1.	La méthode LAPW+LO.	18
I.13.2.	La méthode APW+Lo.	19
I.14.	La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).	20
I.15.	Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} .	20
I.16.	Le code de calcul Elk.	21
	Références	22

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

II.1.	Introduction.	24
--------------	---------------	----

II.2.	Propriétés structurales.	24
II.2.1.	les alliages demi-Heusler (Half-Heusler).	24
II.2.2.	Les alliages Full Heusler (régulière et inverse).	25
II.2.3.	Les alliages d'Heusler quaternaires.	26
II.3.	Demi-métallicité des alliages Heusler.	27
II.4.	Propriétés magnétiques.	29
II.4.1.	Diamagnétisme.	29
II.4.2.	Paramagnétisme.	30
II.4.3.	Ferromagnétisme.	30
II.4.4.	Antiferromagnétisme.	31
II.4.5.	Ferrimagnétisme.	31
II.5.	Les applications des alliages d'Heusler.	32
II.5.1.	Magnétorésistance Géante (GMR).	32
II.5.2.	Magnétorésistance Tunnel (TMR).	33
Références		34
<i>Chapitre III : Résultats et Discussions</i>		
III.1.	Introduction	36
III.2.	Détails de calculs	36
III.3.	Optimisations structurales et configurations magnétiques	37
III.4.	Propriétés électroniques	41
III.4.1.	Calcul par l'approche GGA-PBE	41
III.4.2.	Calcul par l'approche GGA+U	45
III.5.	Propriétés magnétiques	48
III.5.1.	La règle de Slater-Pauling et Slater-Pauling généralisée	48
III.5.2.	Les moments magnétiques	49
Références		51
Conclusion Générale		54

Liste des figures

Chapitre I

- Figure I.1 :** Cycle auto-cohérent permettant de résoudre les équations de Kohn-Sham. 14
- Figure I.2 :** Séparation de l'espace en région interstitielle et sphères Muffin-Tin (TM). 15

Chapitre II

- Figure II.1.** Tableau périodique des éléments : Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs. 24
- Figure II.2.** structure de demi-Heusler (Half-Heusler). 25
- Figure II.3.** Les deux structures d'Heusler (Full-Heusler) : a) régulière ; b) inverse. 26
- Figure II.4.** Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type I, (b) type II et (c) type III. 27
- Figure II.5.** Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un ferromagnétique, (e) un ferromagnétique demi-métallique, et (f) un ferrimagnétique demi-métallique . 28
- Figure II.6.** Variations sous champ magnétique H de l'aimantation M (a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique χ (b) pour une substance diamagnétique. 29
- Figure II.7.** Paramagnétisme des atomes libres. 30
- Figure II.8.** Ferromagnétisme (a) Réseau de moments magnétiques, (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$), (c) Variation thermique de $\chi^{-1} = f(T)$, et (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée. 31
- Figure II.9.** Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins, (b) $M=f(H)$, et (c) $\chi^{-1} = f(T)$. 31

Figure II.10.	Ferrimagnétisme : (a) Réseau de spins, (b) Variation thermique de $\chi^{-1} = f(T)$ et (c) Variation thermique de l'aimantation spontanée M.	32
Figure II.11.	les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.	32
Figure II.12.	les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.	33
Chapitre III		
Figure III.1.	L'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé V_2FeAs dans les deux phases structurales Cu_2MnAl et Hg_2CuTi .	39
Figure III.2.	L'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé V_2FeSb dans les deux phases structurales Cu_2MnAl et Hg_2CuTi .	39
Figure III.3.	Structure de bandes polarisées en spin de V_2FeAs calculée par l'approche GGA-PBE dans la structure d'Heusler régulière.	42
Figure III.4.	Structure de bandes polarisées en spin de V_2FeSb calculée par l'approche GGAPBE dans la structure d'Heusler inverse.	42
Figure III.5.	Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2FeAs calculées par GGA-PBE.	44
Figure III.6.	Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2FeSb calculées par GGA-PBE.	44
Figure III.7.	Structure de bande polarisée en spin de V_2FeAs calculée par l'approche GGA+U dans la structure d'Heusler régulière.	45
Figure III.8.	Structure de bandes polarisées en spin de V_2FeSb calculée par l'approche GGA+U dans la structure d'Heusler inverse.	46
Figure III.9.	Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2FeAs calculées par GGA+U.	47
Figure III.10.	Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2FeSb calculées par GGA+U.	48

Liste des tableaux

Chapitre II

- Tableau. II.1.** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1_b. 25
- Tableau. II.2.** Trois types différents d'arrangement atomique des composés XX'YZ. 27

Chapitre III

- Tableau. III.1.** La configuration électronique et les RMT (u.a) des alliages d'Heuseler V₂FeAs et V₂FeSb. 36
- Tableau. III.2.** Les paramètres de maille d'équilibre a (Å), le module de compression B (Gpa), la dérivée du module de compression B' et ΔE différence d'énergie entre les configurations Magnétique et Non magnétique. 40
- Tableau. III.3.** Les valeurs calculées du moment total en μB et les moments magnétiques partiels en μB pour l'alliage d'Heusler régulière V₂FeAs. 49
- Tableau. III.4.** Les valeurs calculées du moment total en μB et les moments magnétiques partiels en μB pour l'alliage d'Heusler inverse V₂FeSb. 49

Introduction générale

Introduction générale :

L'industrie moderne a connu une révolution technologique qui a envahi le monde dans tous les secteurs au cours de la dernière décennie et quels que soient les domaines d'applications considérés tel que la thermoélectrique [1], la micro-électronique, la technologie des cellules solaires [2]...etc. Au fil des dernières années, les physiciens ont consacré leurs efforts pour élaborer de nouvelles techniques d'investigations qui permettent d'explorer les différentes propriétés des matériaux en calculant leurs structures électroniques afin d'aboutir à une meilleure compréhension des relations existantes entre la structure cristallographique et les propriétés physiques et chimiques des matériaux [3]. Ces techniques d'investigations se basent en partie sur des simulations numériques qui consistent à reproduire de façon virtuelle le comportement d'un phénomène réel.

Parmi ces techniques, on trouve les méthodes ab-initio [4]. Ces méthodes se reposent généralement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité « Density Functional Theory » (DFT) suggérée par le physicien britannique Thomas FERMI à la fin des années 1927 [5] et développée par Pierre Hohenberg et Walter Khon en 1964 [6]. Cette théorie permet de calculer la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental du système cristallin en se basant sur la résolution de l'équation de Schrödinger [3].

Au début des années 90, une nouvelle classe des matériaux est apparue dite les alliages Heusler. Ces alliages ont attiré une attention particulière en raison de la diversité de leurs propriétés physiques et magnétiques, en précisement, la semi-métallicité prédite par de Groot et al [7] et Galanakis et al [8], en rendant de cette classe des matériaux très prometteurs dans plusieurs applications technologiques en particulier, la spintronique ou l'électronique de spin qui a connue aujourd'hui une croissance très rapide dans le domaine de l'information en développant les dispositifs de stockage, tels que les disques durs avec des têtes de lecture magnétiques [9]. La découverte des alliages Heusler remonte à 1903 quand le chimiste allemand Friedrich Heusler rapporta que l'ajout d'un élément « sp » (Al, In, Sn, Sb ou Bi) à l'alliage Cu-Mn rend ce dernier un matériau ferromagnétique, même s'il ne contient aucun élément magnétique [10].

L'objet de ce travail, est d'effectuer sur ces alliages une étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques par la théorie de la fonctionnelle densité couplée par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées «Potential Linearized Augmented Plane Waves» (FP-LAPW) [11].

Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit :

Le chapitre I donne une idée générale sur l'ensemble des outils numériques, notamment les méthodes basées sur la DFT et le code de calcul.

Le chapitre II présente des généralités sur les alliages d'Heusler et spintronique et leurs propriétés structurales, magnétiques et électroniques.

Le dernier chapitre regroupe l'essentiel du travail proprement dit. En l'occurrence, les principaux résultats des calculs ab-initio. Enfin une conclusion récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

References

- [1] S.Sakurada and N.Shutoh, Appl.Phys.Lett, 86, pp. 082105 (2005).
- [2] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser and T.Gruhn, Phys. Rev, B81, pp. 075208 (2010).
- [3] A.ROUABHIA, Thèse de Magister « Etude ab initio des propriétés structurales et Magnétique des antis pérovskites Fe₃Mc (M=Zn, Al, Ga, et Sn) .Université des Sciences et de la Technologie D'Oran-Mohamed Boudiaf, (2010).
- [4] P.A.M.Dirac,Proc. Roy. Soc London 123, 714 (1929)
- [5] R.M.Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum [6] p. Hohenberg and W. Kohn, phys.Rev.B, 136,864 (1964).Many-Body Problem, ed. Springer-Verlag, Berlin, 1990. pp. 1-304 (1990).
- [7] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett., 50:2024(1983).
- [8] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B, vol. 66, no. 17,(2002).
- [9] A. Schuhl et D. Lacour, C. R. Physique 6, 945 (2005).
- [10] F Heusler Verhandlungen der DeutschenPhysikalischen Gesellschaft 5, 219 (1903).
- [11] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

Chapitre 1

Le magnétisme et les alliages d'Heusler

I.1. Introduction

Toutes les informations que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules où il y a des interactions entre les charges positives et les charges négatives, sont contenues dans la fonction d'onde Ψ de ce système car elle permet d'obtenir un paramètre fondamental du système qui est la densité. Cette fonction est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger suivante [1] :

$$H\Psi(r_i, R_\alpha) = E\Psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{I.1})$$

Où E est l'énergie du système Ψ est la fonction d'onde et H est l'Hamiltonien du système donné par :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad (\text{I.2})$$

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} - \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I.3})$$

Où :

r_i, R_α : Le vecteur de position de l'électron i et l'ion α respectivement.

P_i, P_α : La quantité de mouvement de l'électron et l'ion α respectivement.

m, m_α : la masse de l'électron et l'ion α respectivement.

Z_α, Z_β : La charge de l'ion et d'un autre ion respectivement.

$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m}$: L'énergie cinétique des électrons.

$T_n = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2m_\alpha}$: L'énergie cinétique des noyaux

$V_{n-e} = \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$: L'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}$: L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau.

La résolution de l'équation de Schrödinger est impossible pour les solides (nombre de particules est trop élevé) donc il faut faire des approximations afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

I.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Il s'agit de l'approximation adiabatique faite en 1926 par Born-Oppenheimer [2] elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est trop grande à celle des électrons. Les noyaux sont donc lourds et par la suite sont fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} dévient une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle origine des énergies.

L'hamiltonien total devient :

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.4})$$

Cette approximation consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons), mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit de deux fonctions d'ondes une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique :

$$\Psi[\{R_l\}, \{r_i\}] = \Psi_e[\{R_l\}, \{r_i\}] \times \varphi_n[R_l] \quad (\text{I.5})$$

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\Psi_e[\{R_l\}, \{r_i\}]$ qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.6})$$

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer [2] est un système composé de plusieurs électrons interdépendants, c'est-à-dire d'électrons en interaction qui mène à un problème à plusieurs corps ; un problème qui est impossible à résoudre. Donc on a besoin d'autres approximations supplémentaires.

I.3. Approximation de Hartree

La complexité de résoudre l'équation (I.5), nous oblige à passer par d'autres approches pour résoudre ce problème. En 1928 Douglas Hartree [3] fut le premier à proposer une l'approximation qui consiste à remplacer un système réel composé d'électrons en interaction par un système fictif composé d'électrons indépendants plongés dans un potentiel effectif. Ce dernier est pris comme le potentiel moyen crée par les (N -1) électrons sur un électron quelconque et qui est un potentiel approximatif.

$$\Psi[\{R_l\}, \{r_i\}] = \prod_{i=1}^n \Psi_i(r_i) \quad (\text{I.7})$$

Les équations du système à résoudre seront données par :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_i + U_{ext}(R, r) + U_H(r) \right] \Psi_i(r_i) = \varepsilon_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{I.8})$$

Où le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron, le second représente à la fois le potentiel du aux interactions noyaux-noyaux et celles électron-noyaux et le troisième terme est le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree).

La fonction d'onde représentée par l'équation (I.7) dans l'approximation de Hartree n'est pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli (parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques). Pour corriger ce défaut Fock, a proposé d'appliquer le principe une autre Approximation dite Hartree-Fock [4].

I.4. Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Vladimir Fock [4], a proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique dans le cas d'un système à N électrons sous forme d'un déterminant de Slater [5] :

$$\Psi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_{N_e}(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_{N_e}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_1(r_{N_e}) & \Psi_2(r_{N_e}) & \dots & \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (\text{I.9})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation du déterminant, N étant le nombre d'électrons.

Le système d'équation (I.9) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Malgré que l'approche de Hartree-Fock permet de respecter le principe de Pauli, elle introduit l'effet d'échange, cependant elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation électronique du système et rendre le calcul très lourd de point de vue numérique. Pour remonter c'est difficile il faut donc continuer avec un autre cadre théorique, ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory) [6] numériquement moins coûteuse et plus efficaces que nous exposerons ci-dessous.

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La résolution de l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement possible les quantités Physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7] Offre ainsi des perspectives intéressantes puisque(en principe) elle permet d'obtenir la densité Électronique ρ et l'énergie totale du système exactement. La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [8,9] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en

terme de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 . La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire en r . Cette quantité est définie de la façon suivante :

$$\rho(r) = N \int_{\text{tout l'espace}} \dots \int_{\text{tout l'espace}} \Psi^*(r_1 \dots r_n) \Psi(r_1 \dots r_n) dr_1 \dots dr_n \quad (\text{I.10})$$

Et :

$$N = \int_{\text{tout l'espace}} \rho(r) \quad (\text{I.11})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par Pierre Hohenberg et Walter Kohn [10] (prix Nobel de chimie en 1998).

I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [10]. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle de la densité électronique, soit

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.12})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées. Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.13})$$

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{I.14})$$

Où $V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{I.15})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

I.5.2. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [11], ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise, une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E_{V_{ext}}[\rho]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I.16})$$

Où :

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H : désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{xc} : Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

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

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{eff}^2 + V_{eff}(r) \right] |\varphi_i(r)\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(r)\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{I.17})$$

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

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.18})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.19})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations appelées équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

I.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

- **L'effet d'échange**, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock [4] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Ψ .
- **La corrélation de coulomb** : est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{r-r'}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.
- **La correction de "self interaction"** : le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, et doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham [11] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I.7. L'approximation de la densité locale (LDA)

La difficulté principale dans les équations de Kohn-Sham réside dans la construction de terme D'échange et de corrélation. L'approximation locale dite (LDA) considère que E_{xc} dépend uniquement de la valeur locale de ρ [12] :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(r) dr \quad (\text{I.20})$$

Elle est valable dans les cas suivants :

- 1- L'échange et la corrélation sont dominés par la densité $\rho(r)$ au voisinage du point r .
- 2- Cet effet ne varie pas beaucoup avec la position. Cette approximation a été étudiée pour un système d'électrons en interaction avec une densité de charge constante (cette charge est nommée : gaz électronique uniforme). Mais elle a échoué pour les systèmes où la variation de la densité est rapide. Pour les systèmes de spin polarisé on se conduit naturellement à LSDA où S désigne le spin électronique alors la densité se décompose en deux parties $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$, par conséquent l'énergie E_{xc} sera écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] d^3r \quad (\text{I.21})$$

Il existe plusieurs paramètres pour l'énergie $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ comme celle de Perdew et al [13,14]. De plus cette énergie peut être décomposée en deux termes le terme d'échange et le terme de corrélation.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(r) \quad (\text{I.22})$$

I.8. L'approximation du gradient généralisé GGA

Les difficultés rencontrées avec LDA nécessitent la recherche d'une autre approximation, cette approximation est celle du gradient généralisé GGA [15]. Dans cette Approximation l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(r), \nabla \rho] dr \quad (\text{I.23})$$

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) d^3r \quad (\text{I.24})$$

I.9. Résolution des équations de Kohn-Sham

Résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les Fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés Orbitales de Kohn-Sham (K-S) :

$$\Psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (\text{I.25})$$

Où les $\Phi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_{ij} = 0 \quad (\text{I.26})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. La nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (\text{I.27})$$

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.28})$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α est un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

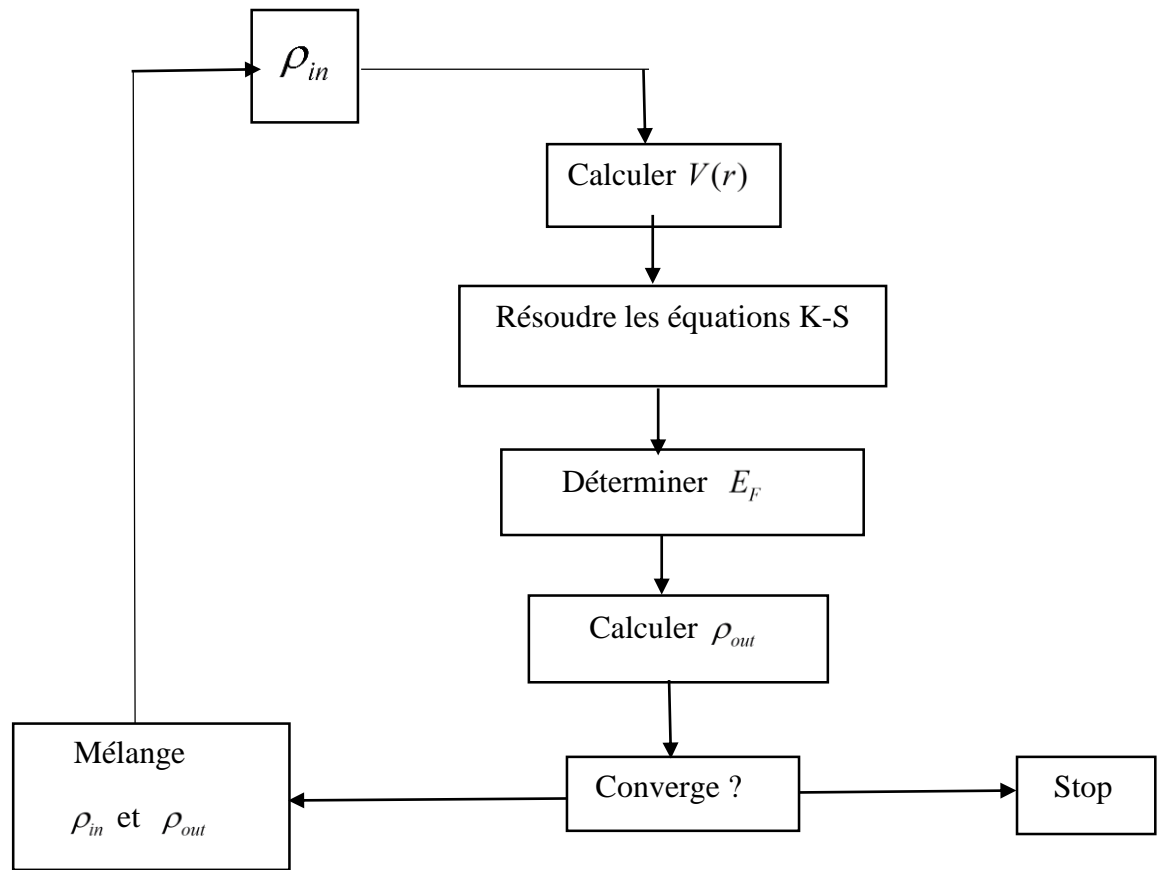


Figure I.1 : Cycle auto-cohérent permettant de résoudre les équations de kohn-Sham.

I.10. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [5] considère que l'espace est divisé en deux types de région : région de cœur et région interstitielle ; la région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{I.29})$$

Ω : Volume de la maille unitaire

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficient de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{I.30})$$

Où E_l : paramètre d'énergie de linéarisation.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

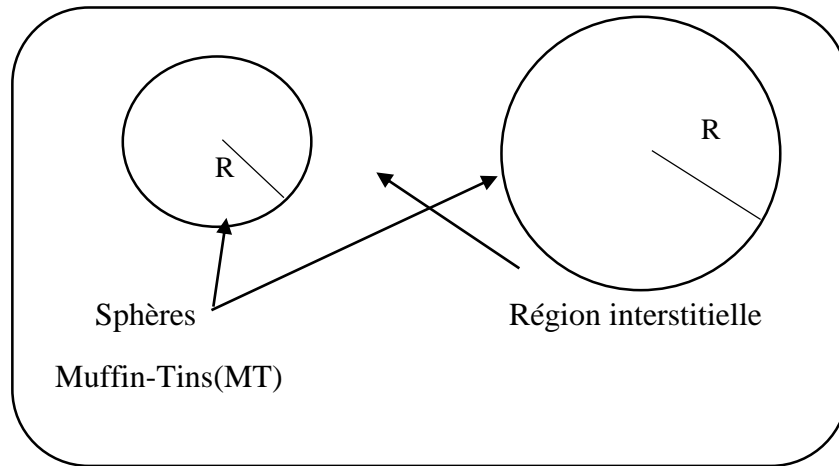


Figure. I.2 : Séparation de l'espace en région interstitielle et sphères Muffin-Tin (TM).

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{I.31})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergie E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve qu'il est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [16]. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [17], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(r_0)} \sum_G C_G j_l(|K+G|r_0) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{I.32})$$

J_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients vibrationnelle dans la méthode (APW). Les fonctions d'ondes se comportent comme ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l , les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifie que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (I.32) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [18], ainsi que celui de Koeling et Abrman [19]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

I.11. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

La méthode LAPW [20] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la cellule unité figure (I.2) en :

- Sphères atomiques non chevauchées centrées (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW.

Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin-tin figure (I.2) est aussi utilisée ; son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères I mais constant à l'extérieur II.

Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les U_l sont définis exactement comme dans la APW avec E_l fixe (Equation. I.30). La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{I.33})$$

En termes de base, la fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(r) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) + B_{lm} \dot{U} Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{I.34})$$

B_{lm} Sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions. $U_l(r)$ On remarque que dans la méthode LAPW, on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPWs) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APWs) dans la méthode APW Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{I.35})$$

Où : $O((\varepsilon - E_l)^2)$ Dénote l'erreur quadratique commise.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres, où la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre).

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

Dans la méthode LAPW, les énergies de bandes aux points k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

Le problème d'asymptote dans LAPW est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non découplage des ondes planes et les secteurs locaux, en

Comparaison avec la méthode APW.

I.12. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur, mais cette Condition n'est pas satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas, est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, dans ce cas, on doit Choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l [21].

I.13. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies Au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ et les métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état de semi-coeur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de coeur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales [22].

I-13-1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_0 \\ [A_m U_l(r, E_l) + B_m \dot{U}_l(r, E_l) + C_l m U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_0 \end{cases} \quad (\text{I.36})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large [23].

I.13.2. La méthode APW+LO

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh [24] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+LO » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+LO » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_0 \end{cases} \quad (\text{I.37})$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_0 \end{cases} \quad (\text{I.38})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+LO peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent lentement (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+LO et le reste avec une base LAPW [25].

I.14. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW [26], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.39})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_{\rho K} e^{iKr}, r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (\text{I.40})$$

I.15. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Dans la méthode FP-LAPW les fonctions de base et leurs dérivées sont continués aux limites des sphères MT, ceci permet de déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque vecteur d'onde plane et pour chaque atome [27]. Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle.

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (\text{I.41})$$

Avec : $k_n = k + K_N$

Et :

Ω : Est le volume de la cellule élémentaire.

k : Est le vecteur d'onde.

k_n : Est un vecteur du réseau réciproque.

Dans la région, elles s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions

Sphériques :

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_{lm}(E_l) + B_{lm} \dot{U}(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{I.42})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un Développement en ondes planes de Rayleigh [28].

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{I.43})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$u_l(E + \delta) = u_l(E) + \delta u_l(E) + \dots \quad (\text{I.44})$$

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{I.45})$$

$$a_l = \frac{\dot{u}(\frac{d}{dr}) j_l(k_n R_\alpha) - (\frac{du}{dr}) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(\frac{du_l}{dr}) \dot{u}_l - u_l (\frac{d\dot{u}}{dr}) \right]} \quad (\text{I.46})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{I.47})$$

$$b_l = \frac{(\frac{du_l}{dr}) j_l(k_l R_\alpha) - u_l (\frac{d}{dr}) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(\frac{du_l}{dr}) \dot{u}_l - u_l (\frac{d\dot{u}}{dr}) \right]} \quad (\text{I.48})$$

Et compte tenu de l'équation (I.44), les équations (I.45, I.46, I.47 et I.48) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{I.49})$$

$$a_l(k_n) = \left[\dot{u}_l j_l(n) - \dot{u}_l j_l(n) \right] \quad (\text{I.50})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{I.51})$$

$$b_l(k_n) = \left[u_l j_l(n) - u_l j_l(n) \right] \quad (\text{I.52})$$

Où $j_l(k_n R_\alpha)$ et remplacé par $j_l(n)$.

I.16. Le code de calcul Elk

Elk est un code de calcul pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la méthode FP-LAPW. Ce package est un programme qui permet d'accéder à l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes construits avec des électrons et noyaux comme des solides périodiques. Elk relativement n'est pas le plus rapide des codes mais il est sûrement le mieux accessoirisé et le mieux entretenu, grâce aux programmeurs qui y contribuent en fonction de leurs intérêts et leurs priorités de recherche. Elk est mis à la disposition du public dans le cadre du GNU General Public Licence et les sources sont libres d'accès (Open Source) [29].

Références

- [1] R.G.Parr et W.Yang .Density –Functional Theoriy of atoms and molecules .OXFORD University PRESS, (1989).
- [2] K.Ohno K.Esfarijani Y.Kawazoe.Computational Materials Science from Ab-initio to Monte Carlo Methods, Springer (1999).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [5] J.C.Slater, Phys.Rev.81, 385(1951).
- [6] D.Sholl ,J.A.Steckel, Density functional Theory :A Practical Introduction ,Wiley (2009).
- [7] Klaus Capelle, Braz. J. Phys., vol. 36, no 4A, 2006, p. 1318-1343.
- [8] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc., 23, 542, (1927).
- [9] E. Fermi, Un metodo satatistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome, Rend.Accad. Naz. Lincei, 6, (1927) 602.
- [10] P.Hohenberg et W.Kohn .Phys.Rev, vol 136,N°38, (1964).
- [11] Kohn W,Sham L,J.Pmys Rev 140 :A 1138 -8-(1965).
- [12] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145,561 (1966).
- [13] J. P. Perdew. Zunger. Phys. Rev. B, 23, 5048 (1981).
- [14] J. P. Perdew, S, Burke. M. Ernzerhof, Phys.Rev. Lett 77, 3865 (1996).
- [15] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys, Rev. B 45 13244 (1992).
- [16] V. Heine et M. J. G. Lee, Phys. Rev. Lett. 27,811 (1970).
- [17] M. B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic.
- [18] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [19] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041. 2 (1977).
- [20] G. Kress, J. Hafner et R.J. Needs, J.Phys. Condens. Matter4, 7451 (1992).
- [21] M. Aicha. La structure électronique des perovskites défectives en atome d'oxygène de type MNb (M=Ba, Sr):calcul des premiers principes .Mémoire de magister en physique. Université d’Oran, 72 p, (2010).
- [22] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [23] D.singh, phys.Rev.B 43, 6388 (1991).
- [24] E. Sjösted, L. Nordström, and D. J. Singh. "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method". Solid-state communications, 114(1): 15–20, March (2000).
- [25] T. L. Louks “The Augmented plane Wave Method “(Benjamin, New York) (1967).
- [26] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [27] T. L. Louks “The Augmented plane Wave Method “(Benjamin, New York) (1967).
- [28] El haj Hassan. Fouad, contribution à l’étude des propriétés électroniques et structurales des Composés à base de bore et de cuivre, thèse de doctorat Metz 2000.
- [29] <http://elk.6.3.2.sourceforge.net>.

Chapitre II

Cadre théorique des calculs ab-initio

II.1. Introduction

Depuis la naissance de la branche de spintronique, les Heuslers font encore l'objet de plusieurs recherches qui occupent une place intéressante en physique des matériaux à cause de leurs diverses propriétés magnétiques et électroniques. De l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétiques [1,2]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de mille composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un mélange 111 (également connu sous le nom "Half-Heusler) ou d'un mélange 211 stœchiométrie connu sous le nom du " Full- Heusler". La figure II.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

X_2YZ composés heusler

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

Figure II.1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

II.2. Propriétés structurales

II.2.1. les alliages demi-Heusler (Half-Heusler)

Ces alliages peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et l'autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, alors que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [3, 4, 5]. Les éléments X et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transition ou des éléments des terres rares. L'élément Z est un élément d'un groupe principal qu'il est plus électronégatif comme le Ge, Sn, Sb.

Les alliages demi-Heusler se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, $C1_b$) [3] où deux éléments forment une structure NaCl et le troisième occupe quatre sites tétraédrique du réseau (1/4,1/4,1/4) figure II.2. Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées, dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [6].

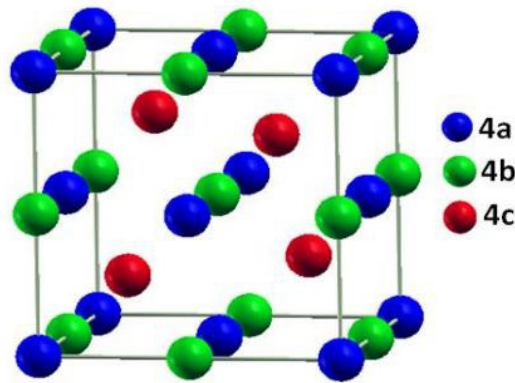


Figure II.2 : structure de demi-Heusler (Half-Heusler).

On trouve, trois arrangements atomiques différents et possibles dans ce type de structure comme l'indiquent le tableau suivant :

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

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

II.2.2. Les alliages Full Heusler (régulière et inverse)

Ce type est connu par sa formule générale X_2YZ où X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément non magnétique du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Dans des cas rarissimes, l'élément Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. Ces composés se cristallisent dans la structure cubique dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) [3], avec un prototype Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$) où les atomes X occupent les sites tétraédriques (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y se trouvent au niveau des sites octaédriques (1/2,1/2,1/2) et les atomes Z sont placés au sommet (0, 0, 0) et au centres des faces figure II.3. Dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($z(Y) > z(X)$), une structure inverse et différente est observée [7]. Souvent, cette

structure inverse est désignée dans la littérature par X, avec le prototype Hg_2CuTi les matériaux ayant cette structure cristallisent dans le groupe d'espace cubique F-43m (# 216) [3].

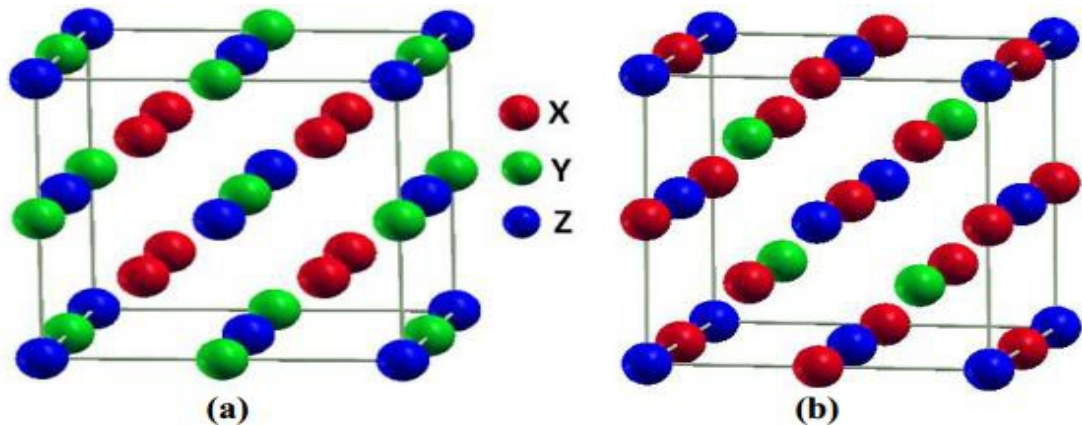


Figure II.3 : Les deux structures d'Heusler (Full-Heusler) : a) régulière ; b) inverse.

Généralement les atomes dans les alliages d'Heusler peuvent s'arranger sous plusieurs phases cristallographiques en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline où on distingue [3,4] :

- La phase L21 de type Cu_2MnAl qui a été expliquée précédemment, où tous les atomes sont parfaitement ordonnés.
- La phase B2 de type CsCl, où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase C1 de type CaF_2 , les sites correspondants aux atomes X et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase B32a de type NaTl où les atomes X qui occupent le réseau cfc, sont mélangés avec les atomes Y, alors que les atomes X sur les sites tétraédriques sont mélangés avec les atomes Z.
- La phase DO_3 de type BF_3 , les atomes X et Y ou les atomes X et Z sont distribués de façon aléatoire.
- La phase A_2 de type W (tungstène) où tous les sites atomiques sont occupés par hasard par les trois types d'atomes.

II.2.3. Les alliages d'Heusler quaternaires

Une autre famille des alliages d'Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb [8] appelés les alliages d'Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est

inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (fcc) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [9].

La figure II.4 illustre les structures non équivalentes possibles pour les alliages Heusler quaternaires et les différents types d'arrangement atomique avec leurs positions Wyckoff sont reportés dans le tableau II.2.

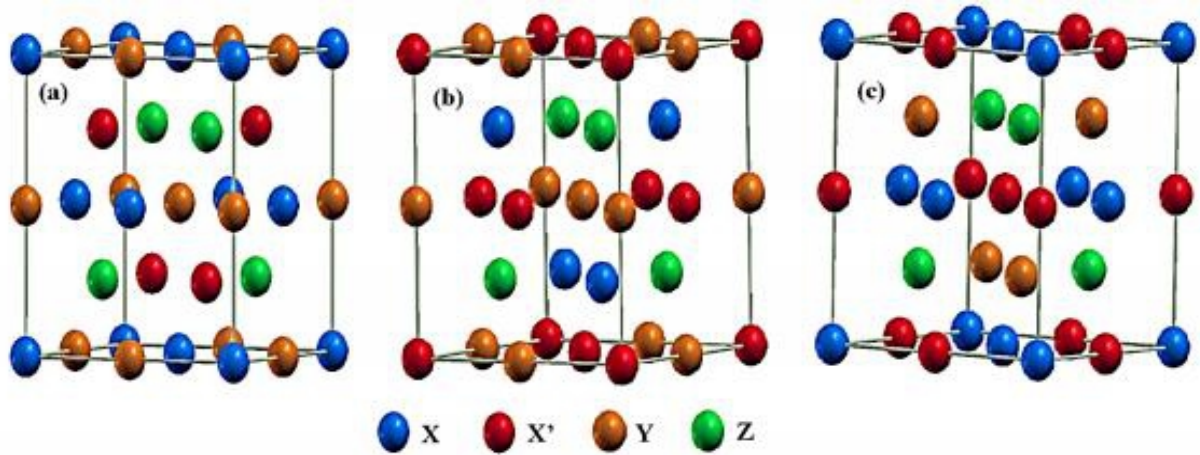


Figure II.4 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type I, (b) type II et (c) type III.

Tableau II.2 : Trois types différents d'arrangement atomique des composés $XX'YZ$.

Arrangement	X	X'	Y	Z
Type I	4a(0,0,0)	4c(1/2,1/2,1/2)	4b(1/4,1/4,1/4)	4d(3/4,3/4,3/4)
Type II	4b(1/4,1/4,1/4)	4c(1/2,1/2,1/2)	4a(0,0,0)	4d(3/4,3/4,3/4)
Type III	4a(0,0,0)	4b(1/4,1/4,1/4)	4c(1/2,1/2,1/2)	4d(3/4,3/4,3/4)

II.3. Demi-métallicité des alliages Heusler

R. A. de Groot et al[10]. Ont découvert le concept de demi-métal ferromagnétique par la première fois en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler (NiMnSb). Conventionnellement, les matériaux ferromagnétiques présentent une densité d'états électronique ($N(E_f)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : ($N_{\uparrow}(E_f)$) et spin minoritaires (down : ($N_{\downarrow}(E_f)$)). La polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, était alors définie par l'expression suivante:

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

La fonctionnalité ferromagnétisme demi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down au niveau de la structure de bandes énergétiques, ce qui résulte des propriétés de conduction totalement différentes entre les spins minoritaires et les spins majoritaires. Plus précisément, la demi-métallité s'agit d'un état de la matière où certains matériaux comme les composés d'Heusler montrent des propriétés métalliques pour une direction de spin, tandis qu'ils présentent des propriétés semi-conductrice ou même isolante dans l'autre orientation de spin. Ceci donne lieu à des polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante). La classification citée ci-dessus donne les différents types de ferromagnétisme demimétallique [11].

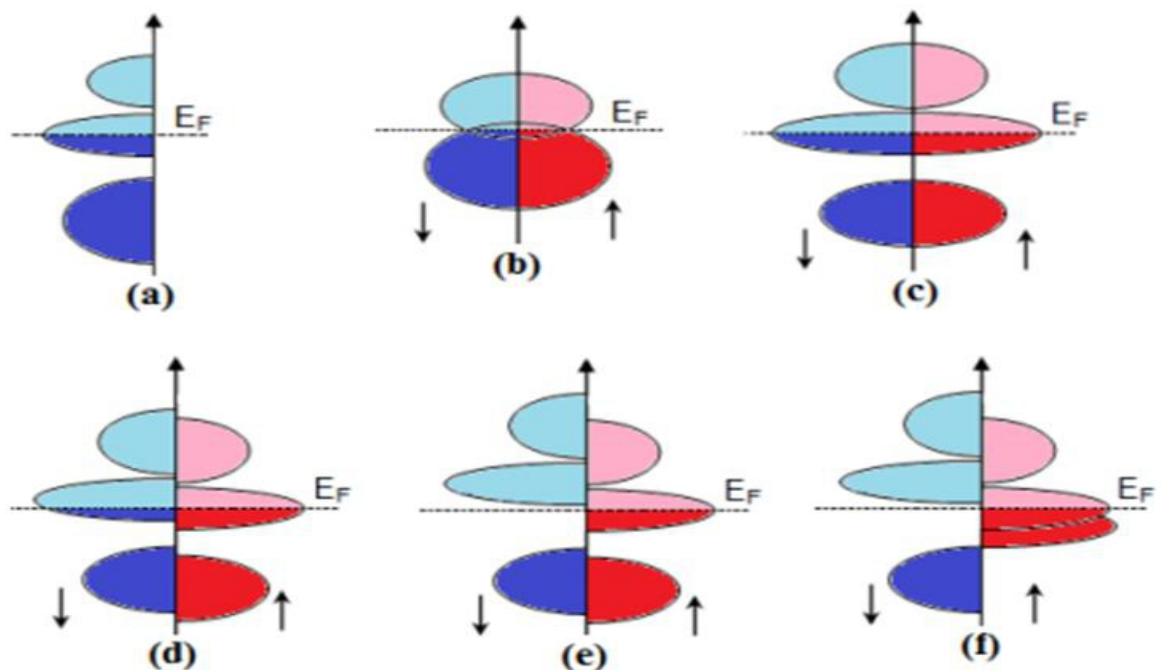


Figure II.5: Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un ferromagnétique, (e) un ferromagnétique demi-métallique, et (f) un ferrimagnétique demi-métallique .

Cette figure donne une représentation simplifiée de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement (1%) (c) un métal (spin polarisé) où les deux états sont identiques dans les deux directions de spin Up et Down et tout sont aussi occupés, (d) la DOS d'un composé ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (e) un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui joue un rôle d'un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin, enfin (f) le cas d'un demi-métal ferrimagnétique [12].

II.4. Propriétés magnétiques

L'état magnétique de la matière est contrôlé par quatre facteurs :

- Nature des atomes :
 1. Magnétisme : électrons dans l'orbite externe non appariée
 2. Non magnétique : électrons sur une orbite externe non appariée
- La distance entre les atomes : magnétiques est liée aux interactions (Coulomb signifie la Corrélation de charge et de spin).
- la direction et la valeur des moments magnétiques : des atomes (aléatoire, parallèle, non Parallèle).
- température curie T_c : (lorsque le matériau atteint la température des matériaux coréens perdent leurs propriétés).

II.4.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques. Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué. Selon la loi de Lenz, les courants induits donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué [13]. Il est caractérisé par :

- Une très faible aimantation, induite par le champ,
- Cette aimantation est opposée au champ.
- Une susceptibilité, pratiquement indépendante du champ (figure. II.6a).
- Une susceptibilité, pratiquement indépendante de la température (figure. II.6b) .
- Une susceptibilité négative et très faible (habituellement de l'ordre de 10^{-5}).

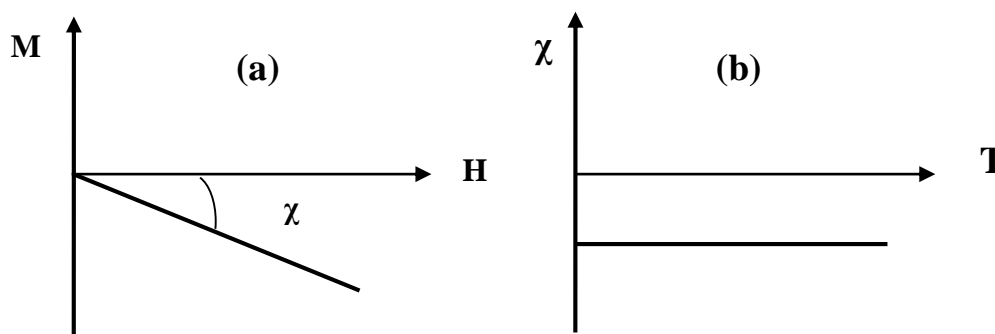


Figure II.6 : Variations sous champ magnétique H de l'aimantation M (a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique χ (b) pour une substance diamagnétique.

II.4.2. Paramagnétisme

Dans un grand nombre de cas, le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou partie des atomes. Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction, on parle alors de paramagnétisme des atomes libres (figure II.7a) [13].

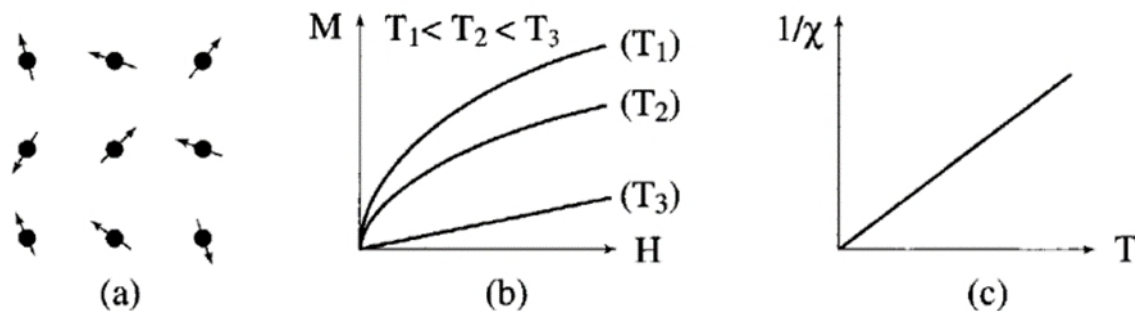


Figure II.7 : Paramagnétisme des atomes libres.

Le paramagnétisme est caractérisé par :

- Une très faible aimantation, induite par le champ,
- Cette aimantation est dans le même sens du champ
- L'aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante (figure II.7b).
- Les variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires avec l'augmentation de la température (figure II.7b).
- Une susceptibilité positive et faible (habituellement entre 10^{-3} à 10^{-5}).
- Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température.
- La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la Température augmente.

II.4.3. Ferromagnétisme

Contrairement au cas précédent, des interactions dites d'échange positives favorisent, dans une substance ferromagnétique, le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins (figure II.8a). Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé champ moléculaire, alignait les moments (ce champ fictif nous sera utile pour décrire le ferromagnétisme, mais en réalité ce n'est pas un vrai champ magnétique). Comme pour l'antiferromagnétisme, à haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique : c'est la loi de Curie-Weiss (figure II.8c) [13].

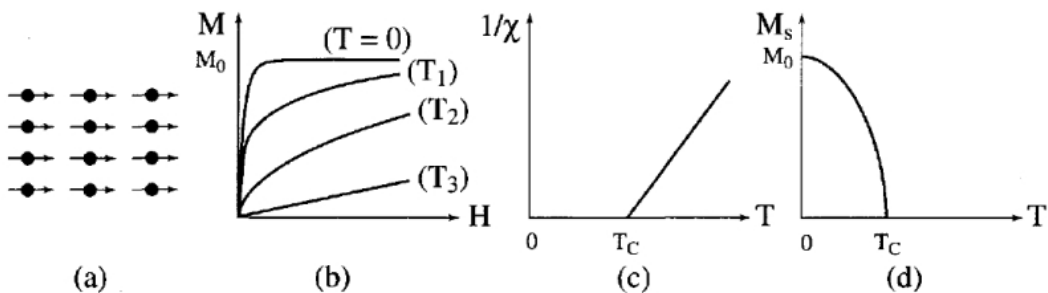


Figure II.8 : Ferromagnétisme (a) Réseau de moments magnétiques, (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$), (c) Variation thermique de $\chi^{-1} = f(T)$, et (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

II.4.4. Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme où la susceptibilité est faible et positive. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance poly cristalline, présente un minimum à une température dite température de Néel T_N . Ce maximum est dû à l'apparition, en dessous de T_N , d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent, dans les cas les plus simples, en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en absence de champ, l'aimantation totale est nulle. Cet arrangement antiparallèle est dû à des interactions entre atomes voisins appelées interactions négatives qui s'opposent à l'action d'un champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Entre 0 et T_N la susceptibilité augmente jusqu'à l'atteinte de son maximum à la température de Néel ; au delà de T_N on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétisme [13].

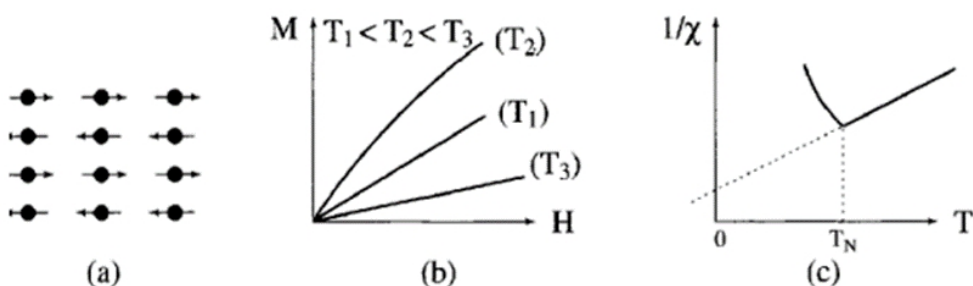


Figure II.9 : Antiferromagnétisme:(a) réseau de spins, (b) $M=f(H)$ et (c) $\chi^{-1} = f(T)$.

II.4.5. Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est une propriété de certains corps solides, le nom de cette propriété est tiré de celle des ferrites. Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Il se distingue à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul et du ferromagnétisme pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau

microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques. En absence d'un champ magnétique, les moments magnétiques des ions du cristal s'alignent antiparallèlement à l'intérieur du domaine de Weiss. Cependant les moments magnétiques opposés sont inégaux et ne se compensent pas totalement. On trouve alors un moment magnétique dans chaque domaine. A l'échelle du cristal, on n'observe aucun moment, étant donné que les domaines de Weiss sont dirigés dans toutes les directions. En présence d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ magnétique. Comme pour les matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques ont une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie, et deviennent paramagnétiques au-dessus de cette température [14].

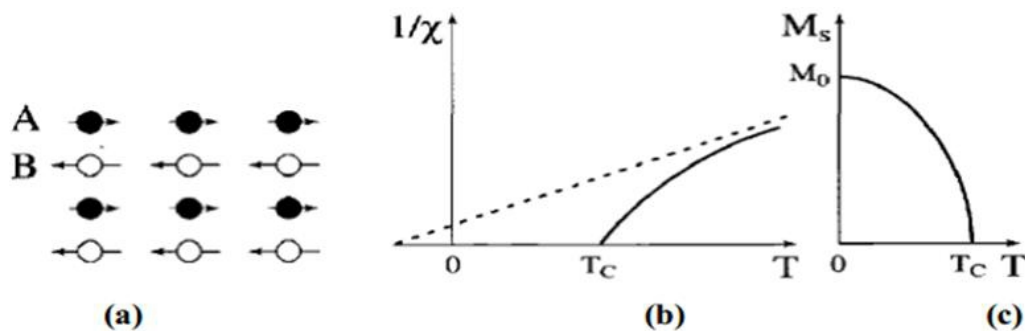


Figure II.10 : Ferrimagnétisme : (a) Réseau de spins, (b) Variation thermique de $\chi^{-1} = f(T)$ et (c) Variation thermique de l'aimantation spontanée M .

II.5. Les applications des alliages d'Heusler

II.5.1. Magnétorésistance Géante (GMR)

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [15] et A. Fert [16] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information. Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vanne de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement.



Figure II.11 : les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.

II.5.2. Magnétorésistance Tunnel (TMR)

La magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique et elle est similaire à la magnétorésistance géante. Les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [17], ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera et al sur des empilements $Co/Al_2O_3/CoFe$, que la TMR a connu un regain d'intérêt. La TMR a une structure semblable à celle des vanes de spin mais, à la différence que la couche séparatrice est une fine couche de matériau isolant appelée barrière tunnel (par exemple en alumine d'épaisseur 1,5nm) et donc il peut être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière et pour qu'il soit possible l'épaisseur de cette ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètres.



Figure II.12 : les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ (jonctions magnétiques tunnels) [18, 19, 20], permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR.

Cependant, d'autres applications d'ores sont déjà en voie d'industrialisation. La MRAM (pour Magnetic Random Access Memory) par exemple, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'informations. En général sont utilisés comme : têtes de lecture de disque dur, capteurs magnétiques, mémoires magnétiques MRAM, oscillateurs RF, logique reprogrammable.

Référence

- [1] G A Prinz , Science 282 1660.65, (1998).
- [2] C Chappert, A Fert and F N van Dau, Nature Mater.6 813, (2007).
- [3] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [4] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [5] S. Sakurada, N. Shutoh, Appl Phys Lett 86 ,082105,(2005).
- [6] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 ,75-184,(1988).
- [7] M. Puselj, Z. Ban, Croat Chem Acta 41 (1969) 79.
- [8] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009)
- [9] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 ,(2011)
- [10] R. A. de Groot and F. M. Mueller, « New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets » Phys. Rev. Lett, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. (1983).
- [11] M. Hehn, F. Montaigne, A. Schuhl, « Magnetoresistance geante et electronique de spin », Techniques de l'Ingenieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10-Nov,(2002)
- [12] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [13] Magnétisme I – Fondements, Etienne du TRÉMOLET de LACHEISSERIE, Collection Grenoble Sciences, EDP Sciences,(2000).
- [14] MEMOIRE Présenté par Mr ASFOUR Issam [pa 11/12] (2014/2015).
- [15] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Phys Rev Lett 57 2442, (1986).
- [16] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, Phys Rev Lett 61 2472, (1988).
- [17] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem., 119, 680; Angew. Chem, (2007).
- [18] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, Jpn J Appl Phys 42 L419, (2003).
- [19] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, Appl Phys Lett 85 ,79, (2004).
- [20] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, Appl Phys Lett 94 , 142504, (2009).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés V_2FeAs et V_2FeSb , dans le cadre de la DFT [1]. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [2] qu'est implémentée dans le code Elk [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGA-PBE [4]. En tenant compte des fortes corrélations entre les électrons des orbitales d des atomes des transitions V et Fe, en utilisant l'approximation GGA+U, afin de comparer nos résultats avec d'autres travaux trouvés dans la littérature.

III.2. Détails de calculs

L'optimisation structurale, les calculs de la structure électronique et l'étude des propriétés magnétiques des alliages d'Heusler V_2FeAs et V_2FeSb sont effectuées par la méthode FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT à l'aide de code de calcul Elk, qui plus performant dans l'étude des systèmes magnétiques. Pour le traitement de l'énergie d'échange et corrélation nous avons fait appel à l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE (96) proposée par Perdew *et al.*

Tableau III.1. La configuration électronique et les R_{MT} (u.a) des alliages d'Heuseler V_2FeAs et V_2FeSb .

Matériau	Structure		Configurations électroniques	R_{MT} (u.a)	$R_{MT} \times K_{max}$	La grille	l_{max}
V_2FeAs	Cu ₂ MnAl	FM	V: [Ar]4s ² 3d ³ Fe:[Ar]4s ² 3d ⁶ As:[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	V= 2.25 Fe= 2.30 As= 2.30	8	12×12×12	7
		NM					
	Hg ₂ CuTi	FeM			8	12×12×12	7
		NM					
V_2FeSb	Cu ₂ MnAl	FM	V: [Ar] 4s ² 3d ³ Fe:[Ar]4s ² 3d ⁶ Sb:[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	V=2.25 Fe=2.30 Sb= 2.35	8	12×12×12	7
		NM					
	Hg ₂ CuTi	FeM			8	12×12×12	7
		NM					

FeM : ferrimagnétique, M : magnétique, NM : non-magnétique, FM : ferromagnétique

La fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont développés par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchantes entourant les sites atomiques et par des ondes planes dans la région interstitielle. Dans cette étude, nous avons aussi développé les fonctions de base jusqu'à $R_{min} \times |G+K| = 8$ où, R_{MT} est le plus petit rayon muffin dans

la cellule unitaire et $\max|G+K|$ est le rayon d'onde plane (le module maximum du vecteur d'onde dans le réseau réciproque). Le développement radial du potentiel et de densité de charge en l est effectué jusqu'à $l_{max}=7$. La longueur maximale du vecteur K_{max} de la zone de Brillouin pour le développement du potentiel et de densité de charge est de $12 (u.a^{-1})$. Pour l'intégration dans l'espace réciproque des k , nous avons constaté qu'une grille $12 \times 12 \times 12$ k -points est suffisante pour assurer la convergence de l'énergie totale et de la densité de charge.

III.3. Optimisations structurales et configurations magnétiques

Pour déterminer les paramètres structuraux des alliages d'Heusler V_2FeAs et V_2FeSb pour les deux structures de types Cu_2MnAl (#225) et Hg_2CuTi (#216), nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille. Le but est surtout de valider méthode de calcul.

Ces derniers sont obtenus par ajustement de l'énergie totale E en fonction du volume V à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par l'expression suivante :

$$E_{tot} = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \quad (\text{III.1})$$

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

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

La dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{p=0} \quad (\text{III.3})$$

L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1 avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature à titre de comparaison.

Les figures III.1 et III.2 présentent la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour nos deux composés V_2FeAs et V_2FeSb calculée par l'approximation GGA-PBE dans les deux phases (Cu_2MnAl et Hg_2CuTi) et pour les deux configurations magnétiques et non-magnétique (**nom-magnétique « sans spin » et magnétique « avec spin »**).

Les résultats obtenus montrent clairement que la configuration magnétique la plus stable est la configuration ferrimagnétique pour V_2FeAs et V_2FeSb dans la structure Heusler régulière (Cu_2MnAl) et Heusler inverse (Hg_2CuTi) respectivement.

Pour le composé V_2FeAs , l'énergie d'équilibre dans la structure de type Hg_2CuTi est supérieure à celle du type Cu_2MnAl ce qui indique que la dernière structure est énergétiquement plus stable. Ainsi, les atomes V occupent de préférence le site 4a (0.0, 0.0, 0.0) et alors que les atomes Fe et As préfèrent d'occuper les sites 4b (0.5, 0.5, 0.5) et 4d (0.75, 0.75, 0.75), respectivement.

Pour le composé V_2FeSb , énergétiquement la structure la plus stable est Hg_2CuTi . Par conséquent, les atomes V occupent de préférence les sites 4a (0.0, 0.0, 0.0) et 4c (0.25, 0.25, 0.25) alors que les atomes Fe et Sb préfèrent d'occuper les sites 4b (0.5, 0.5, 0.5) et 4d (0.75, 0.75, 0.75), respectivement.

Il est clair que pour les deux alliages étudiés, la configuration ferrimagnétique est plus stable que celle non-magnétique puis qu'elle présente une énergie plus basse dans les deux structures. D'après les deux figures **III.1** et **III.2**, on constate aussi que la différence d'énergie entre les états ferrimagnétique et non-magnétique dans la structure Hg_2CuTi aux volumes d'équilibre est très petite correspondants relativement à 0.041 eV et 0.031 eV pour V_2FeAs et V_2FeSb , respectivement. Cette différence d'énergie entre la configuration ferrimagnétique et non-magnétique pour V_2FeSb en parfait accord avec l'étude de Naisheng Xing et all **[6]**, où ils ont prouvé que la différence d'énergie entre les courbes (ferrimagnétique et non-magnétique) diminue avec l'augmentation de numéro atomique dans les composés d'Heusler inverses V_2YSb ($Y = Cr, Mn, Fe$).

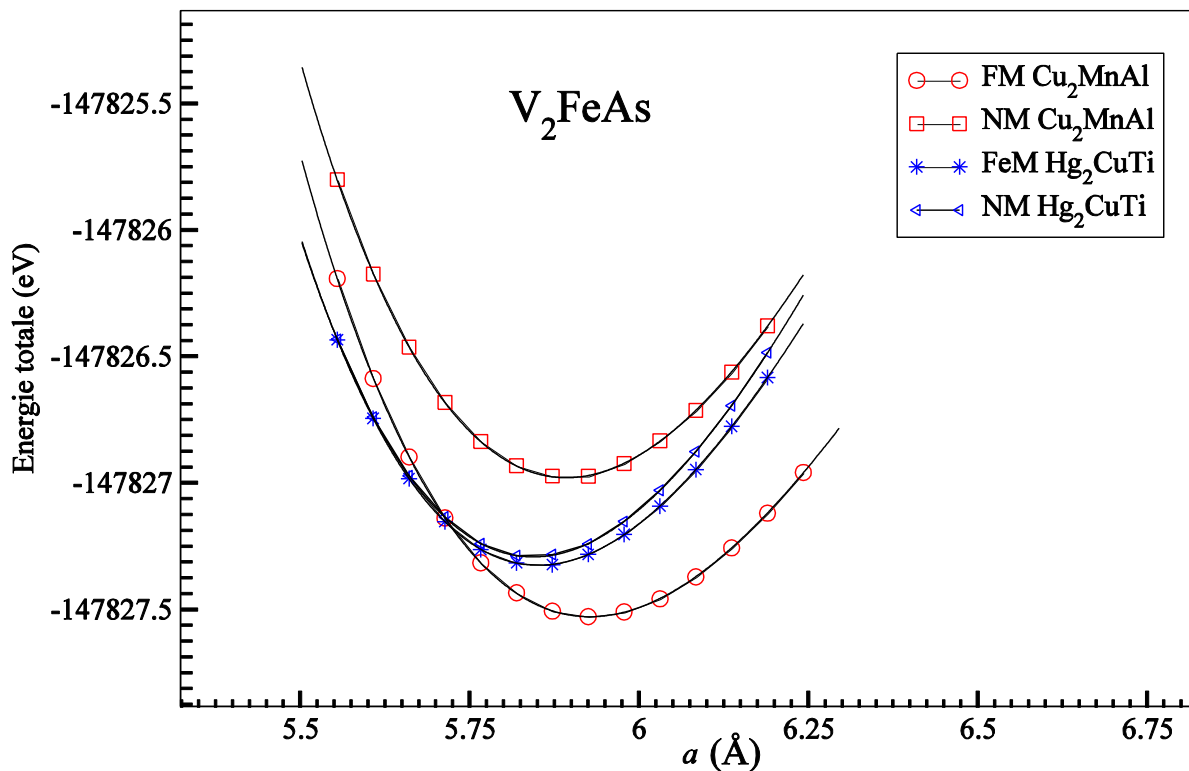


Figure III.1. L'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé V_2FeAs dans les deux phases structurales Cu_2MnAl et Hg_2CuTi .

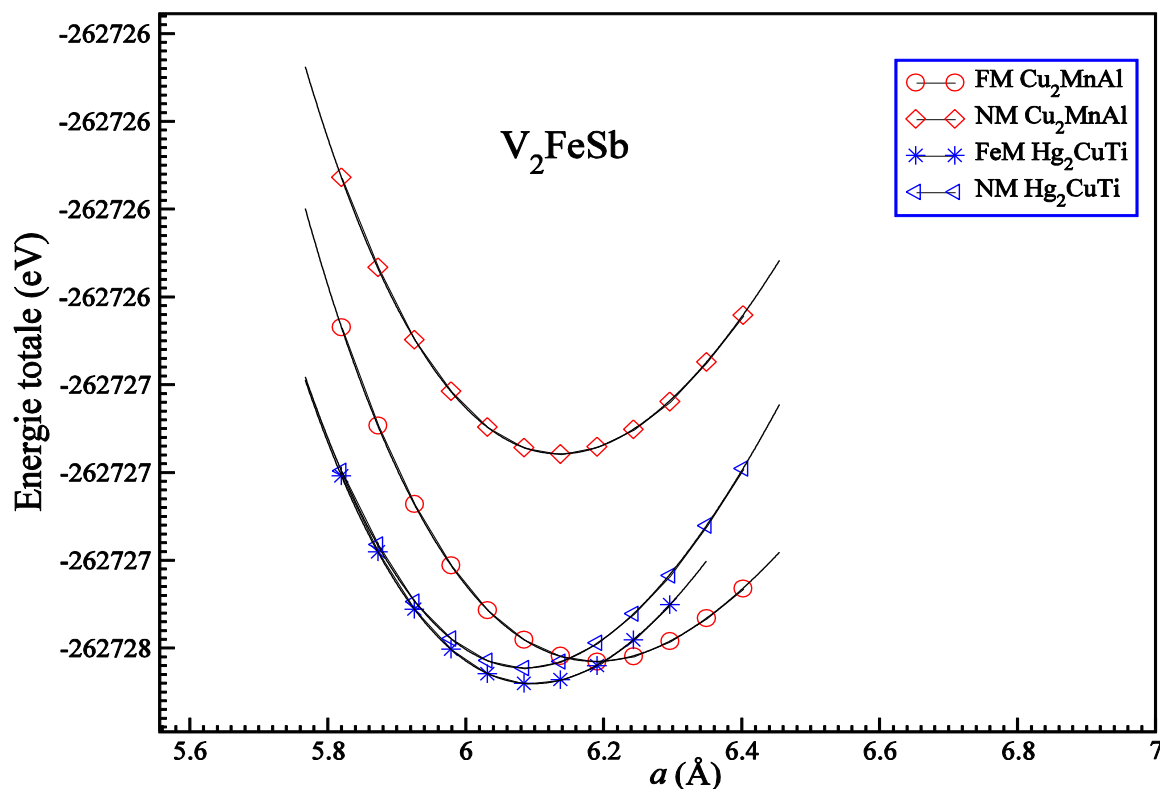


Figure III.2. L'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le composé V_2FeSb dans les deux phases structurales Cu_2MnAl et Hg_2CuTi .

Tableau III.2. Les paramètres de maille d'équilibre a (Å), le module de compression B (Gpa), la dérivée du module de compression B' et ΔE différence d'énergie entre les configurations : Magnétiques et Non magnétiques.

Matériau	Structure			a (Å)	B_0 (GPa)	B'	Energie de cohésion (eV/atome)	ΔE (eV)	
V ₂ FeAs	Hg ₂ CuTi	FeM	Notre travail	5.85	198.51	5.14	-6.47	-0.041	
		NM		5.84	205.13	4.92	-		
	Cu ₂ MnAl	FM		5.92	172.78	5.36	-6.52	-0.016	
		NM		5.89	197.73	4.84	-		
	Autre [7]			5.82	-	-	-	-	
	Autre [8]			5.86	-	-	-	-	
V ₂ FeSb	Hg ₂ CuTi	FeM	Notre travail	6.09	180.42	5.74	-6.57	-0.031	
		NM		6.08	190.10	4.52	-		
	Cu ₂ MnAl	FM		6.18	146.88	5.42	-6.55	-0.023	
		NM		6.13	181.04	4.53	-		
	Autre [6]			6.09	-	-	-	0.06	
	FeM : ferrimagnétique, M : magnétique, NM : non-magnétique, FM : ferromagnétique								

D'après le tableau (III.2) on note que les paramètres de maille d'équilibre calculés sont en bon accord avec ceux trouvés par d'autres calculs théoriques [6, 7, 8] dans la structure Hg₂CuTi pour les deux phases ferrimagnétique et non-magnétique des alliages V₂FeAs et V₂FeSb.

Ainsi, selon la règle traditionnelle de préférence de site (the site-preference rule (SPR)) [9] la structure de type Hg₂CuTi devrait être plus favorable que la structure de type Cu₂MnAl pour les deux composés V₂FeAs et V₂FeSb car l'atome Fe est plus électronégatif que l'atome V, c'est-à-dire l'atome Fe a plus d'électrons de valence que l'atome de vanadium V. Mais, dans cette étude, nous avons prouvé que l'un des composés étudié (V₂FeAs) ne suit pas la tendance citée pour l'élément 3d (V) et peut être considéré comme une exception. Le résultat obtenu pour V₂FeSb est totalement en accord avec la règle de préférence de site. Pour ce composé, les résultats disponibles sont uniquement dans la structure Hg₂CuTi [6] et aucune étude disponible pour confirmer la règle de préférence de site (Naisheng Xing a justifié la stabilité de l'alliage V₂FeSb dans la structure de type Hg₂CuTi par la règle citée SPR sans calcul d'optimisation). Cependant, notre résultat pour V₂FeAs, est entièrement opposé à celui trouvé par Xingzhe et al [8] qui ont trouvé la stabilité de l'alliage d'Heusler V₂FeAs dans la structure de type Hg₂CuTi et confirme la règle précédente. On rappelle que ce dernier a employé la méthode du pseudo potentiel incorporé dans le code VASP [8]. On a aussi rapporté dans le tableau III.2 l'énergie de cohésion E_{Coh} qui est définie comme l'énergie totale de l'alliage à l'équilibre moins la somme des énergies totales des constituants

atomiques pures de ce composé. L'énergie cohésion reflète la force qui lie les atomes entre eux à l'état solide. Elle est calculée pour un atome à partir de la relation suivante :

$$E_{coh}^{V_2FeZ} = \frac{[E_{tot}^{V_2FeZ} - (2E_V + E_{Fe} + E_Z)]}{4} \quad (\text{III.4})$$

Où $E_{tot}^{V_2FeZ}$ (Z=As, Sb) réfère à l'énergie totale de l'alliage. E_V , E_{Fe} et E_Z (Z=As, Sb) sont les énergies totales des constituants élémentaires purs.

Nous pouvons constater aussi que les valeurs de l'énergie de cohésions sont négatives pour les composés étudiés, ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de ces composés dans les deux types de structure dans la phase ferrimagnétique. On remarque que l'énergie de cohésion dans la structure Hg₂CuTi est inférieure, en valeur absolue, à celle de la structure Cu₂MnAl puisque cette dernière est l'état fondamental de l'alliage V₂FeSb où il est énergétiquement plus stable.

III.4. Propriétés électroniques

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

Dans cette partie, nous présenterons les structures électroniques des composés étudiés (V₂FeAs et V₂FeSb) à savoir la structure de bandes et les densités d'états totale et partielle en utilisant GGA-PBE et GGA + U uniquement de la structure Hg₂CuTi afin de prédire et comprendre le comportement demi-métallique. Nous allons analyser les structures électroniques pour comprendre la nature et l'origine de comportement demi-métallique et l'influence des fortes corrélations sur l'énergie de gap dans les alliages d'Heusler étudiés.

III.4.1. Calcul par l'approche GGA-PBE :

Pour étudier et comprendre le caractère demi-métallique des composés V₂FeAs et V₂FeSb, nous avons d'abord essayé d'étudier leurs structures électroniques en utilisant en premier lieu l'approximation GGA-PBE. Nous présentons sur les figures III.3 et III.4 les structures de bandes polarisées en spin des composés V₂FeAs et V₂FeSb calculées aux paramètres d'équilibre correspondantes dans la structure Hg₂CuTi, le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

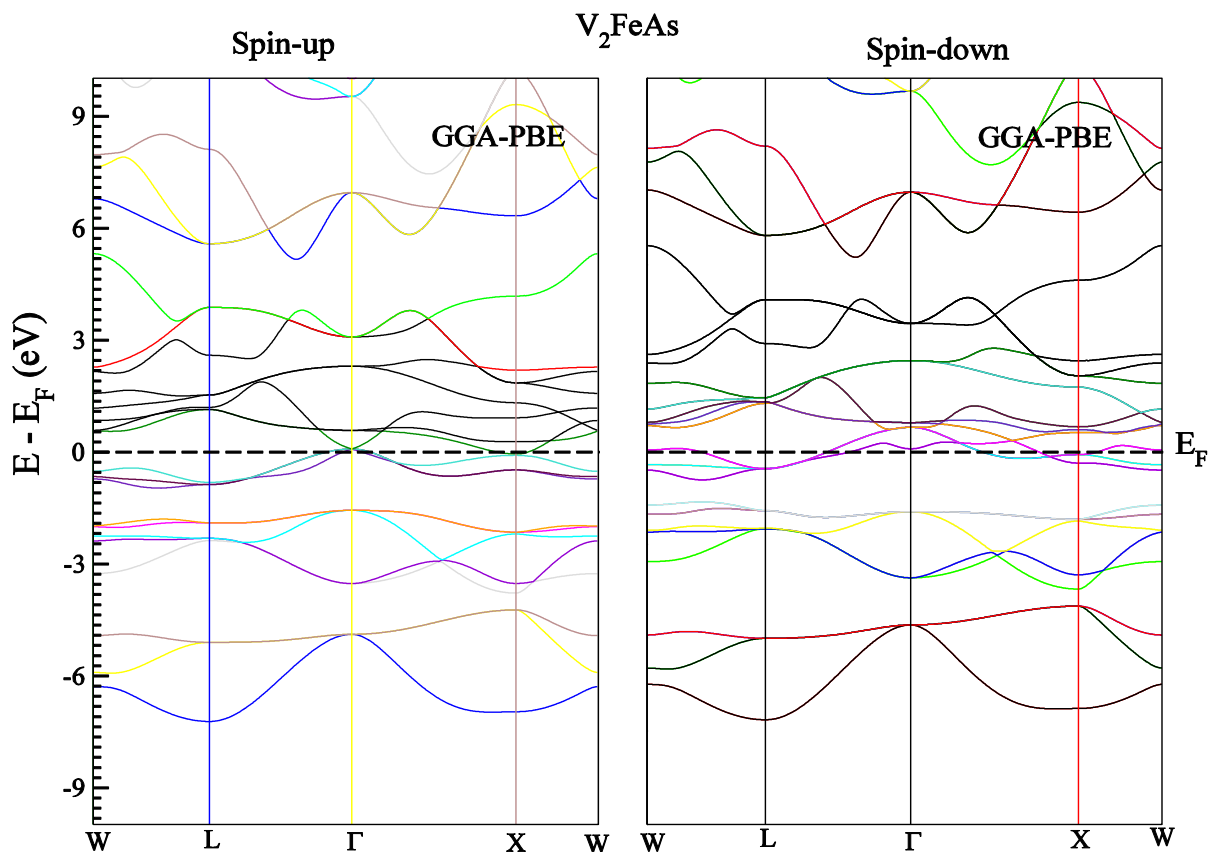


Figure III.3. Structure de bandes polarisées en spin de V_2FeAs calculée par l'approche GGA-PBE dans la structure d'Heusler régulière.

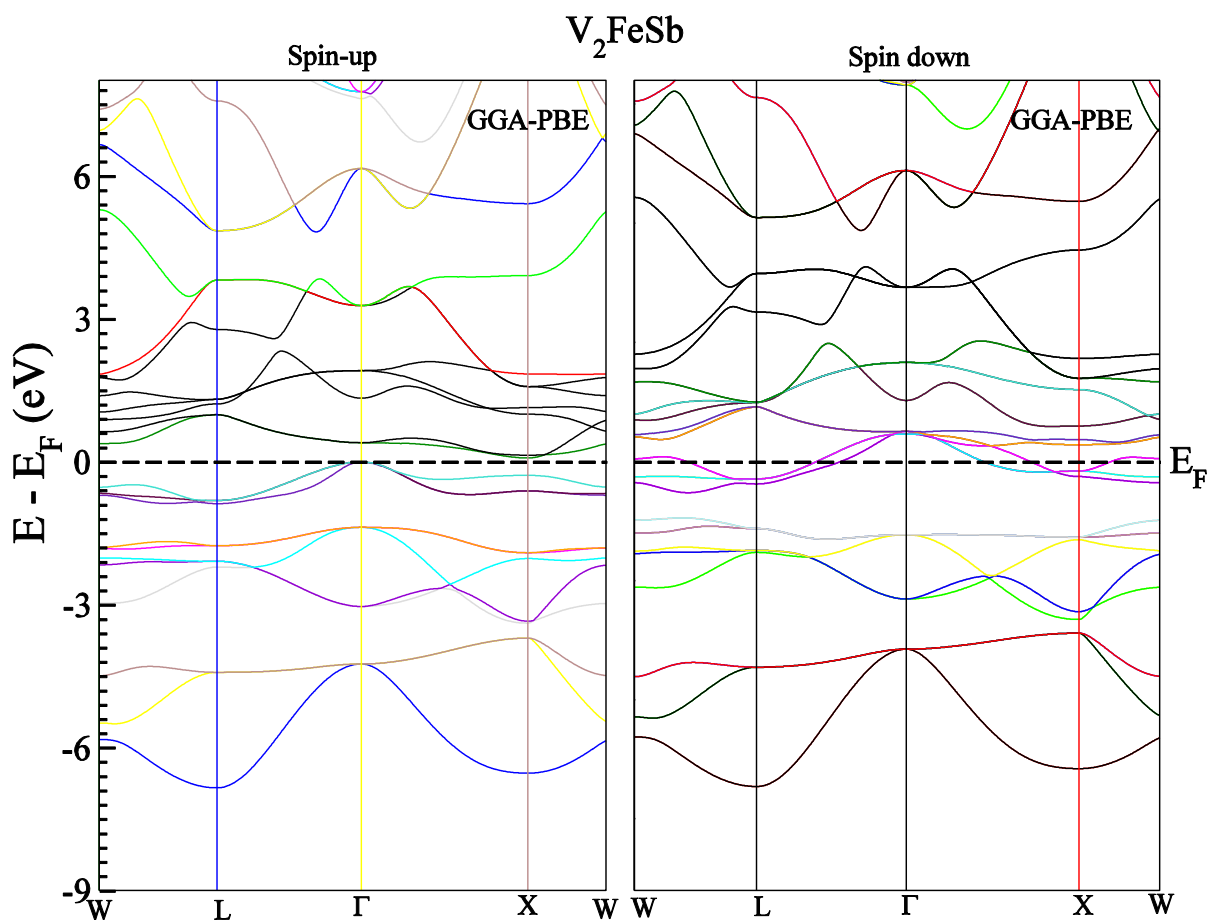


Figure III.4. Structure de bandes polarisées en spin de V_2FeSb calculée par l'approche GGA-PBE dans la structure d'Heusler inverse.

Les structures de bande des composés V_2FeAs et V_2FeSb montrent clairement un caractère métallique pour la direction de spin minoritaire (down) et la présence des états non nulle au niveau de Fermi pour la direction de spin majoritaires (up) 0.11 states/eV.unit cell, et 0.023 states/eV.unit.cell pour V_2FeAs et V_2FeSb , respectivement. La polarisation de spin P au niveau de Fermi E_F est 89.5% et 97.98% pour V_2FeAs et V_2FeSb , respectivement. On rappelle que la polarisation [10] de spin d'un matériau est définis comme :

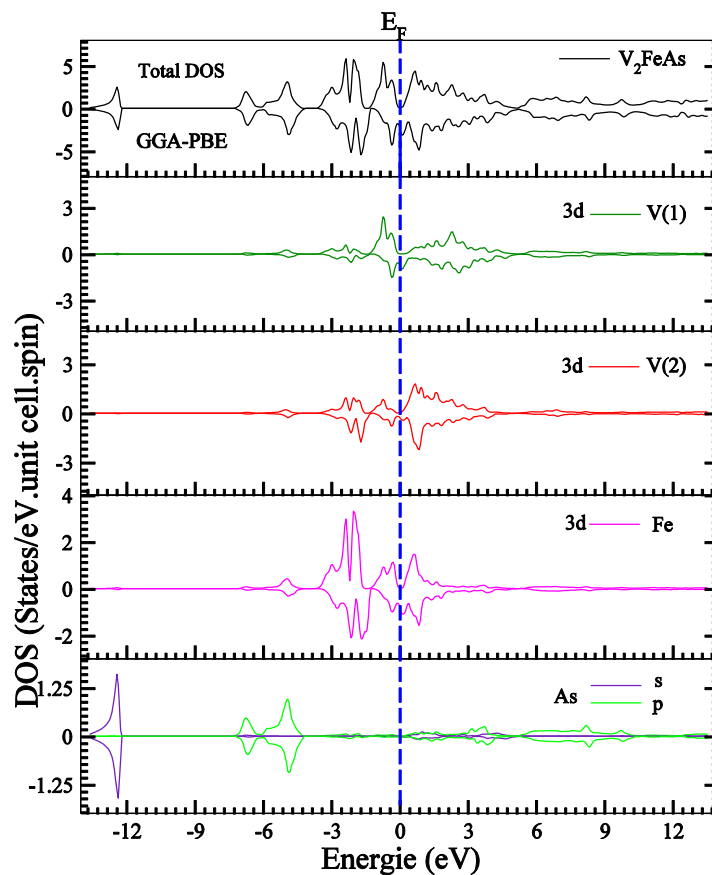
$$P = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow}) \quad (\text{III.5})$$

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

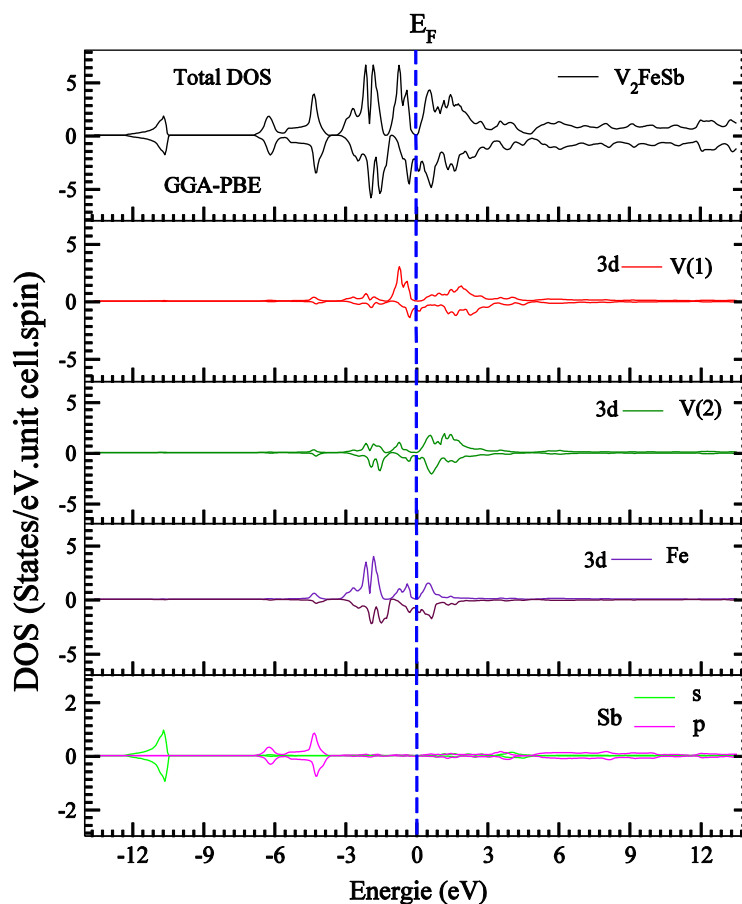
Le calcul de la densité électronique (DOS) permet de comprendre l'origine de la structure de bande. Les densités d'états totales et partielles des spins majoritaires et des spins minoritaires des composés V_2FeAs et V_2FeSb sont illustrées respectivement dans les figures III.5 et figures III.6 en utilisant l'approximation GGA-PBE. La densité d'états au niveau de Fermi est différente de zéro pour les spins Up pour les deux composés étudiés.

D'après les figures (III.5 et III.6), la direction de spin minoritaire (dn) montre un comportement métallique tandis que la direction de spin majoritaire présente des états d presque nuls autour du niveau de Fermi E_F . Les états basses énergie (-4 eV et -6 eV) sont relatives aux bandes p des atomes As et Sb. La bande s est très basse en énergie et bien séparée des autres bandes. On remarque aussi les états d pour les deux composés étudiés sont larges à l'échelle d'énergie et s'étendent de -4 eV à +6 eV à cause de forte hybridation entre les états d des atomes de transitions. La densité d'états totale (TDOS) autour de niveau de Fermi E_F pour V_2FeAs et V_2FeSb est due d'une hybridation entre les états 3d des atomes de transitions (V(1), V(2) et Fe). Les états s et p des atomes As et Sb occupent les parties basses énergie et présentent une faible contribution autour de niveau de Fermi E_F . Selon les deux figure précédentes (III.5 et III.6) et pour les deux directions de spin majoritaires et minoritaires, il est remarquable que l'état 3d de l'atome V(1), V(2) et Fe présente une séparation (décalage) importante entre l'état de spin majoritaires et l'état de spin minoritaires, alors que la séparation (décalage) entre ces deux états de spins est négligeable dans les atomes As et Sb. Ceci se justifie comme nous allons voir dans les propriétés magnétiques par la valeur du moment magnétique qui est relativement importante dans l'atome V(1) et V(2) et l'atome Fe est négligeable dans les atomes As et Sb.

Il est clair que selon cette étude et comme une vue globale, l'approximation GGA ne met pas en évidence le caractère demi-métallique au niveau de Fermi E_F [11]. Pour atteindre l'objectif de notre travail de mettre en évidence le phénomène de la demi-métallité (polarisation de spin 100% au niveau de Fermi) en tenant comptes les fortes corrélations électroniques des atomes de transitions V et Fe en utilisant la méthode GGA+U.



FigureIII.5. Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2FeAs calculées par GGA-PBE.



FigureIII.6. Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2FeSb calculées par GGA-PBE.

III.4.2. Calcul par l'approche GGA+U

Comme nous venons le voir, l'approximation GGA-PBE n'était pas suffisante pour décrire très correctement la structure électronique des Heusler inverses V_2FeAs et V_2FeSb . C'est la raison pour laquelle, nous avons mis à profit la méthode GGA+U. Dans cette méthode trois paramètres d'entrée sont nécessaires pour les électrons de l'orbitale 3d : ce sont les intégrales de Slater F_0 , F_2 et F_4 [12]. On rappelle que l'interaction coulombienne est importante dans un atome libre que dans un solide. En se basant sur ce principe et sur l'étude de Kandpal et *al* où, $U_{free\ atome} = 19\ eV$ et $U_{free\ atome} = 26\ eV$ pour V et Fe, respectivement [13, 14]. Ensuite nous avons fixé la valeur de terme d'échange J ($J = 0.0\ eV$) et nous avons testé plusieurs valeurs de U. Dans ce qui suit, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus par les valeurs de U bien spécifique : (pour V_2FeAs $U_V : 3.02508\ eV$, $U_{Fe} : 2.9818\ eV$ et pour V_2FeSb $U_V = 1.50209\ eV$, $U_{Fe} = 2.83896\ eV$)

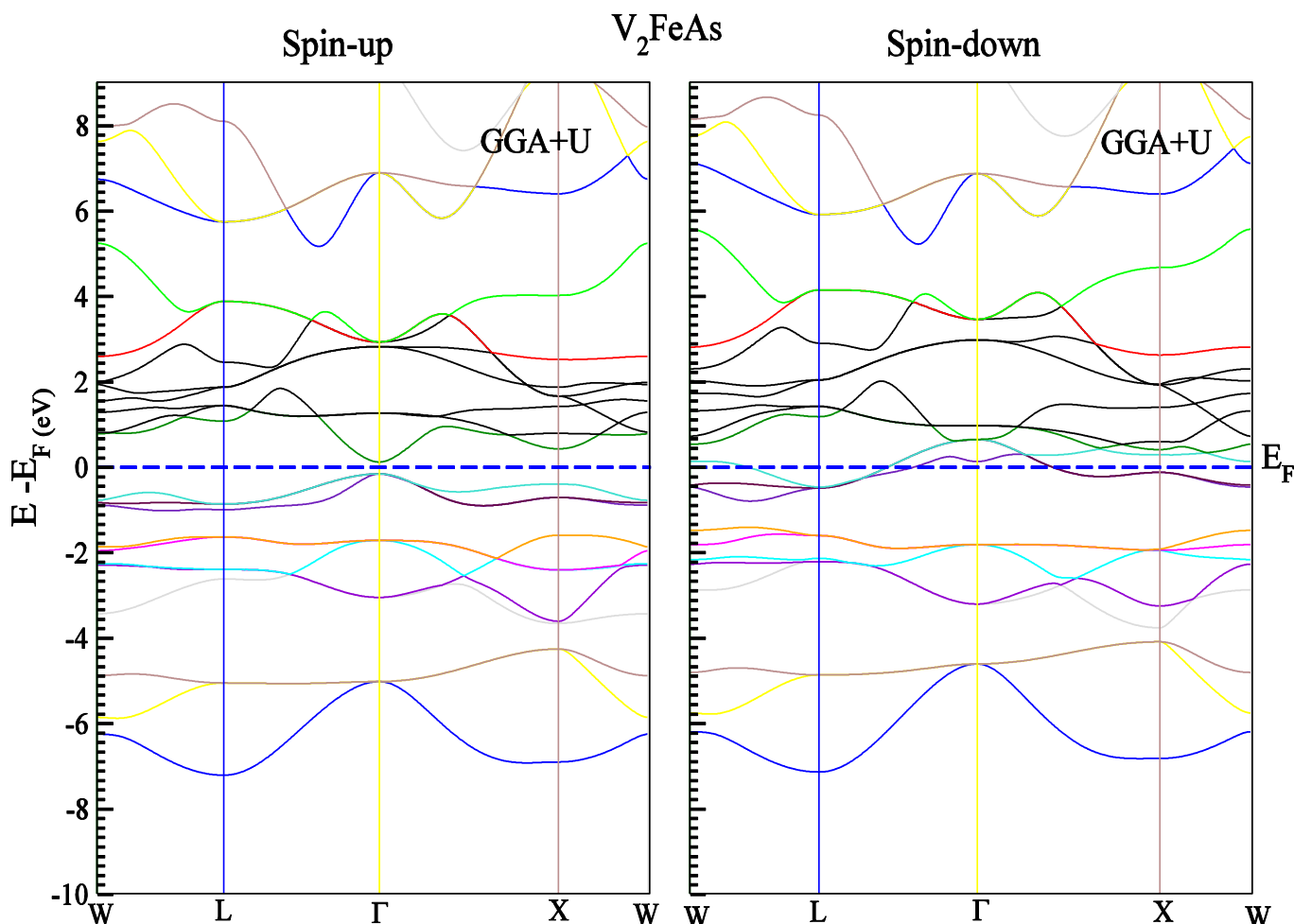


Figure III.7. Structure de bande polarisée en spin de V_2FeAs calculée par l'approche GGA+U dans la structure d'Heusler régulière.

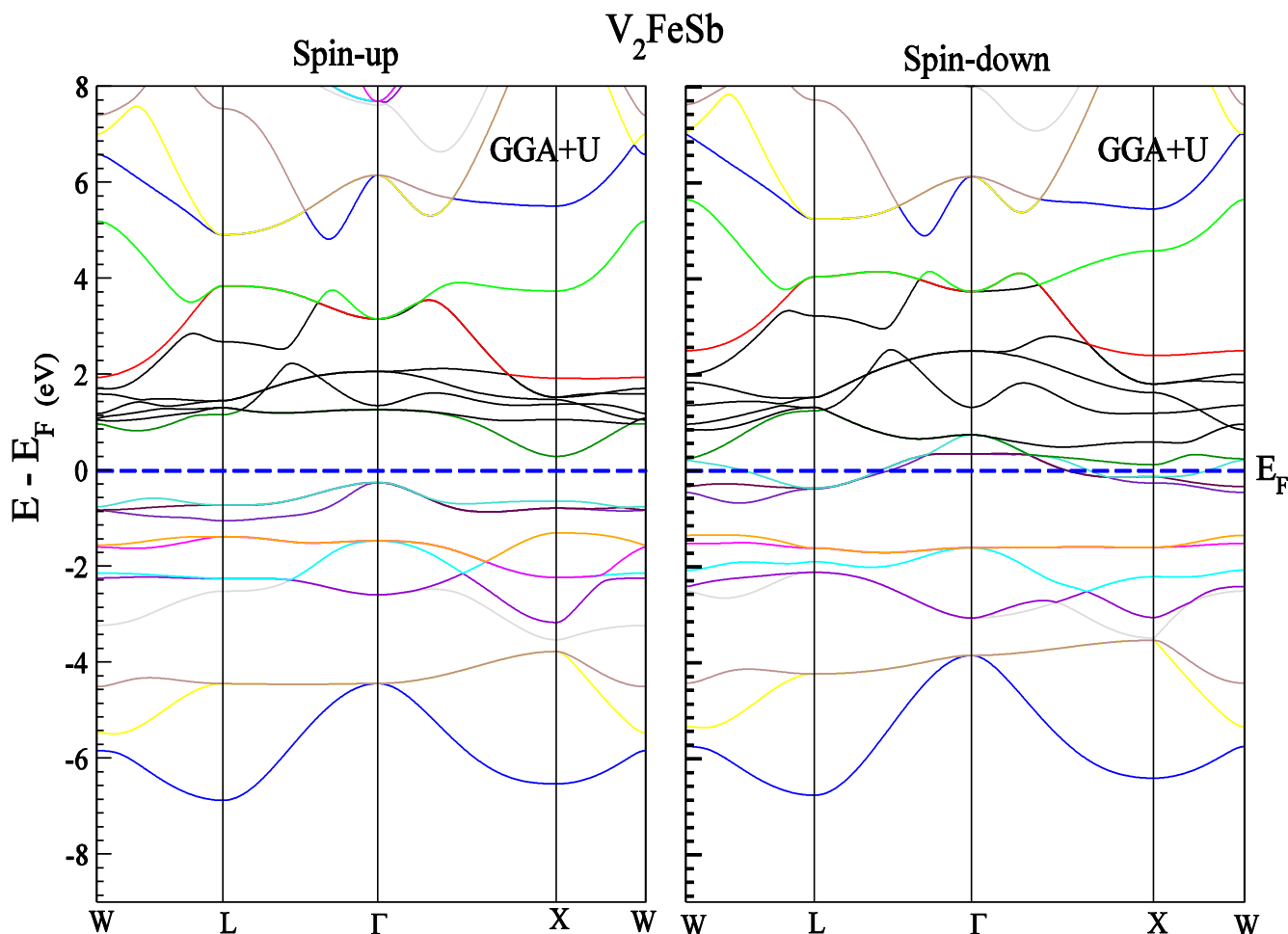


Figure III.8. Structure de bandes polarisées en spin de V_2FeSb calculée par l'approche GGA+U dans la structure d'Heusler inverse.

Nous entamons notre étude avec l'approche GGA+U par la représentation de la structure de bande pour les deux composés d'Heusler inverses V_2FeAs et V_2FeSb sur les figures **III.7** et **III.8**, respectivement.

Les figures **III.7**, **III.8** montrent clairement que l'inclusion de la répulsion coulombienne dans nos calculs fait apparaître le gap demi-métallique dans la direction de spin majoritaire pour les deux composés étudiés V_2FeAs et V_2FeSb . Ce gap autour de niveau de Fermi est direct pour V_2FeAs , car le maximum de la bande de valence coïncide parfaitement avec le minimum de la bande de conduction qui est situé au point Γ . Tandis que pour V_2FeSb , le gap est indirect, ou le haut de la bande de valence est situé au point T qui ne coïncide pas avec le bas de la bande de conduction qui est situé au point X. Ceci confirme le caractère demi-métallique à l'état d'équilibre des composés étudiés.

D'après les figures **III.7** et **III.8**, et pour la direction de spin majoritaire, la valeur du gap est 0.38 eV (gap direct) et 0.24 eV (gap indirect) pour V_2FeSb et V_2FeAs respectivement. Ces deux valeurs du gap sont très proches de celles trouvées dans la littérature [6, 7, 8]. Ces gaps amènent à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi entraînant le caractère demi-métallique

ferrimagnétique pour le composé V_2FeAs et V_2FeSb à l'état d'équilibre dans la structure d'Heusler inverse.

Les figures (III.9, III.10) représentent les densités d'états totales et partielles des spins majoritaires et des spins minoritaires des composés V_2FeAs et V_2FeSb en utilisant l'approximation GGA+U.

D'après ces deux figures, on constate que les composés V_2FeAs et V_2FeSb présentent un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins majoritaires. Tandis qu'un caractère métallique est observé par la présence d'un pic relativement large dans les états de spins minoritaires au niveau de Fermi.

Il est clair aussi que les électrons minoritaires (spin-down) ont un caractère métallique, tandis que l'apparition d'un gap au niveau de Fermi de largeur 0.45 eV dans le cas des spins majoritaires, confirme la propriété de demi-métallicité. Le gap est dû à une forte hybridation de l'atome V(1) et l'atome Fe.

Ainsi, les états liants occupés existent principalement au niveau du métal de transition Fe de valence supérieure, tandis que les états anti-liants inoccupés existent notamment au niveau des atomes V de valence inférieure.

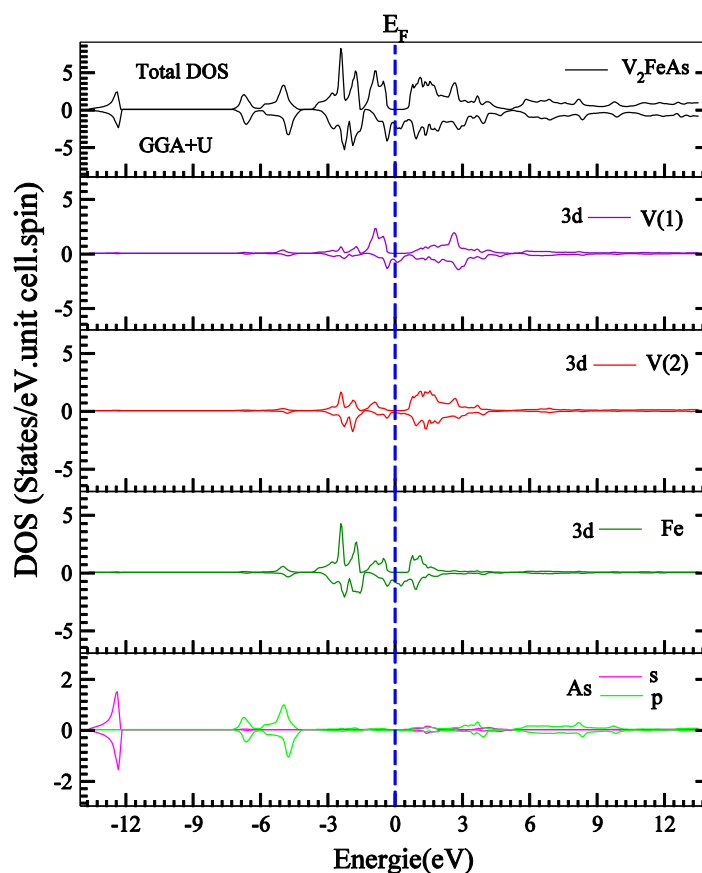


Figure III.9. Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2FeAs calculées par GGA+U.

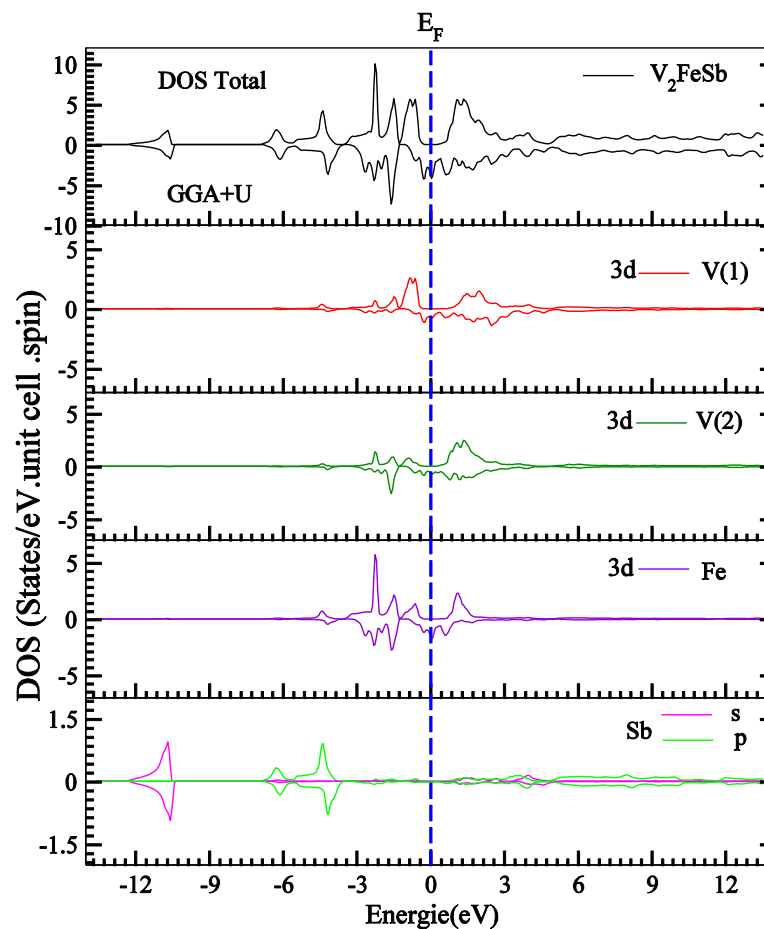


Figure III.10. Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de V_2FeSb calculées par GGA+U.

III.5. Propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous allons discuter les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler inverses V_2FeAs et V_2FeSb et en discutant la règle de Slater Pauling généralisée, les moments magnétiques et l'influence des fortes corrélations sur ces derniers.

III.5.1. La règle de Slater-Pauling et Slater-Pauling généralisée

Les alliages d'Heusler inverses demi-métallique à base de l'atome V suivent la règle $M_{tot} = (24 - Z_{tot}) \mu_B$ comme les alliages Half-Heusler, mais l'origine est complètement différente. Une analyse attentive des moments de spin de chaque atome, la densité d'états et la structure de bande peuvent donner plus d'informations sur l'origine de cette règle. En effet, les atomes V(1) et Fe sont situés sur des sites de même symétrie, ainsi, leurs orbitales d s'hybrident de la même façon que la structure de type Cu_2MnAl pour les full-Heusler.

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

$$M_{tot} = (Z_{tot} - 24)\mu_B \quad (\text{III.6})$$

Cette règle a été généralisée par Skaftouros et al [16] pour les alliages d'Heusler contenant moins de 24 électrons par maille élémentaire tels que V_2FeAs et V_2FeSb étudiés dans notre travail, le gap énergétique se trouve dans la bande de spin majoritaires et non pas dans la bande de spin minoritaires [17]. Par conséquent, la règle ci-dessus n'est pas applicable. Dans les alliages d'Heusler inverses, le moment magnétique total de spin satisfait la règle 24 généralisée [18], qui est l'analogie de la règle de Slater-Pauling donnée par l'équation précédente III.4. Cependant, les alliages d'Heusler demi métalliques avec moins de 24 électrons par maille élémentaire tels que V_2CoZ ($Z=Al, Ga$) [19], Mn_2ZrZ ($Z = Si, Ge$) [20] et V_2FeZ (As, Sb), le gap d'énergie se trouve dans la direction de spin majoritaire et non pas dans la direction de spin minoritaires. Dans cette optique, on propose d'utiliser la relation appropriée à nos composés V_2FeAs et V_2FeSb , cette relation dit Slater-Pauling-généralisée qui est donnée par la relation suivante [21] :

$$M_{tot} = (24 - Z_{tot})\mu_B \quad (\text{III.7})$$

III.5.2. Les moments magnétiques

Le tableau III.3 présente les valeurs du moment magnétique total M_{tot} , les moments magnétiques atomiques et le moment interstitiel des alliages d'Heusler V_2FeAs et V_2FeSb dans la structure de type Hg_2CuTi calculés au paramètre de maille d'équilibre. D'après le tableau III.3 et III.4, le moment magnétique total provient principalement des atomes de transition V et Fe, tandis que, les moments magnétiques de l'élément Z (As et Sb) sont très petits et ne contribuent pas considérablement au moment magnétique total.

Tableau III.3 : Les valeurs calculées du moment total en μ_B et les moments magnétiques partiels en μ_B pour l'alliage d'Heusler régulière V_2FeAs .

Matériau	Structure	V(1)	V(2)	Fe	As	Intrs	M_t
V_2FeAs	GGA+U	0.78	-0.34	0.43	0.009	0.11	1.00
	GGA-PBE	0.60	-0.298	0.63	0.0065	0.048	0.996
	[Vasp2021] [8]	0.86	-0.54	0.71	-0.02	-	1.00
	[Zhang2013] [9]	0.76	-0.40	0.67	-0.03	-	1.00

Tableau III.4. Les valeurs calculées du moment total en μ_B et les moments magnétiques partiels en μ_B pour l'alliage d'Heusler inverse V_2FeSb .

Matériau	Structure	V(1)	V(2)	Fe	Sb	Intrs	M_t
V_2FeSb	GGA+U	1.18	-0.56	0.139	0.014	0.22	1.00
	GGA-PBE	0.77	-0.498	0.678	0.0034	0.041	0.997
	GGA [6]	1.22	-0.92	0.74	-0.04	-	1.00

On peut observer aussi que la plus grande contribution du moment magnétique total provient de l'atome V(1) et Fe. Cela est dû au décalage important entre les états de spins majoritaire et minoritaire de ces atomes, comme illustrer la figure **III.2**. On remarque aussi que le moment magnétique partiel de l'atome V(2) est antiparallèle aux moments magnétiques des atomes V(1) et Fe des deux systèmes étudiés. Cela peut justifier par différence de l'environnement atomique. L'atome V(1) est entouré par 4 premiers proches voisins de l'atome Z (As et Sb), alors que l'atome V(2) est entouré par 4 premiers proches voisins de l'atome Fe.

On peut estimer que le moment magnétique total de V_2FeAs V_2FeSb satisfait, la règle de la règle de Slater-Pauling généralisée puisque Z_{tot} est 23 pour les deux composés V_2FeAs et V_2FeSb : 10 des deux atomes V (V : $3d^3 4s^2$), 8 de l'atome Fe (Fe : $3d^6 4s^2$) et 5 de l'atome As/Sb (As/Sb : $4s^2 4p^3$). Le tableau 3.3 montre clairement que le moment magnétique total calculé par l'approche GGA ne correspond pas à une valeur entière du moment magnétique $M_{tot} = 0.99 \mu_B$ pour les deux composés étudiés. Ces faibles écarts du moment magnétiques total à la Slater-Paulin généralisée pour V_2FeAs et V_2FeSb indiquent que les deux composés étudiés ne sont pas parfaitement des demi-métaux.

Pour les deux composés, le moment magnétique total calculé par maille élémentaire en utilisant l'approche GGA+ U est exactement $1.00 \mu_B$. Une valeur entière du moment magnétique traduit le caractère demi-métallique de ces composés [22, 23].

References

- [1] Klaus Capelle, *Braz. J. Phys.*, vol. 36, no 4A, 2006, p. 1318-1343.
- [2] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [3] Elk version 6.3.2 <http://elk.sourceforge.net>
- [4] Perdew, J.P., Burke, and K.M. Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". *Physical Review Letters*, 77(18): 3865, 1996.
- [5] Murnaghan, F.D.: *Proc. Nat. Acad. Sci. of U.S.A.* 30, 244–247 (1944)
- [6] Computational Materials Science First-principle prediction of half-metallic properties for the Heusler alloys V_2YSb ($Y = Cr, Mn, Fe, Co$).
- [7] Contents lists available at Science Direct *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (Site preference, magnetic and electronic properties of half-metallic Vanadium-based full Heusler alloys). www.elsevier.com/locate/jmmm.
- [8] *PHYSICAL REVIEW B* 87, 024420 (2013) (Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds).
- [9] Luo, H.; Xin, Y.; Liu, B.; Men, F.; Li, H.; Liu, E.; Wu, G. Competition of L21 and XA structural ordering in Heusler alloys X_2CuAl ($X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$). *J. Alloy. Compd.* 2016, 665, 180–185.
- [10] Soolen, R.J., et al.: *Science* 282(5386), 8588 (1998). 51. Wurmehl, S., Fecher, G.H., Kandpal, H.C., Ksenofontov, V.
- [11] Vineeta. Shukla, Shiv. OmKumar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020 – Elsevier
- [12] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, and A.P. Sutton. "Surface states on NiO(100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images". *Physical Review B (Condensed Matter)*, 56(8): 4900–4908, August 1997.
- [13] Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 15071523 (2007).
- [14] Kandpal, H.C.: *PhD thesis. Gutenberg-University of Johannes, Mainz* (2007).
- [15] I. Galanakis, P.H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, (2002) 134428.
- [16] Skaftouros, S., O'zdog'an, K., Savaş, E., Galanakis, I.: *Phys. Rev B* 87, 024420 (2013).
- [17] A. ABADA, Thèse de Doctorat en science : calcul ab-initio des propriétés physiques des matériaux demi-métallique, Universités des Sciences et de la technologie d'Oran (USTO-MB).
- [18] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, and A.P. Sutton. "Surface states on NiO(100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images". *Physical Review B (Condensed Matter)*, 56(8): 4900–4908, August 1997.
- [19] F. FAID, M. ELCHIKH, S. BAHLOULI, and K. KADDAR, *J. Supercond. Nov. Magn.* 31 2491 (2018).

- [20] A. Abada, K. Amara, S. Hiadsi, B. Amrani, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (388).
- [21] F. FAID. Thèse de Doctorat : Contribution à l'étude des alliages d'Heusler à base de vanadium par les méthodes de premier principe. Université des Sciences et de la technologie d'Oran (USTO-MB).
- [22] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Physics Today* 54 (2001) 39.
- [23] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages d'Heusler V_2FeAs et V_2FeSb , en utilisant une méthode ab-initio, dite méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Elk. Concernant l'étude des propriétés structurales de nos alliages, le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE), dans deux structures : la structure d'Heusler régulière de type Cu_2MnAl et la structure d'Heusler inverse de type Hg_2CuTi avec deux configurations magnétiques : magnétique avec spin et non-magnétique sans spin.

D'après cette étude, nos résultats prédisent que les deux composés sont stables dans la configuration ferrimagnétique, mais dans la structure d'Heusler régulière de type Cu_2MnAl pour V_2FeAs , par contre le V_2FeSb est stable dans la structure d'Heusler inverse de type Hg_2CuTi . Selon ces résultats et l'étude récente de Xingzhe, la règle de préférence de site n'est pas respectée pour les alliages d'Heusler à base de vanadium (V_2FeAs).

Le paramètre de maille et le module de compressibilité obtenu, pour les deux composés dans la structure de type Hg_2CuTi , sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature.

Le moment magnétique total obtenu par GGA-PBE pour ces alliages n'est pas entier, cela peut être traduit par l'absence du gap dans la direction de spin majoritaire pour nos alliages. Grâce à la GGA+U que nous avons utilisé, qui prend en compte les fortes corrélations entre électrons de la couche 3d des atomes de transition par l'ajoute d'une correction du type Hubbard. Nous avons obtenu un moment magnétique total entier avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi E_F pour les alliages d'Heusler étudiés. V_2FeAs et V_2FeSb sont donc, des demi-métaux ferrimagnétiques avec un gap direct au point Γ pour V_2FeAs et gap indirect dans la direction $\Gamma-X$ pour V_2FeSb . Ces gaps sont dû à une hybridation des états 3d du couplage V(1)-Fe avec les orbitales 3d de l'atome V(2).

Nous avons trouvé aussi que le moment magnétique total calculé pour V_2FeSb et V_2FeSb a une valeur entière de $1.00 \mu_B$ par unité de formule qui suit la règle de Slater-Pauling généralisée $M_{tot} = (24 - Z_{tot}) \mu_B$ qui explique la présence d'un gap d'énergie dans la bande de spins majoritaires et non pas dans la bande des spins minoritaires. Par conséquent, les alliages d'Heusler V_2FeSb et V_2FeSb de type Hg_2CuTi peuvent être des nouveaux candidats parfaits pour les futures applications technologiques dans la spintronique.

المخلص:

في هذا العمل ، أجرينا دراسة نظرية على بعض الخصائص الفيزيائية لسبائك هسلر V_2FeZ ($Z=As, Sb$) في بنيتين , منتظمة و معكوسة. التي تعتمد على طريقة المحاكاة والمسماة طريقة الموجات المستوية الخطية المتزايدة ذات الكمون الكلي (FP-LAPW) المدمجة في برنامج Elk في إطار نظرية دالية الكثافة. حيث عولج كمون الارتباط والتبادل بتقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) و GGA+U . تبين نتائج الدراسة البنوية بان قاعدة المواقع المفضلة (SPR) محققة من أجل المركب هسلر V_2FeSb بينما غير محققة بالنسبة للمركب V_2FeAs . فيما يخص الخصائص الالكترونية والمغناطيسية وإعتامادا على تقريب GGA+U , أظهرت النتائج بأن السبائك هسلر فيريمغناطيسية و أن قيمة العزم المغناطيسي عدد صحيح و التي تتوافق بشكل جيد مع قاعدة سلاتر-بولينج المعممة.

الكلمات المفتاحية : سلتر بولينج المعممة , نصف معدن, Elk , GGA , FP-LAPW , DFT , V_2FeSb , V_2FeAs

Résumé :

Dans ce travail, on a effectué une étude théorique sur quelques propriétés physiques des alliages Heusler V_2FeZ ($Z=As, Sb$) dans deux structures régulier et inverse. Cette étude effectués par une méthode ab-initio dite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), implémenté dans le code Elk dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) et GGA+U. Les résultats d'optimisation structurale obtenus montre que la règle de préférence de site (SPR) est vérifiée pour V_2FeSb (structure Heusler inverse), par contre elle n'est pas vérifiée pour le composé V_2FeAs (structure Heusler régulier). L'étude des propriétés électroniques et magnétiques de V_2FeZ ($Z=As, Sb$) avec GGA+U, montre que sont des demi-métaux ferrimagnétiques avec des moments magnétiques entiers qui est-on bon accord avec la règle de Slater-Pauling généralisée.

Mots clés : V_2FeAs , V_2FeSb , DFT, FP-LAPW, GGA, Elk, Demi-metal et Slater-Pauling généralisée.

Abstract:

In this work, a theoretical study was carried out on some physical properties of Heusler V_2FeZ alloys ($Z = As, Sb$) in two regular and inverse structures. This study carried out by an ab-initio method known a full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) as implemented in Elk within the framework of density functional theory, The exchange and correlation potential was addressed by the generalized gradient approximation (GGA-PBE) and GGA + U. The structural optimization results obtained show that the site preference rule (SPR) is verified for V_2FeSb (inverse Heusler structure), on the other hand, it is not verified for the V_2FeAs compound (regular Heusler structure). The study of the electronic and magnetic properties of V_2FeZ ($Z = As, Sb$) with the GGA + U approach, shows that are ferrimagnetic half-metals with integer magnetic moments, which are in good agreement with the generalized Slater-Pauling rule.

Key words: V_2FeAs , V_2FeSb , DFT, FP-LAPW, GGA, Elk, Half-Metal and Generalized Slater-Pauling.