

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès

Faculté des Sciences Exacte

Département de physique

Thèse de Doctorat

Spécialité : Physique

Option : Science et Génie des Matériaux

Présenté par :
M^r MEBSOUT Rezki

THÈME

**Investigation théorique des propriétés électroniques,
magnétiques et thermodynamiques des alliages Co_2MnZ
($Z=\text{Al}, \text{Ga}$)**

M ^r	B. BOUHAFS	Pr. (Université de Sidi Bel-Abbès)	Président
Mr	B. ABBAR	Pr. (Université de Sidi Bel-Abbès)	Encadreur
Mr	M. FERHAT	Pr. (Université d'Oran)	Examineur
Mr	H. BELTACH	Pr. (Université de Mascara)	Examineur
Mr	R. KHENATA	Pr. (Université de Mascara)	Examineur

2015 - 2016

DÉDICACE

A mes chers parents, qui ne cessent de me soutenir sur tous les plans dans mes études. Votre aide, soutien, encouragements permanents m'ont permis de poursuivre ma passion. Je vous souhaite une longue vie, qu'ALLAH me mène toujours sur la voie que vous m'avez montré et m'aide à vous chérir et vous rendre un peu de tout ce que vous avez fait pour moi.

A mes grands parents, mes sœurs et frères et à toute ma famille.

A ma femme avec laquelle j'ai tout partagé .

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord Allah le tout puissant de m'avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce travail.

Ce travail à été réalisé au laboratoire de modélisation et simulation en science des matériaux. Je tiens à remercier le Prof. Bachir BOUHAFS de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur ABBAR Boucif, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbas pour m'avoir accueilli dans son équipe, et avoir encadré ce travail, et qui m'a beaucoup soutenu durant ces années de recherche.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres de jury, à monsieur BOUHAFS Bachir professeur à l'université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbas pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury à R. KHENATA, BELTACH professeurs à l'université de Mascara et à M. FERHAT professeur à l'université d'Oran pour avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examineur.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire de sciences et génie des Matériaux. Je n'oublie pas mes très chères amis, Abd el hadi, Youcef, Amine, Zino et Tayeb, Elhadj.

Sommaire

Introduction Générale:.....	1
Chapitre I : Le magnétisme et l'électronique de spin.....	
I.1. Introduction.....	8
I.2. Rappel historique.....	8
I.3. Généralité sur le Magnétisme.....	9
I.4. Classe des matériaux magnétiques.....	10.
I.4.1. Diamagnétisme :	11
I.4.2. Paramagnétisme :	11
I.4.3. Ferromagnétisme :.....	11
I.4.4. Ferrimagnétisme :.....	11
I.4.5. Antiferromagnétisme :	12
I.5. Applications	12
I.6. L'électronique de spin :.....	12
I.7. Débuts de la spintronique :.....	14
a. magnétorésistance géante :	14
b. Magnétorésistance tunnel.....	15
I.8. Conclusion :	18
Chapitre II : Généralités sur les alliages heusler.....	
II.1. Introduction:	20
II.2. La structure cristalline des alliages full Heusler :.....	21
II.3. La Demi-métallicité :.....	22
II.4. L'origine de Gap :.....	23
II.5. Propriétés magnétiques des alliages full Heusler à base de Co :.....	24
La règle Slater-Pauling :.....	24
II.6. La température de Curie :	26
II.7. Les applications	27
Chapitre III : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de calcul FP-LAPW	
III.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	31
III.1.1. Introduction :	31
III.1.2. Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste :	31
III.1.3. Equation de Schrödinger	32
III.1.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	33
III.1.3.2. Approximation des électrons libres (Hartree)	34+
III.1.4. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :	36

III.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :.....	37
III.1.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	37
III.1.5.2. Les équations de Khon-Sham	38
III.1.6. La Fonctionnelle d'Echange-Corrélation :	39
III.1.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :.....	41
III.1.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	42
III.1.7. Résolution des équations de Kohn-Sham :.....	42
III. 2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées :.....	45
III.2.1. Introduction:.....	45
III.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées.....	45
III.2.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	46
III.2.2.2. Principe de la méthode LAPW	48
III.2.2.3. Développement en orbitales locales	49
III.2.2.3.1. La méthode LAPW+LO	49
III.2.2.3.2. La méthode APW+lo.....	50
III.2.3. Le concept de la méthode FP-LAPW:.....	51
Chapitre IV : Résultats et discussion.....	
IV.1. Introduction :.....	55
IV.2. Détail de Calcul :.....	55
IV.3. Propriétés structurales et magnétiques :.....	56
IV.4. Propriétés électroniques :.....	59
IV.5. Structure de bandes et densité d'état :.....	60
IV.5.1 structure de bandes :.....	60
IV.5.2 Densité d'état :	61
IV.6. Propriétés thermiques.....	65
IV.6.1. Modèle de Debye :	65
IV.6.2.Loi de Dulong et Petit :	65
IV.7 Modèle quasi harmonique de Debye :	65
IV.8 Propriétés thermodynamiques :	67
Conclusion générale	78

Liste des figures :

Figure II.2 : La structure $L2_1$ des alliages full Heusler X_2YZ	22
Figure II.4 : Origine de gap dans la bande de spin minoritaire des alliages full-Heusler a base de Co.24	
Figure II.5 : (a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de Co.(b). Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions $3d$ et leurs alliages sont indiquées pour la comparaison.....	27
Figure II.6 :(a).Températures de Curie des composés Heusler X_2YZ . (b). Calculée par rapport aux températures de Curie mesurées pour les composés à base de cobalt Co_2XY	28
Figure III.1: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	45
Figure III.2 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	47
Figure III.3 : (a)- Potentiel muffin-tin. (b)- Potentiel complet.	53
Figure IV.I: Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et ferromagnétique pour Co_2MnAl et Co_2MnGa	57
Figure IV.2 : Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down : (a) Co_2MnAl et (b) Co_2MnGa	62
Figure IV.3 : Densité d'état des électrons de spin majoritaire et minoritaire de Co_2MnAl	63
Figure IV.3 : Densité d'état des électrons de spin majoritaire et minoritaire de Co_2MnGa	64
Figure IV.4. : Représentation graphique du modèle utilisé pour calculer γ_D dans (a) cas harmonique, (b) cas quasi harmonique.....	67
Figure IV.4.1 : L'effet de la température sur le paramètre de maille pour Co_2MnGa et Co_2MnAl	72
Figure IV.4.2: L'effet de la température sur le module de compression B pour Co_2MnGa et Co_2MnAl	73
Figure IV.4.3: Variation de la température de Debye avec la température pour différentes pressions de 0 à 18 GPa.	74
Figure IV.4.4: La capacité thermique en fonction de la température pour différentes pressions de 0 à 18 GPa.	75
Figure IV.4.5: Le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différentes pressions de 0 à 18GPa.....	76



INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale:

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçues. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

Il s'agit de décrire les matériaux par des méthodes théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou des expériences virtuelles qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La première différence que l'on peut constater entre les matériaux c'est la nature de leurs liaisons (covalente, ionique, métalliques,.....). Les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser cette dernière à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou *ab-initio*. Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes quantiques développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » qui est basée sur les deux

théorèmes de Hehoneyberg et Kohn (1964), ou l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale LDA avec ses extensions relativement récents GGA et EV-GGA, a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dite aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré. Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équation de Kohn et Sham. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonction d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

Parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisé pour calculer les propriétés physique des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

Les Matériaux Ferromagnétiques demi-métalliques représentent une nouvelle classe de matériaux qui a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications possibles dans la spintronique (également connu sous le nom magnéto-électronique) [1]. Ajoutant le degré de liberté de spin pour les appareils électronique conventionnels présente plusieurs avantages comme la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement de données, diminution de la consommation d'énergie électrique et la densité d'intégration accrues [2]. Les progrès actuels dans les nouveaux matériaux et en particulier dans les demi-métaux sont prometteurs pour l'ingénierie de nouveaux dispositifs de spintronique prochainement [2]. Dans ces matériaux, les deux bandes de spin ont un comportement tout à fait différent. Tandis que la bande de spin majoritaire (appelé aussi bande de spin-up) montre le comportement métallique, la bande de

spin minoritaire (bande spin-down) présente un comportement semi-conducteur avec un gap autour de niveau de Fermi. Par conséquent, ces matériaux ferromagnétiques demi-métalliques peuvent être considérés comme des hybrides entre les métaux et les semi-conducteurs.

La polarisation de spin au niveau de Fermi est de 100% et par conséquent, ces composés devrait avoir une polarisation de spin entière.

Les alliages Heusler [3] ont attiré au cours du dernier siècle un grand intérêt dû à la possibilité d'étudier dans la même famille d'alliages. Les premiers alliages Heusler étudiées ont été cristallisent dans la structure $L2_1$. Par la suite, il était découvert qu'il est possible de laisser l'un des quatre cubes à face centré inoccupé (structure $C1_b$). Ces derniers composés sont souvent appelés alliages demi ou semi-Heusler, pendant que les composés ($L2_1$) sont appelés alliages full-Heusler.

Dans un article de la théorie de Pionnier en 1983 Groot et ses collaborateurs [4] ont montré utilisant des calculs de premiers principes de la structure électronique que l'un des composés semi-Heusler, NiMnSb est un semi-métal. La bande minoritaire est semi-conductrice avec un gap au niveau de Fermi E_F , ce qui conduit à une polarisation de spin à 100% autour de niveau de Fermi. D'autres matériaux demi-métalliques connus à l'exception les alliages Half et Full-Heusler, [5, 6, 7, 8] sont des oxydes par exemple CrO_2 et Fe_3O_4 , les Manganites par exemple ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$) [9], les doubles perovskites (Sr_2FeReO_6) [10]. Les pyrites (CoS_2) [11], Chalcogénures de métaux de transition ($CrSe$), les pnictides dans les structures zinc-blend ou wurtzite [12, 13, 14, 15], Chalcogénures d'europium (EuS) [16] et les semi-conducteurs magnétique dilués (par exemple : les impuretés de Mn dans Si ou GaAs) [17,18]. Bien que des couches minces de CrO_2 et $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ont été vérifiées pour présenter pratiquement 100% polarisation de spin au niveau de Fermi à basse températures [9][19], les alliages Heusler demeurent attractifs pour les applications techniques comme les appareils spin-injection [20], jonctions tunnel [21], ou GMR des dispositifs [22] en raison de leur température de Curie relativement élevée par rapport à ces composés [23], matériaux dans différents dispositifs de stockage des données.

Plusieurs groupes ont vérifié le caractère demi-métallique des alliages full Heusler ; Webster and Ziebeck et al [24,25] ont été les premiers à synthétiser les alliages full Heusler contenant Co et Rh respectivement. Kubler et al ont étudié les mécanismes de stabilisation du ferro-ou l'antiferromagnétisme dans ces composés [26]. Ishida et al ont suggéré que les composés du type Co_2MnZ , où Z représente Si et Ge, sont des semi-métaux [27, 28]. De plus,

les alliages Heusler du type Fe_2MnZ ont été proposés pour étaler la demi-métallicité [29]. Mais Brown et al. [30] en utilisant des mesures de diffraction de neutrons polarisés ont révélé qu'il existe une très faible densité d'états de spin-down (DOS) au niveau de Fermi au lieu d'un gap absolu qui été en accord avec les calculs ab-initio de Kubler et al pour les composés Co_2MnAl et Co_2MnSn [31].

Un article plus récent a montré [22], par des calculs basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité utilisant l'approximation de gradient généralisé que la semi-métallicité suit une règle générale 8-4, ou 8 et 4 sont les nombres des électrons minoritaire par unité pour les atomes X_2 et YZ .

L'objectif de notre étude est d'améliorer la compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des composés full Heusler à base de Co, Mn (Co_2MnZ ou $Z = \text{Al}$ et Ga), en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité. Les calculs de structure électronique été réalisées en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisé à potentiel total. Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques pour les composés Co_2MnAl et Co_2MnGa sont étudiés dans la structure $L2_1$. Nous constatons que les paramètres de réseau et les moments magnétiques calculés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales en utilisant l'approximation du gradient généralisé. Les effets thermiques sur certaines propriétés macroscopiques de Co_2MnAl et Co_2MnGa sont prédits en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, dans lequel les vibrations du réseau sont prises en compte.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend cinq chapitres.

Le premier chapitre : Généralité sur le magnétisme, ses différentes phases, le spintronique.

Le second chapitre : Généralités sur les alliages Heusler, leurs structures et leurs propriétés.

Le troisième chapitre : Description des méthodes de calcul utilisées dans ce travail, à savoir la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Le quatrième chapitre est consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des composés Co_2MnAl et Co_2MnGa . En dernier lieu, une conclusion résume l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus intéressants.

Références

- [1] Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma: Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004)

- [2] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Moln'ar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, and D.M. Treger: *Science* **294**, 1488 (2001); G.A. Prinz: *Science* **282**, 1660 (1998); G.A. Prinz: *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 57 (1999)
- [3] F. Heusler: *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **5**, 219 (1903) 4. I. Galanakis, N. Papanikolaou, and P. H. Dederichs: *Phys. Rev. B* **66**, 134428 (2002)
- [4] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, and K.H.J. Buschow: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983)
- [5] I. Galanakis, N. Papanikolaou, and P. H. Dederichs: *Phys. Rev. B* **66**, 134428 (2002)
- [6] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou: *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002) Slater-Pauling behavior and half-metallicity in Heusler alloys 35
- [7] I. Galanakis: *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 3089 (2004);
- [8] M. Zhang, X. Dai, H. Hu, G. Liu, Y. Cui, Z. Liu, J. Chen, J. Wang, and G. Wu: *J. Phys: Condens. Matter* **15**, 7891 (2003); Zhang, Z. Liu, H. Hu, G. Liu, Y. Cui, G. Wu, E. Brück, F.R. de Boer, and Y. Li : *J. Appl. Phys.* **95**, 7219 (2004).
- [9] R.J. Soulen Jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, and J.M.D. Coey: *Science* **282**, 85 (1998)
- [10] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama, and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **69**, 184412 (2004)
- [11] T. Shishidou, A.J. Freeman, and R. Asahi: *Phys. Rev. B* **64**, 180401 (2001)
- [12] I. Galanakis: *Phys. Rev. B* **66**, 012406 (2002); I. Galanakis and Ph. Mavropoulos: *Phys. Rev. B* **67**, 104417 (2003); Ph. Mavropoulos and I. Galanakis: *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 4261 (2004)
- [13] S. Sanvito and N.A. Hill: *Phys. Rev. B* **62**, 15553 (2000); A. Continenza, S. Picozzi, W.T. Geng, and A.J. Freeman: *Phys. Rev. B* **64**, 085204 (2001); B.G. Liu: *Phys. Rev. B* **67**, 172411 (2003); B. Sanyal, L. Bergqvist, and O. Eriksson: *Phys. Rev. B* **68**, 054417 (2003); W.-H. Xie, B.-G. Liu, and D.G. Pettifor: *Phys. Rev. B* **68**, 134407 (2003); W.-H. Xie, B.-G. Liu, and D.G. Pettifor: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 037204 (2003); Y.Q. Xu, B.-G. Liu, and D.G. Pettifor: *Phys. Rev. B* **68**, 184435 (2003); M. Zhang et al.: *J. Phys: Condens. Matter* **15**, 5017 (2003); C.Y. Fong, M.C. Qian, J.E. Pask, L.H. Yang, and S. Dag: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 239 (2004); J.E. Pask, L.H. Yang, C.Y. Fong, W.E. Pickett, and S. Dag: *Phys. Rev. B* **67**, 224420 (2003); J.-C. Zheng and J.W. Davenport: *Phys. Rev. B* **69**, 144415 (2004)
- [14] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1118 (2000); M. Mizuguchi, H. Akinaga, T. Manago, K. Ono, M. Oshima, and M. Shirai: *J. Magn. Magn. Mater.* **239**, 269 (2002); M. Mizuguchi, H. Akinaga, T. Manago, K. Ono, M. Oshima, M. Shirai, M. Yuri, H.J. Lin, H.H. Hsieh, and C.T. Chen: *J. Appl. Phys.* **91**, 7917 (2002); M. Mizuguchi, M. K. Ono, M. Oshima, J. Okabayashi, H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai: *Surf. Rev. Lett.* **9**, 331 (2002); M. Nagao, M. Shirai, and Y. Miura: *J. Appl. Phys.* **95**, 6518 (2004); K. Ono, J. Okabayashi, M. Mizuguchi, M. Oshima, A. Fujimori, and H. Akinaga: *J. Appl. Phys.* **91**, 8088 (2002); M. Shirai: *Physica E* **10**, 143 (2001); M. Shirai: *J. Appl. Phys.* **93**, 6844 (2003);

- [15] J.H. Zhao, F. Matsukura, K. Takamura, E. Abe, D. Chiba, and H. Ohno: *Appl. Phys. Lett.* 79, 2776 (2001); J.H. Zhao, F. Matsukura, K. Takamura, E. Abe, D. Chiba, Y. Ohno, K. Ohtani, and H. Ohno: *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 6, 507 (2003)
- [16] M. Horne, P. Strange, W.M. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane, and H. Winter: *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 5061 (2004)
- [17] A. Stroppa, S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B* 68, 155203 (2003)
- [18] H. Akai: *Phys. Rev. Lett.* 81, 3002 (1998) 24.
- [19] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan: *Nature* 392, 794 (1998)
- [20] S. Datta and B. Das: *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990)
- [21] C.T. Tanaka, J. Nowak, and J.S. Moodera: *J. Appl. Phys.* 86, 6239 (1999)
- [22] J.A. Caballero, Y.D. Park, J.R. Childress, J. Bass, W.-C. Chiang, A.C. Reilly, W.P. Pratt Jr., and F. Petroff: *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 1801 (1998); C. Hordequin, J.P. Nozières, and J. Pierre: *J. Magn. Magn. Mater.* 183, 225 (1998).
- [23] P.J. Webster and K.R.A. Ziebeck. In: *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2.*, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol 19c, ed by H.R.J. Wijn, (Springer, Berlin 1988) pp 75–184
- [24] P.J. Webster: *J. Phys. Chem. Solids* 32, 1221 (1971); K. R.A. Ziebeck and P.J. Webster: *J. Phys. Chem. Solids* 35, 1 (1974)
- [25] J.C. Suits: *Phys. Rev. B* 14, 4131 (1976)
- [26] J. Kübler, A.R. Williams, and C.B. Sommers: *Phys. Rev. B* 28, 1745 (1983)
- [27] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, and J. Ishida: *J. Phys. F: Met. Phys.* 12, 1111 (1982); S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano: *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 2152 (1995)
- [28] S. Fujii, S. Sugimura, S. Ishida, and S. Asano: *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 8583 (1990)
- [29] S. Fujii, S. Asano, and S. Ishida: *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 185 (1995)
- [30] P.J. Brown, K.U. Neumann, P.J. Webster, and K.R.A. Ziebeck: *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 1827 (2000)
- [31] C. A. Culbert, M. Williams, M. Chshiev, and W. H. Butler, 103, 07D707 (2008).

Chapitre I



LE MAGNÉTISME ET L'ÉLECTRONIQUE DE SPIN

I.1. Introduction

Dans ce chapitre on va étudier deux parties essentielles : le magnétisme des matériaux et le phénomène d'électronique de spin. Dans la première l'objectif principal est de faire un rappel sur le magnétisme d'une manière générale, d'où on va commencer par un rappel historique, une généralité sur le magnétisme, des notions sur le magnétisme d'un atome, en dernier lieu une présentation des modèles existants sur le magnétisme d'un matériau massif, tout en rappelons aussi bien la notion de ferromagnétisme utilisée largement dans ce travail.

La seconde partie explique la spintronique (ou électronique de spin) qui est un sujet en plein développement à travers le monde. Alors que l'électronique classique est basée sur le contrôle de courants de charge, l'électronique de spin manipule des courants de spin en exploitant l'influence du spin sur le transport électronique dans des nanostructures magnétiques associant matériaux magnétiques et non-magnétiques.

I.2. Rappel historique

Le phénomène du magnétisme est connu depuis l'Antiquité. Les Grecs vivants près de la ville Magnésie et les premiers chinois avaient remarqué que certaines pierres constituées d'oxyde de fer magnétique (la magnétite) avaient le pouvoir d'attirer les objets contenant du fer. Ils avaient également constaté qu'un morceau de fer mis en contact avec la magnétite acquérait la même propriété.

Au 2^{ème} siècle, les chinois se sont aperçus qu'une aiguille d'acier frottée avec un aimant naturelle devenait «magnétique» et qu'une fois suspendue et libre de ses mouvements indiquait le Nord et le Sud. La boussole est née. La boussole se répand vite en Occident, au 11^{ème} siècle les Arabes utilisaient le magnétisme pour la navigation en mer avec la boussole. En 1492, Christophe Colomb utilisa cet instrument d'orientation lors de sa traversée de l'Atlantique. Il nota que non seulement l'aiguille de la boussole déviait légèrement de la direction exacte du Nord (donnée par les étoiles) mais aussi que la déviation changeait durant le voyage. Aux environs de l'an 1600, William Gilbert, physicien de la reine Elizabeth I d'Angleterre réalisa les premières études scientifiques sur le magnétisme. Il réalisa plusieurs ouvrages à ce sujet et montre que la Terre est un énorme aimant ce qui explique que la boussole indique le Nord. Jusqu'à lors, on pensait que c'était l'étoile Polaire ou une grande île magnétique au pôle Nord qui attirait la boussole. Le scientifique montra aussi que le fer perdait son pouvoir d'aimantation quand on le chauffe.

A la fin du 18^{ème} siècle, le français, Charles Augustin de Coulomb effectua les premières études quantitatives : il mesura les forces qui s'exerçaient entre deux charges magnétiques. Il put établir que ces forces sont inversement proportionnelles au carré de la distance qui sépare les charges. En 1820, le danois, Hans Oersted observa qu'une aiguille magnétique est déviée par un courant électrique traversant un fil conducteur. Cette découverte qui permet de relier l'électricité et le magnétisme, pose les bases de la théorie de l'électromagnétisme. En 1925, les physiciens américains Samuel Abraham Goudsmit et George Eugène Uhlenbeck montrèrent que l'électron lui-même se comporte comme un petit aimant.

I.3. Généralité sur le Magnétisme

A l'échelle atomique, le remplissage des électrons s'effectue selon les règles Hund. Le ferromagnétisme est alors dû aux électrons non appariés qui occupent les orbitales localisées des couches 3d, 4d ou 5d incomplètes. Dans le métal massif, le recouvrement d'un nombre infini d'orbitales atomiques conduit à la formation de bandes de densité d'état électroniques. L'apparition du ferromagnétisme dans le Fe, Co et le Ni à l'état massif est d'origine microscopique. Elle réside dans les interactions de couplage ou d'échange entre les moments magnétiques voisins. Il est décrit par le modèle des électrons itinérants, où l'on considère que les électrons responsables du magnétisme sont les électrons de conduction qui se meuvent dans tout le matériau. Ce modèle fonctionne particulièrement bien pour expliquer le magnétisme des métaux de transition. En effet, la couche 3d est la couche externe. Les calculs théoriques montrent que les plus grandes densités d'états au voisinage du niveau de Fermi sont obtenues pour le Fe, Co et le Ni.

La propriété principale des matériaux ferromagnétiques est la présence d'une aimantation spontanée M en absence d'un champ magnétique extérieur et cela au dessous d'une température caractéristique appelée, température de Curie T_C . Le mécanisme responsable de cette propriété a été identifié par Heisenberg par le principe de Pauli qui prévoit deux électrons de spin parallèles dans la même orbitale, la répulsion de coulomb dans cette situation est inférieure au cas où les deux électrons sont antiparallèles. C'est ce qu'on appelle l'interaction d'échange. Pour l'étude du ferromagnétisme, il suffit d'utiliser les lois de la mécanique quantique non relativistes.

I.4. Classe des matériaux magnétiques

L'origine du magnétisme se situe dans les mouvements de rotation des électrons et comment les électrons agissent l'un sur l'autre entre eux. La meilleure manière de présenter les différents types du magnétisme est celle de décrire comment les matériaux répondent aux champs magnétiques. Ceci peut étonner à certains, mais toute la matière est magnétique. Il est juste que quelques matériaux soient beaucoup plus magnétiques que d'autres. La distinction principale est celle que dans quelques matériaux il n'y a aucune interaction collective des moments magnétiques atomiques, tandis qu'en d'autres matériaux il y a une interaction très forte entre les moments atomiques. Le comportement magnétique des matériaux peut être classifié dans les cinq groupes principaux suivants :

1. Diamagnétisme
2. Paramagnétisme
3. Ferromagnétisme
4. Ferrimagnétisme
5. Antiferromagnétisme.

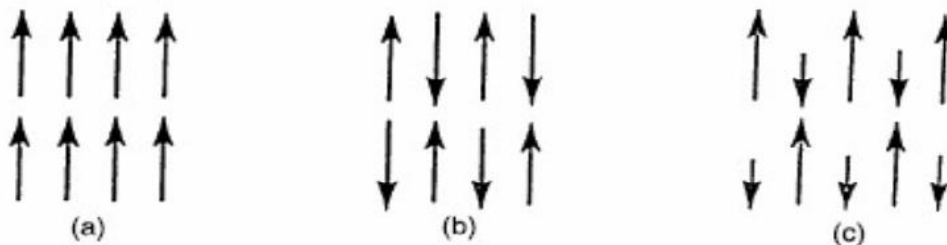


Figure I.1 : Ordre magnétique :a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique.

Les matériaux dans les deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique. Les matériaux dans les trois derniers groupes montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique. Les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques sont habituellement les matériaux que nous considérons comme magnétiques (se comportent comme le fer). Les trois restants sont tellement faiblement magnétiques les quels on les considère habituellement comme « non magnétiques ».

I.4.1. Diamagnétisme :

En général, les électrons appartenant aux atomes d'une substance se regroupent par paires, annulant leurs moments magnétiques respectifs, si bien que les atomes de la plupart des corps ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Ces substances sont dites diamagnétiques et ne s'aimantent qu'en présence d'un champ magnétique extérieur. Elles induisent dans ce cas un moment magnétique opposé à la direction du champ magnétique, ce qui explique pourquoi les corps diamagnétiques se trouvent repoussés par les aimants. Parmi les substances affichant un diamagnétisme élevé, on peut citer le bismuth métallique et les molécules organiques comme le benzène.

I.4.2. Paramagnétisme :

Les substances paramagnétiques ne possèdent pas d'aimantation en l'absence de champ magnétique extérieur, car les moments magnétiques de leurs atomes s'orientent au hasard, si bien que le moment magnétique résultant est nul. Placés dans un champ magnétique, ces corps comme l'oxygène ou le platine acquièrent une faible aimantation dans le même sens que le champ. Ils sont donc attirés par les aimants.

I.4.3. Ferromagnétisme :

Les matériaux ferromagnétiques comme le fer ou certains de ses alliages présentent une aimantation permanente même en l'absence de champ magnétique extérieur, car les moments magnétiques de leurs atomes s'alignent tous dans la même direction et dans le même sens. Cette structure ordonnée confère à la substance ferromagnétique un moment magnétique total élevé; c'est pourquoi on utilise ce type de matériau dans l'industrie pour réaliser des aimants permanents. Lorsqu'elles sont chauffées, les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques. Cette perte devient complète au dessus d'une certaine température, caractéristique de la substance considérée. Cette température s'appelle la température de Curie, en hommage à Pierre Curie qui la découvrit en 1895. La température de Curie du fer métallique est d'environ 770°C.

I.4.4. Ferrimagnétisme :

Les corps ferrimagnétiques représentés par les ferrites, famille d'oxydes de fer particuliers, ont des propriétés similaires aux substances ferromagnétiques : ils possèdent une aimantation résultante non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur et sont donc considérés comme des aimants. Leur structure cristalline est divisée en deux réseaux caractérisés chacun par un moment magnétique différent, la somme de ces deux moments étant non nulle. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, les corps ferrimagnétiques sont des

isolants électriques, ce qui les rend très intéressants dans l'industrie, notamment en radioélectricité. La magnétite fait partie des substances ferrimagnétiques.

I.4.5. Antiferromagnétisme :

Les corps antiferromagnétiques tels que l'oxyde ferreux FeO ou le chrome peuvent être considérés comme des substances ferrimagnétiques particulières, pour lesquelles les moments des deux réseaux cristallins sont égaux et opposés. En conséquence, l'aimantation magnétique résultante est nulle. Il existe une température analogue à la température de Curie, appelée température de Néel, au-dessus de laquelle la substance antiferromagnétique devient paramagnétique.

I.5. Applications

Depuis la fin du XIX^{ème} siècle, un nombre croissant d'appareils de la vie quotidienne comporte un ou plusieurs systèmes basés sur l'utilisation de phénomènes magnétiques. On trouve fréquemment plusieurs dizaines de ces systèmes dans un foyer. Dans les cas les plus simples, c'est le pouvoir attractif d'un aimant qui est utilisé à l'instar des fermetures magnétiques présentes dans les meubles et les réfrigérateurs. Des dispositifs plus complexes font appel à des systèmes électromagnétiques; c'est le cas des transformateurs, des générateurs et des moteurs électriques ou des différents capteurs tels que les têtes de lecture et d'écriture des bandes magnétiques et des disques durs ou encore de détecteurs de position (allumage des moteurs à essence, compteur de vitesse électronique pour deux roues, etc...). Bien que les phénomènes magnétiques ne nécessitent pas obligatoirement leur présence, la plupart des dispositifs magnétiques comportent des matériaux magnétiques qui sont le plus souvent des métaux, des alliages métalliques ou des oxydes. La recherche de matériaux magnétiques nouveaux reste une préoccupation majeure des scientifiques comme des industriels. Ainsi, l'utilisation des matériaux magnétiques reste aujourd'hui incontournable pour la production et l'utilisation de l'énergie électrique. Ils sont également très utilisés sous forme de couches ou des multicouches minces pour la lecture, l'écriture ou le stockage d'informations (microinformatique, enregistrement audio / video...).

I.6. L'électronique de spin :

Si la microélectronique et maintenant la nanoélectronique s'intéressent aux propriétés électroniques des électrons (le déplacement d'une charge), une nouvelle approche prend en compte un autre aspect de la particule le spin est une des propriétés intrinsèques d'une particule au même titre que sa masse ou sa charge. Il indique la façon dont l'objet est transformé sous

l'effet d'une rotation dans l'espace. Un électron est une particule dont le spin est de $1/2$ ou $-1/2$: il faut, pour que l'électron retrouve une configuration identique, faire deux tours. Ce type de comportement, peu intuitif à notre échelle, est caractéristique de la même famille de particules appelées fermions dont fait partie l'électron.

La spintronique permet de fabriquer des têtes de lecture de disques durs à magnétorésistance géante (GMR). La production actuelle de têtes de lecture utilisant la spintronique est de 615 millions par an. Le prix Nobel 2007 a été accordé au français Albert Fert, directeur scientifique de l'unité mixte de physique au CNRS-Thales à Orsay, près de Paris, et à l'Allemand Peter Grunberg, professeur à l'institut für Festkörperforschung à Jülich, en Allemagne, découvreurs de la magnétorésistance géante.

Un métal ferromagnétique comme le fer « Fe » ou le cobalt « Co », par exemple, est caractérisé par un décalage des bandes d'énergie des électrons des deux directions de spin, décalage qui se traduit par un plus grand nombre de moments magnétiques électroniques dans une direction et donc par une aimantation spontanée. Il en résulte aussi que les électrons de spin majoritaire (spin « vers le haut ») et ceux de spin minoritaire (spin « vers le bas ») conduisent le courant en parallèle avec des mobilités différentes ; c'est la base générale des effets d'électronique de spin. Si l'on veut situer schématiquement l'électronique de spin par rapport à l'électronique à base de semi-conducteurs, on peut dire que la distinction n'est plus entre électrons et trous des semi-conducteurs mais entre électrons de spin Up et électrons de spin Dn.

L'électronique de spin exploite en général la dépendance en spin de la conduction dans des structures artificielles que multicouches magnétiques, nano fils, jonctions tunnel ou hétéro structures métal ferromagnétique/semi-conducteur.

Les dispositifs utilisant le phénomène d'électronique de spin, têtes de lecture magnétique ou puces mémoire par exemple, sont également appelés dispositifs d'électronique de spin. Les débuts de l'électronique de spin sont généralement associés à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) sur des multicouches métalliques en 1988. Les recherches en électronique de spin se sont d'abord concentrées sur les multicouches métalliques au début des années 1990 puis se sont étendues à des types très divers d'hétéro structures qui associent des matériaux magnétiques non seulement à des métaux mais aussi à des isolants ou des semi-conducteurs. Les applications actuelles les plus importantes de l'électronique de spin sont dans le domaine des technologies de l'information. Ainsi les têtes de lecture à GMR ont permis une forte augmentation de la densité d'information que l'on peut stocker dans des disques ou bandes

magnétiques. Les jonctions tunnel magnétiques devraient bientôt avoir des applications importantes pour la réalisation de mémoires magnétiques permanentes de très grande densité et d'éléments d'électronique logique.

I.7. Début de la spintronique :

a. magnétorésistance géante :

La première manifestation d'un effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante ou GMR (**Giant Magneto Resistance**). Cet effet a été observé pour la première fois par Baibich et al. [1] et Binash et al. [2] dans les systèmes à base de multicouches, typiquement plusieurs dizaines de répétitions métal /ferromagnétique/métal non magnétique. Pour faciliter l'explication de ce phénomène, nous allons considérer un système similaire appelé vanne de spin décrit par la première fois en 1991[3]. Ce système est composé de deux couches ferromagnétiques séparées par un métal non magnétique. Lorsqu'un courant électrique passe à travers cette structure, on observe que la résistance dépend de la configuration magnétique des électrodes ferromagnétiques : si les aimantations sont parallèles, la résistance sera minimale tandis que si les aimantations sont antiparallèles, la résistance sera maximale. Pour expliquer ce phénomène, considérons le schéma de la Figure I.

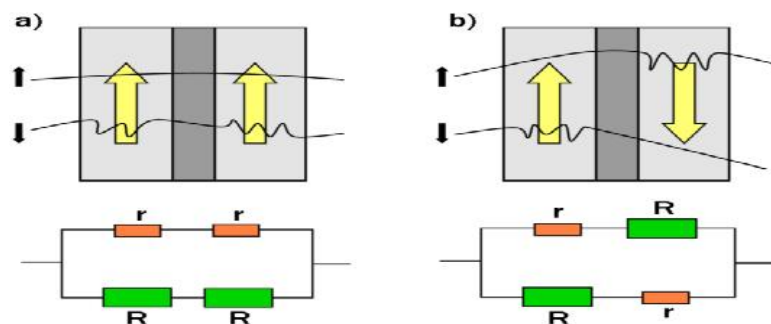


Figure I.2 : Schéma représentant les mécanismes de la GMR pour un système métal ferromagnétique/ couche non magnétique/ métal ferromagnétique.

En supposant que l'approximation de Mott [4] (consiste à supposer que le spin des électrons est conservé et donc que les électrons de spin up et de spin down conduisent le courant par deux canaux indépendants en parallèle) est vérifiée, si les aimantations des couches magnétiques ont une orientation parallèle entre elles (Figure I.2.a), les électrons de spin opposé à l'aimantation (canal minoritaire) seront plus diffusés que ceux dans la même direction des aimantations (canal majoritaire). Dans le cas où les aimantations sont alignées antiparallèlement (Figure I.2.b), chaque famille de spin sera plus ou moins diffusée selon que l'aimantation est orientée dans la même direction que le spin des électrons ou Nous pouvons schématiser ces systèmes par deux

circuits électriques en parallèle où r représente la résistance du canal majoritaire et R celle du canal minoritaire avec $r < R$. La résistance totale du système lorsque les aimantations sont dans l'état parallèle R_P et dans l'état antiparallèle R_{AP} sont respectivement :

$$R_P = \frac{2.rR}{(r+R)} \text{ et } R_{AP} = \frac{r+R}{2} \quad \text{I.1}$$

La magnétorésistance géante GMR est définie comme la différence relative entre les états parallèle et antiparallèle :

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad \text{I.2}$$

Les valeurs de GMR expérimentales obtenues pour les vannes de spin atteignent des valeurs autour de 20% [5]. Par contre, ses valeurs se réduisent à quelques % sur les piliers magnétiques car la faible résistance du cuivre séparant les deux couches magnétiques est beaucoup plus sensible aux résistances parasites qui peuvent apparaître lors de la nano structuration des piliers.

b. Magnétorésistance tunnel

La magnétorésistance tunnel ou TMR (Tunnel Magneto Resistance) s'observe dans des systèmes appelés jonctions tunnel magnétiques constitués de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une fine couche isolante, appelée barrière tunnel, dont l'épaisseur est de quelques nanomètres. Une des électrodes a une aimantation dont le sens peut être modifié par rapport à l'aimantation de l'autre électrode (Figure I.3). Cette première électrode est appelée couche libre, couche douce ou encore couche de stockage. L'autre électrode, dont l'aimantation est fixe, est appelée couche piégée, couche dure ou couche de référence.

La première mesure de magnétorésistance tunnel date de 1975 par Jullière [6]. Une TMR de 14% a été observée à 4,2 K sur une tricouche de Fe / GeOx / Co. En raison de la nature isolante de la barrière tunnel, le courant qui traverse la jonction passe d'une électrode à l'autre par effet tunnel. Pour expliquer le transport électronique dans une jonction tunnel magnétique, une approche quantique est donc nécessaire. Dans ce cas, l'électron est représenté par sa fonction d'onde.

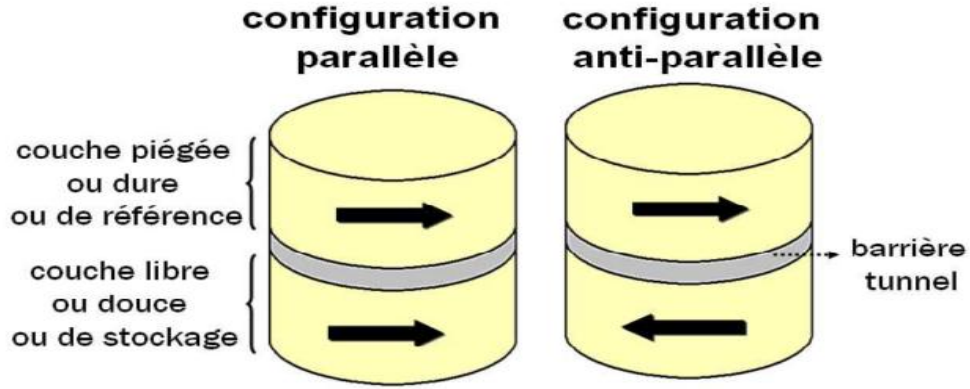


Figure I.3 : Illustration d'une jonction tunnel magnétique.

On peut montrer que la densité de présence d'un électron dans la barrière tunnel décroît de manière exponentielle au long de la barrière. En considérant que le spin des électrons est conservé lors du transport, d'après la règle d'or de Fermi, cette probabilité de transition par effet tunnel d'un électron d'une électrode ferromagnétique à l'autre est proportionnelle au produit de la densité d'état initiale dans la première électrode par la densité d'état finale dans la deuxième électrode.

Par conséquent, la conductance G est aussi proportionnelle au produit des densités d'état initiale et finale. La conductance pour deux électrodes ferromagnétiques indexées 1 et 2 vérifie :

$$G \propto n_1^\uparrow \cdot n_2^\uparrow + n_1^\downarrow \cdot n_2^\downarrow \quad \text{I.3}$$

Où n^\uparrow et n^\downarrow sont les densités des états avec spin up et spin down respectivement. Dans le cas où les aimantations de deux couches sont parallèles, on a $n_1^\uparrow > n_1^\downarrow$ et $n_2^\uparrow > n_2^\downarrow$ (Figure I.4.a). Dans le cas où les aimantations sont antiparallèles, on a $n_1^\uparrow > n_1^\downarrow$ et $n_2^\downarrow > n_2^\uparrow$ (Figure I.4.b). Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraîne donc un changement du courant électrique à travers la barrière tunnel. Dans ce modèle, dit modèle de Jullière, la TMR est définie par :

$$TMR = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad \text{I.4}$$

P_i ($i=1$ et 2) est la polarisation des électrodes ferromagnétiques définie par :

$$P = \frac{n_i^\uparrow - n_i^\downarrow}{n_i^\uparrow + n_i^\downarrow} \quad \text{I.5}$$

Pour un matériau non magnétique, $P=0$ tandis que pour un matériau dont les spins au niveau de Fermi sont complètement polarisés on a $P=|1|$.

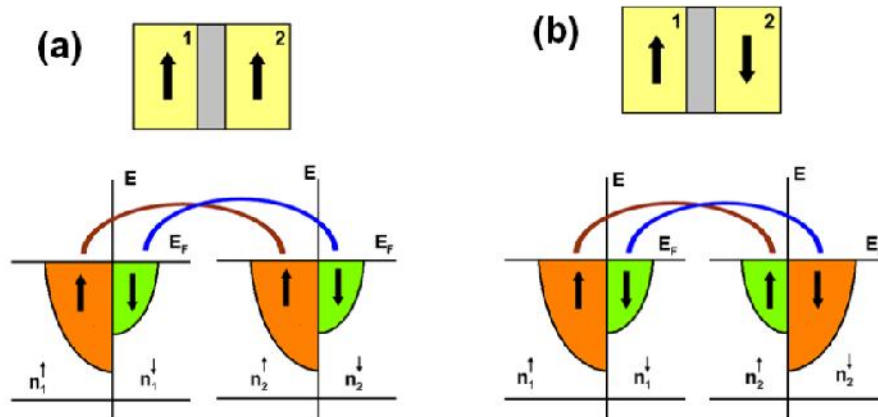


Figure I.4 : Schéma de la dépendance de la conductance en fonction de l'orientation relative des électrodes magnétiques.

Les premières jonctions tunnel magnétiques à température ambiante ne sont apparues qu'en 1995 suite à des travaux de Miyazaki et Moodera [7, 8] avec des magnétorésistances tunnel jusqu'à 24% avec une jonction à base d'alumine. Les valeurs de TMR reportées dans la littérature sont souvent bien plus importantes que les valeurs de GMR. Aujourd'hui, une TMR d'environ 60% a été mesuré à température ambiante pour une jonction à base d'oxyde de magnésium combinée avec des électrodes en CoFeB [9]. Le fait que la TMR soit plus importante que la GMR dans une vanne de spin vient de ce que dans une jonction tunnel, la probabilité pour les électrons de passer d'une électrode à l'autre dépend de manière exponentielle de l'épaisseur de barrière à traverser. Cette probabilité est maximale pour les électrons d'incidence normale à la surface de la jonction. Le courant est donc principalement porté par les électrons de vecteur d'onde orthogonal à l'interface. Il ya donc une sélectivité des vecteurs d'onde qui sert de "filtre" pour certains électrons et qui n'apparaît pas dans la magnétorésistance géante. On observe également une sélectivité liée à la géométrie de fonctions d'onde pour les barrières qui présentent des structures cristallographiques particulières.

I.8. Conclusion :

L'électronique de spin est encore une science en devenir dont nous n'entre voyons qu'une partie du potentiel. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique) à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur) devrait ouvrir la voie à une génération de composants électronique ou optoélectroniques « intelligents », combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce. L'avènement des MRAM en substitution des mémoires Flash telles qu'utilisée aujourd'hui, par exemple, dans les applications actuelles (téléphones portables, assistants personnels, appareils photonumériques, etc...) n'est que le premier pas d'une révolution annoncée.

Référence

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61 :2472, 1988.
- [2] G.Binasch, P.Grunberg, F.Saurenbach, and W.Zinn.Enhancedmagnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39 :4828, 1989.
- [3] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, and D. Mauri.Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, 43 :1297, 1991.
- [4] N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* 153 (1936) 699
- [5] W.F. Egelhoff, P.J. Chen, C.J. Powell, M.D. Stiles, R.D. McMichael, J.H. Judy, K. Takano, and A.E. Berkowitz. Oxygen as a surfactant in the growth of giant magnetoresistance spin valves. *Journal of Applied Physics*, 82 :6142, 1997.
- [6] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54 :225, 1975.
- [7] T. Miyazaki and N. Tezuka.Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139 :L231, 1995.
- [8] J.S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, and R. Meservey.Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Physical Review Letters*, 74 :3273, 1995.
- [9] S.Ikeda,J.Hayakawa,Y.Ashizawa,Y.M.Lee,K.Miura,H.Hasegawa,M.Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/ MgO/ CoFeB pseudo-spin-valves annealedat high temperature.*Applied Physics Letters*, 93 :082508, 2008

Chapitre II

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALLIAGES HEUSLER

II.1. Introduction:

Les composés Heusler ont suscité un intérêt scientifique depuis 1930 quand Friedrich Heusler a additionné des éléments s , p à certains alliages cuivre-manganèse (Cu-Mn) ce qui a rendu le composé fortement ferromagnétique, notant que les constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétique [1]. Après cette découverte l'accent a été mis sur les alliages contenant le cuivre (Cu) et Manganèse (Mn) et cela a pris plus de trois décennies avant que leur structure a été déchiffrée [2]. Aujourd'hui, les alliages Heusler comprennent une variété de membres qui présentent une large gamme de propriétés physiques [3]. La majorité d'entre eux sont ferromagnétiques, même s'ils contiennent des métaux « $3d$ » ils peuvent présenter des propriétés magnétiques localisés par exemple (Cu₂MnAl). Si, par exemple, Cu est remplacé par Co (comme dans Co₂MnZ), il a donc une tendance au comportement itinérant. En outre, si Cu est remplacé par Ni, alors l'ordre antiferromagnétique est atteint [4]. Plusieurs composés Heusler à base de Pd sont connus pour être supraconducteurs [5], tandis que pour d'autres la supraconductivité et antiferromagnétisme coexiste [6, 7]. Quelques alliages peuvent même montrer un comportement semi-conducteur [8], alors que d'autres, les effets de mémoire de forme magnétique ont été mis en évidence [9]. En 1983, de Groot et al [10], prédit la présence du ferromagnétisme demi-métallique dans l'alliage semi-Heusler « NiMnSb », qui a été plus tard confirmé expérimentalement [11]. Cette découverte a lancé une série d'efforts théoriques dédiés à la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans d'autres systèmes d'alliages Heusler. Relativement récents, les alliages full Heusler à base de Co ont été prédits à se comporter comme les semi-métaux même à la température ambiante [12, 13]. Cependant, malgré les efforts expérimentaux, confirment que la demi-métallicité dans ces systèmes est toujours portée disparue. En raison de leur haute température de Curie les alliages full Heusler à base de Co ont un intérêt particulier. Parmi eux Co₂FeAl a attiré une attention particulière car il possède à la fois une magnéto-résistance géante / tunnel [14, 15] et un faible amortissement de Gilbert [16]. La figure II.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

X₂YZ Heusler compounds

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

Figure 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. La structure cristalline des alliages full Heusler :

Les alliages Heusler sont habituellement séparés en deux catégories différentes: half-Heusler et full-Heusler. La première est décrite par la formule XY Z et la seconde par X₂Y Z. dont X et Y sont des atomes de métaux de transition et Z est un élément *s*, *p* de groupe III-V. En général, les composés de X₂YZ cristallisent dans la structure cubique L₂₁, appartient au groupe d'espace 225 (Fm3m). Les atomes X sont placés sur la position Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), Y est situé sur 4a (0, 0, 0) et Z sur 4b (1/2, 1/2, 1/2). La cellule L₂₁ (figure II.2) est composé de quatre interpénétrations de cubique à face centré avec des origines à (0, 0, 0), (1/4, 1/4, 1/4), (1/2, 1/2, 1/2) et (3/4, 3/4, 3/4).

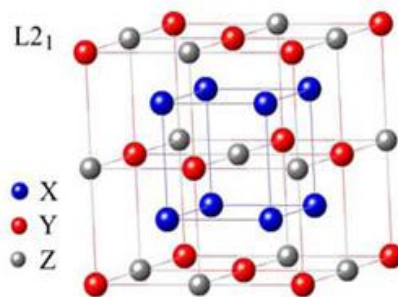


Figure II.2 : La structure L₂₁ des alliages full Heusler X₂YZ

Nous considérons en particulier les composés contenant Co et Mn, car ceux-ci ont attiré plus d'attention et parmi eux les composés Co₂MnAl et Co₂MnGa. Ils sont tous fortement ferromagnétiques avec des températures de Curie élevées supérieure à 600 K et à l'exception du Co₂MnAl qui présente un très peu désordre [5]. Ils adoptent la structure L₂₁ montré dans la

figure précédente. Chaque atome de Mn ou s, p a huit atomes de Co en tant que premiers voisins, tandis que chaque atome de Co a quatre Mn et quatre atomes de s, p comme premiers voisins et donc la symétrie du cristal est réduite on tétraédrique.

Dans cette structure, les atomes de Co sont situés sur la deuxième position voisine, leur interaction est importante pour expliquer les propriétés magnétiques de ces composés.

II.3. La Demi-métallicité :

Le terme "métal" possède deux sens plutôt distincts. Tout d'abord il désigne les métaux purs et leurs alliages, ils ont une apparence lustrée et comportement mécanique assez rigide mais surtout très malléable et ductile. Les métaux sont de très bons conducteurs d'électricité et de chaleur et ne sont pas transparents à la lumière. Les éléments métalliques du tableau périodique ont un petit nombre d'électrons de valence (moins de 4 en général) qui sont faiblement liés à leur atome. La plus grande partie des propriétés des métaux est attribuée à leurs électrons. D'un autre côté, ce terme désigne un état de la matière, en l'occurrence l'état métallique, dans lequel elle conduit le courant électrique et la chaleur et possède des propriétés mécaniques particulières. La matière qui contient des éléments métalliques n'est pas toujours dans un état métallique ; par exemple les oxydes, les carbures et les nitrures. Ainsi, attester qu'un matériau est "métallique" revient à examiner sa structure de bandes énergétiques qui indiquerait l'absence d'un gap énergétique et la possibilité qu'auront les électrons d'être promus dans la bande de conduction lors de l'application d'un champ électrique.

De même, l'état demi-métallique est défini par rapport à une structure particulière des bandes énergétiques. Plus exactement, il s'agit d'un état de la matière où la conduction s'opère uniquement pour une partie des électrons de valence, les électrons de spin majoritaire ou spin up. Autrement dit, la structure de bandes énergétiques d'un matériau demi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Ceci donne lieu à des polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100%.

II.4. L'origine de Gap :

En 2002, presque un siècle après les premiers rapports sur les alliages Heusler, Galanakis et. al. [17] ont proposé un modèle viable qui explique la formation de la bande interdite de spin minoritaire dans les alliages full-Heusler à bas de Co. Dans cette section, nous allons suivre les auteurs et de discuter plus en détail sur l'origine de gap demi-métallique.

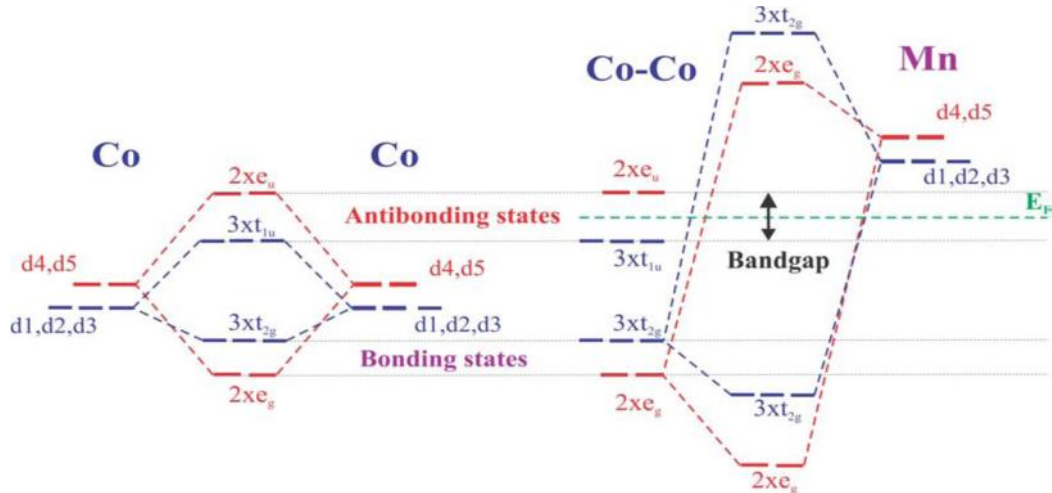


Figure II.3 : Origine de gap dans la bande de spin minoritaire des alliages full-Heusler a base de Co.

Le modèle proposé par Galanakis et. al. Traite le cas des composés Heusler Co_2MnZ , mais il est satisfaisant pour n'importe quel alliage full-Heusler à base de Co. Dans ce modèle, les quatre bandes $s p$ sont situées loin ci-dessous du niveau de Fermi et donc ne sont pas pertinents au gap. L'origine de la bande interdite est attribuée à la forte hybridation d -bande des deux métaux de transition Co et Mn. L'hybridation des électrons d est schématiquement représenté dans la figure II.3. Les orbitales d_1, d_2, d_3, d_4, d_5 correspondent à la $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{3z^2-r^2}$ et $d_{3x^2-y^2}$, respectivement. Tout d'abord, doit être considérée l'hybridation des états $3d$ de Co appartenant à des atomes de Co situés sur des réseaux fcc distincts. Les orbitales d_4 et d_5 des atomes de Co en interaction, forment des orbitales double-dégénéré liante e_g et anti liantes e_u , tandis que les orbitales d_1, d_2 et d_3 forment des orbitales triple-dégénéré liante t_{2g} et antiliante t_{1u} . En outre, les orbitales e_g double-dégénéré hybrident avec d_4 et d_5 du métal de transition Mn, qui transforment avec la même représentation. Ils créent un orbital double-dégénéré liant e_g qui est faible en énergie, et un antiliant au-dessus du niveau de Fermi. De plus, les orbitales t_{2g} conjointent avec d_1, d_2, d_3 et forment six nouveau orbitales ; trois liante et trois anti-liante qu'ils ont une haute énergie.

Le niveau de Fermi se trouve entre les orbitales antiliante t_{u1} et e_u . Ainsi, une bande interdite s'ouvre dans la bande de spin minoritaire. La variation de gap est uniquement liée aux interactions Co-Co. Bien que la même image peut être considérée pour la bande de spin majoritaire, en raison de fractionnement de spin les orbitales d majoritaire de Mn sont décalées vers des énergies plus faibles, ils peuvent se coupler avec le Co et forme les bandes ordinaires d .

Le rôle de Z atome de type sp dans les composés Heusler à base de Co a été négligé dans les discussions précédentes, principalement parce que les bandes s , p ont très faibles énergie et n'influencent pas sur le gap. Cependant, l'élément Z est très important, car il agit comme réservoir d'électrons et décale la position du niveau de Fermi.

II.5. Propriétés magnétiques des alliages full Heusler à base de Co :

Les alliages Heusler sont des systèmes possédant une grande variété de propriétés magnétiques où L'origine des interactions magnétiques dans ces alliages est un problème complexe qui est loin d'être parfaitement comprise. Dans ce qui suit nous allons donner une brève discussion sur les propriétés magnétiques de ces alliages à base Co.

La règle Slater-Pauling :

Les Alliages Heusler à base Co sont généralement ferromagnétiques avec une température de Curie élevée. Le magnétisme des alliages est une fonction complexe, encore l'évolution du moment magnétique des alliages $3d$ en fonction d'électrons de valence par atome peut être décrite d'une manière simple en utilisant ce qu'on appelle courbe Slater-Pauling (voir la figure II.4) [18]

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique m des éléments $3d$ et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence (N_V) par atome [19,20]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de m (N_V). La première zone de la courbe Slater-Pauling est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($N_V < 8$) et du magnétisme localisé. La seconde est le domaine des concentrations élevées d'électrons de valence ($N_V > 8$) et du magnétisme itinérant. Dans ce domaine, des systèmes avec des structures fermées sont trouvés (cfc et hcp). Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant. La figure II.4.b montre la courbe Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler sont situés dans la partie

localisée de cette courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette partie de la courbe. Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$m = N_V - 2n_{\downarrow} \quad \text{II.1}$$

Où $2n_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la bande d minoritaire d'être environ trois. En négligeant les électrons s et p , le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater Pauling peut être calculé selon:

$$m \approx N_V - 6 \quad \text{II.2}$$

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les ferromagnétiques demi-métallique présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas $m=N_V-6$ [21, 22]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule. Pour les composés Half-Heusler avec trois atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$m_{xyz} = N_V - 18 \quad \text{II.3}$$

Dans le cas des alliages full-Heusler X_2YZ , il ya quatre atomes par maille conduisant à la formule:

$$m_{x_2yz} = N_V - 24 \quad \text{II.4}$$

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est représenté dans la Figure II.4.a :

Théoriquement et expérimentalement, il a été établi que les composés Heusler à base de Co suivent rigoureusement Slater-Pauling [12, 23, 24, 25]. Ces composés se trouvent sur la partie dite localisée de la courbe où le moment magnétique augmente avec un nombre croissant d'électrons de valence. Pour expliquer cette fonctionnalité, nous devons revenir au modèle proposé par Galanakis et al [12].

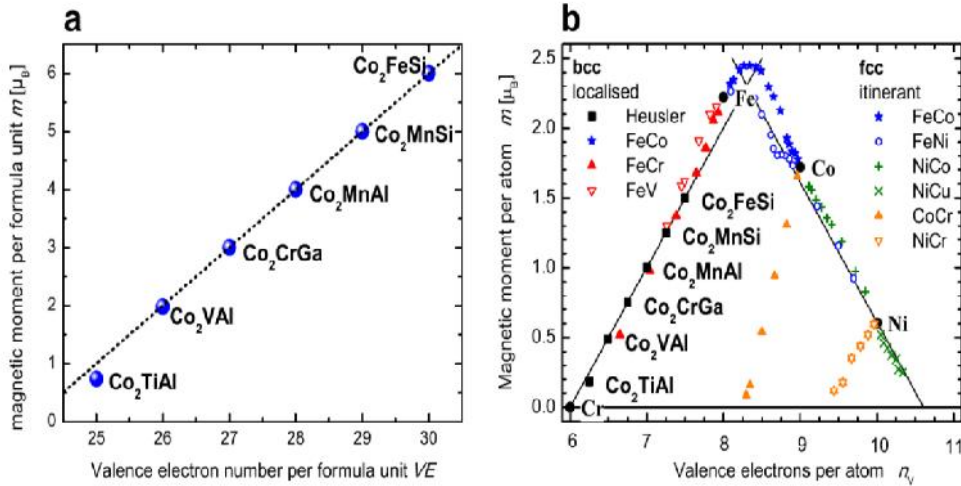


Figure II.4 : (a) Le moment magnétique par unité des alliages Heusler à base de Co.(b). Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions $3d$ et leurs alliages sont indiquées pour la comparaison.

II.6. La température de Curie :

En raison des fortes interactions entre Co-X et Co-Co, les composés Heusler Co_2XY présentent une grande température de Curie, dans certains cas comparables avec l'un des métaux purs « $3d$ ».

Une caractéristique intéressante de cette température pour ces alliages à base Co est : lorsqu'elle est tracée en fonction de leur moment magnétique elle montre une dépendance linéaire (voire la figure II.5).L'origine de la dépendance linéaire a été étudiée par Kubler et al. [26, 27]. En effectuant des calculs ab-initio dans les approximations de densité de spin locales. La température de Curie est estimée par l'équation suivante:

$$k_B T_C = \frac{2}{3} \sum_{\ddagger} \left[\frac{1}{N} \sum_{qn} \frac{1}{j_n(q)} \right]^{-1} \quad \text{II.5}$$

Où j_{\ddagger} est le moment magnétique locale sur le site \ddagger et $j_n(q)$ sont des fonctions qui caractérisent les interactions d'échange. Ainsi, l'expression précédente représente une interaction d'échange moyenne en conséquence, les auteurs ont montré que la température de Curie est gouvernée par deux facteurs essentiellement: le moment magnétique local et l'interaction d'échange

moyenne. Dans leur modèle, les auteurs ont obtenu un très bon accord entre les températures de Curie mesurées et calculées pour les alliages full Heusler à base de Co.

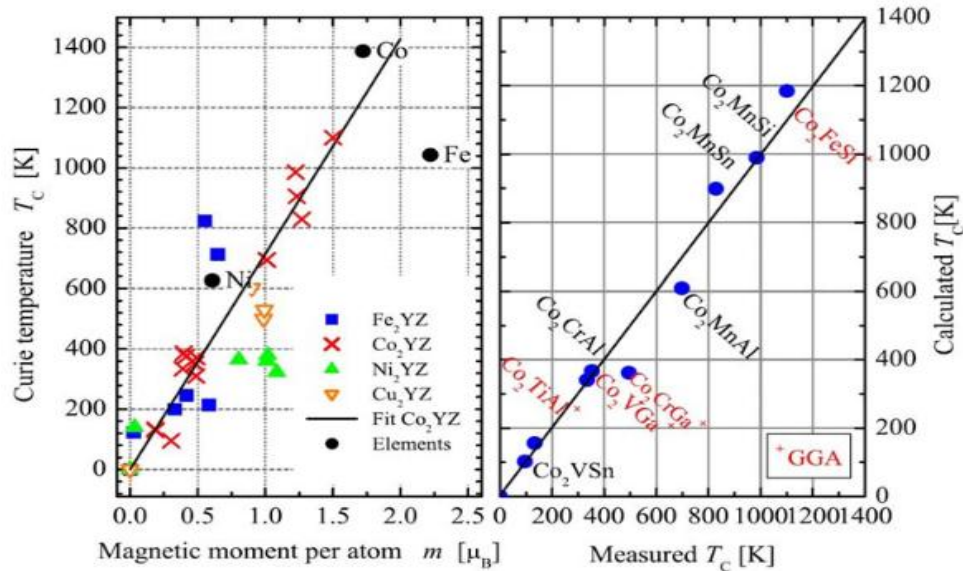


Figure II.5 : (a). Températures de Curie des composés Heusler X_2YZ . (b). Calculée par rapport aux températures de Curie mesurées pour les composés à base de cobalt Co_2XY .

II.7. Les applications

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et al. en 1983, pour les Half-Heusler [28]. Plus tard, en 2002, Galanakis et al. [29][30] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des semi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques. Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl [31], et Ishikawa et al. Une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO [32]. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur

ces alliages. Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heusler. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heusler, dont la maille ne possède pas de site vacant, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heusler. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K [33]. A différence d'autres semi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs. En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heusler possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles. Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionnée est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée Mémoire à forme magnétique, a beaucoup été étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champs relativement faibles.

En 2010, Trudel et al. [34] ont effectué un article compilant la plupart des travaux concernant les alliages Full-Heusler à base de Co. Nous invitons tout lecteur intéressé pour ces alliages à regarder ce travail.

Références

- [01] F. Heusler, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5, 219 (1903).
- [02] A. J. Bradley and J. W. Rodgers, *Proc. R. Soc. Lond. A* p. 340 (1934).
- [03] P. Webster and K. Ziebeck, *Landolt-Börnstein New Series 1, III, Vol. 19c* (Springer, 1986).
- [04] J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745 (1983).
- [05] J. Wernick, G. Hull, T. Geballe, J. Bernardini, and J. Waszczak, *Materials Letters* 2,90 (1983), ISSN 0167-577X.
- [06] R. N. Shelton, L. S. Hausermann-Berg, M. J. Johnson, P. Klavins, and H. D. Yang, *Phys. Rev. B* 34, 199 (1986).
- [07] H. A. Kierstead, B. D. Dunlap, S. K. Malik, A. M. Umarji, and G. K. Shenoy, *Phys. Rev. B* 32, 135 (1985).
- [08] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, *Phys. Rev. Lett.* 79, 1909 (1997).
- [09] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin, *Applied Physics Letters* 69, 1966 (1996).
- [10] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [11] K. E. H. M. Hanssen, P. E. Mijnders, L. P. L. M. Rabou, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. B* 42, 1533 (1990).
- [12] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 174429 (2002).
- [13] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 66, 094421 (2002).
- [14] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata, *Applied Physics Letters* 95, 182502 (2009).
- [15] W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, G. H. Wu, K. Inomata, S. Mitani, and K. Hono, *Phys. Rev. B* 81, 140402 (2010).
- [16] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki, *Journal of Applied Physics* 105, 07D306 (2009).
- [17] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 174429 (2002).
- [18] H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, C. Felser, *J Phys D Appl Phys* 40 (2007) 1587.
- [19] J.C. Slater, *Phys Rev* 49 (1936) 537.
- [20] L. Pauling, *Phys Rev* 54 (1938) 899.
- [21] J. Kübler, *Theory of itinerant electron magnetism*. Oxford: Clarendon Press; 2000.
- [22] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V Ksenofontov, C Felser, H.J. Lin, *Phys Rev B* 72(2005) 184434.
- [23] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 1507 (2007).

- [24] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, *Phys. Rev. B* 72, 184434 (2005).
- [25] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, and G. Schönhense, *Phys. Rev. B* 73, 094422(2006).
- [26] J. Kübler, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18, 9795 (2006).
- [27] J. Kübler, G. H. Fecher, and C. Felser, *Phys. Rev. B* 76, 024414 (2007).
- [28] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Newclass of materials : Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :2024–2027,Jun 1983.
- [29] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :134428, 2002.
- [30] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :174429,2002.
- [31] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yama-moto. Half-metallic electronic structure of Co₂MnSi electrodes in fully epitaxial Co₂MnSi/MgO/ Co₂MnSi magnetic tunnel junctions investigated by tunneling spectroscopy (invited). *Journal of Applied Physics*, 105 :07B110, 2009.
- [32] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 95 :182502, 2009.
- [33] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :1827, 2000
- [34] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands. Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds : an experimental review. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43 :193001, 2010.

Chapitre III

LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT) ET LA MÉTHODE DE CALCUL FP- LAPW

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

III.1.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L. Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps avec pour paramètre la densité électronique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécule de taille importante, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock, qui nécessite un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Le développement de pseudo-potentiels et de bases au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

III.1.2. Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste :

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger.

III.1.3. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (Noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{III.1}$$

Où H est l'opérateur hamiltonien du système et E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les vecteurs propres associés. Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{III.2}$$

Dans laquelle les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n}, \text{ Énergie cinétiques des N noyaux de masse } M_n.$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e}, \text{ Énergie cinétique des M électrons de masse } m_e.$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4fV_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}, \text{ Interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8fV_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \text{ Interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8fV_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \text{ Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Ainsi, l'Hamiltonien global devient :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4fV_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8fV_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8fV_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement un nombre de l'ordre de $\sim 10^{25}$ d'électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'elle puisse être résolue sans envisager des simplifications supplémentaires. Les trois principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- 2- L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

III.1.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born et Oppenheimer [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{III.3}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4fV_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8fV_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nm} 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.

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérente à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en des contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu par les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires doivent être indispensables pour résoudre de façon définitive l'équation de Schrödinger pour des matériaux réels.

III.1.3.2. Approximation des électrons libres (Hartree) :

L'approximation de Hartree [2] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_N(r_N) \quad \text{III.4}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- * La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- * Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{III.5}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du

texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar^2 = 2m = e^2 / 2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV.

$$\left[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad \text{III.6}$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement du hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (III.6), $U_i(r)$, appelé potentiel moyen autocohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons j ≠ i, chacun étant dans son état ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \psi_j^2(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad \text{III.7}$$

Avec, pour densité électronique au point r'

$$\psi_j^2(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad \text{III.8}$$

Il existe N équations de la forme (III. 6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U_i(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées. On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

* Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4-6], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

* Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [7] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

* Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [9-10] applicables à une plus grande variété de matériaux.

* Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [11] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

III.1.4. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème. Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elles peuvent être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $n_0(r)$. Ceci dit une fonction scalaire de la position $n_0(r)$, principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [12] ainsi que Mermin [13], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron. La théorie de la fonctionnelle de la densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [14], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [15] et Fermi [16] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [17] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

III.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas et Fermi qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [18].

III.1.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

* Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique (ρ) :

$$E = E[\rho] \quad \text{III.9}$$

* Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{III.10}$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \int V_{ext}(r) \rho_0(r) d^3r \quad \text{III.11}$$

$$\text{Où : } F[\dots(r)] = \left\langle \mathbb{E} \left| \hat{T} + \hat{V} \right| \mathbb{E} \right\rangle \quad \text{III.12}$$

La fonctionnelle $F[\]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\]$. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [19] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

III.1.5.2. Les équations de Khon-Sham :

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Dirac a opté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aura nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge.

Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\dots]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\dots]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\dots] = T_0[\dots] + V_H[\dots] + V_{xc}[\dots] + V_{ext}[\dots] \quad \text{III.13}$$

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, et 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 de corrélation $E_{xc}[\dots]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\xi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\xi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad \text{III.14}$$

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

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\dots(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad \text{III.15}$$

la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\xi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{III.16}$$

Les équations de type (III. 13) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (III.12) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé préalablement). 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.

III.1.6. La Fonctionnelle d'Echange-Corrélation :

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitent la taille de systèmes étudiés.

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:

a) L'effet d'Echange :

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde .

c) La Correction de Self-Interaction :

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-R|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

c) La Correction de Self-Interaction :

L'effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

III.1.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\dots(\vec{r})] = \int \dots(\vec{r}) v_{xc}^{LDA}[\dots(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{III.17}$$

Où $v_{xc}^{LDA}[\dots(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\dots\uparrow, \dots\downarrow] = \int \dots(\vec{r}) v_{xc}^{LDA}[\dots\uparrow(\vec{r}), \dots\downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{III.18}$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $v_{xc}(r)$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$v_{xc}(r) = v_x(r) + v_c(r) \quad \text{III.19}$$

v_x est l'énergie d'échange et v_c est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $r_s^{-1/3}$ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\begin{cases} v_x^{LDA}[\dots(r)] = -0.4581/r_s \\ \dots = \left(\frac{4fr_s^3}{3}\right)^{-1} \end{cases} \quad \text{III.20}$$

Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$v_x^{LDA}[\dots(r)] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad \text{III.21}$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [22], et a été donnée par Perdew et Zunger [23] par :

$$\begin{cases} v_c^{LDA}[\dots(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & r_s \succ 1 & \text{III. 22} \\ v_c^{LDA}[\dots(r)] = -0.048 + 0.0311\ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s & r_s \prec 1 & \text{III. 23} \end{cases}$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [20], Hedin et Lundqvist [24] et Perdew et Wang [25].

III.1.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle est moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\dots] = \int \dots(r) f[\dots(r), \nabla \dots(r)] d^3r \quad \text{III.24}$$

$f[\dots(r), \nabla \dots(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Les para-métrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [26], et Perdew et al. (1996) [27]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [28] et Perdew [29].

III.1.7. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Psi_j(r) \quad \text{III.25}$$

Où les $\Psi_j(r)$ sont les fonctions de base et les 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 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 illustré par l'organigramme de la Figure I. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - v_i S) C_j = 0 \quad \text{III.26}$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, 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.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-r)\rho_{in}^i + r\rho_{out}^i \quad \text{III.27}$$

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

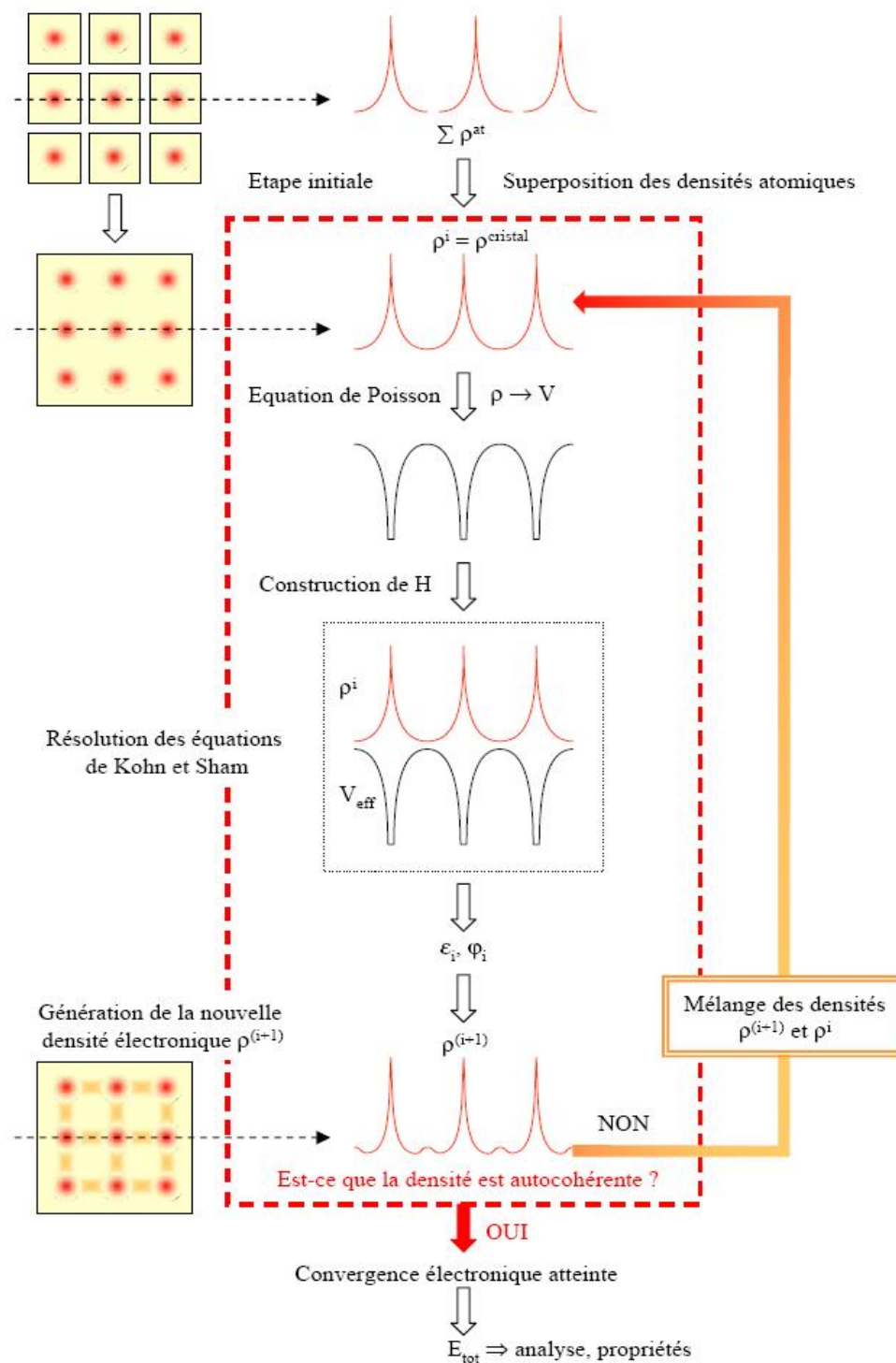


Figure III.1: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

III. 2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées :

III.2.1. Introduction:

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi les quelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [30,31], utilisable, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [31], [32] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [33] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [34], [35] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [36] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

III.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [34], [37], [38]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

III.2.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [36]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R et entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée (solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle Figure III.2).

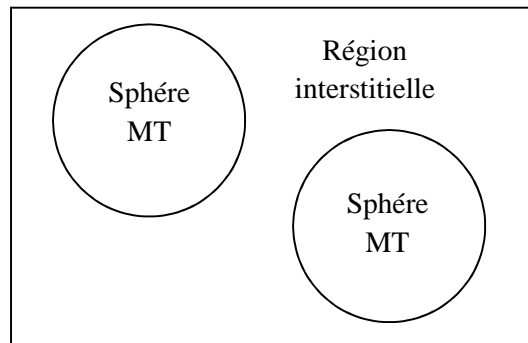


Figure III.2 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad III.28$$

Où R est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad \text{III.29}$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.29) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît au limite de sphère [36] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad \text{III.30}$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.30) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\psi(r)$ 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. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_r)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_r) Y_{lm}^*(k+G) \quad \text{III.31}$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne

peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.31). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [39] et par Andersen [36]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.2.2.2. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{III.32}$$

Les fonctions d'onde augmentées deviennent, ainsi, les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{III.33}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW

constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad \text{III.34}$$

Où $O((E - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas.

III.2.2.3. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [36]. 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 [38,39] et les métaux de transition [40,41]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. 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.

III.2.2.3.1. 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 [37] 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 de ces fonctions:

$$\psi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{III.35}$$

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 sont pris en considération et non pas que les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. 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 originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.2.2.3.2. La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW était 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 [42] 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 la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de 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 E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres.

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 :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{III.36}$$

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

$$\psi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{III.37}$$

Dans un 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 plus lentement avec le nombre des ondes planes (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 [43].

III.2.3. Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [44] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure : III.3) ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{III.38}$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{III.39}$$

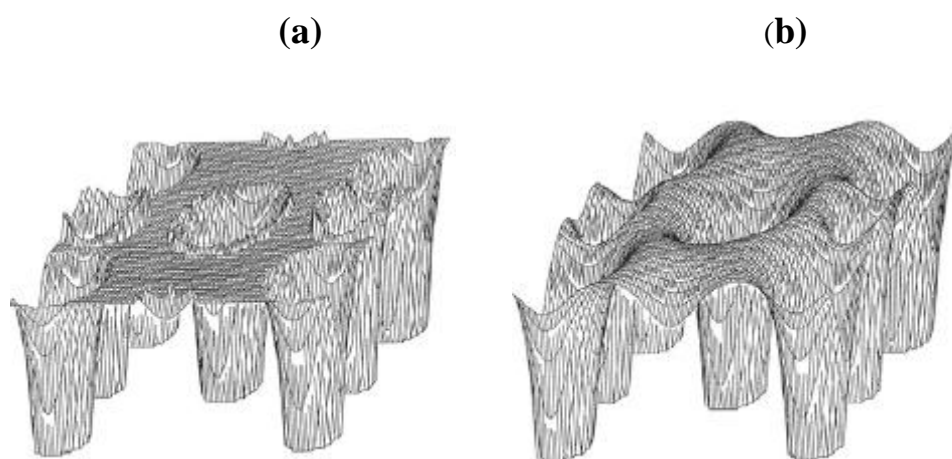


Figure III.3 : (a)- Potentiel muffin-tin. (b)- Potentiel complet.

Référence

- [1]. M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2]. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [3]. V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; ibid 62, 795 (1930).
- [4]. F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [5]. N. F. Mott, H. Jones, The Theory of Metals and Alloys, (Oxford University press, London 1936).
- [6]. J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, V2, Ch. 8 (1965).
- [7]. C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [8]. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [9]. J. Korrynga, Physica 13, 392 (1947).
- [10]. W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [11]. F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [12]. P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. B136:864, 1964.
- [13]. N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. 137: 1441-1443, 1965.
- [14]. W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," Phys. Rev. A140 1133, 1965.
- [15]. L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23: 542-548, 1927.
- [16]. E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome ," Rend. Accad. Naz. Lincei 6: 602-607, 1927.
- [17]. P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26:376-385, 1930.
- [18]. P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [19]. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, 1133, (1965).
- [20]. W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., A140 1133(1965).
- [21]. E. Wigner, , Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [22]. D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [23]. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [24]. L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [25]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [26]. J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [27]. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [28]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).

- [29] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [30] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [31] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [32] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [33] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [34] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
- [35] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [36] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [37] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [38] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [39] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [40] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [41] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [42] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [43] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [44] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

Chapitre IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction :

L'alliage Heusler terme est nommé d'après un ingénieur des mines et chimiste allemand Friedrich Heusler. Il a rapporté que certains alliages constitués de cuivre, de manganèse et de métaux sont ferromagnétiques, bien que leurs constituants soient paramagnétiques.

L'objet de ce chapitre est la détermination de certaines propriétés physiques des alliages full Heusler à base de Co en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Nous sommes d'abord intéressés au calcul de leurs propriétés structurales : paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée, ensuite on a étudié leurs propriétés électroniques, à savoir structures de bandes et densités d'états totales et partielles, leurs propriétés magnétiques et on a clôturé l'étude par leurs propriétés thermiques en utilisant le model quasi-harmonique de Debye.

IV.2. Détail de Calcul :

L'interprétation des principales propriétés physico-chimiques de nos composés, telles que les propriétés structurales, électroniques et magnétique ont été effectuées avec le code Wien2K [1]. Dans notre travail, nous avons effectué, sur les deux composés full Heusler à base de Co : Co_2MnZ ($Z=\text{Al}$ et Ga) des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2,3]. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{\text{max}} = 10$, et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$. Le paramètre $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{MT} est le plus petit rayon muffin tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

La résolution des équations de Kohn et Sham dans le code Wien2k est effectué en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, laquelle est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de *Schrödinger* qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée

à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Dans nos calculs, les rayons des sphères muffin-tin utilisés sont : 2 Bohr pour le Co, 2,4 Bohr pour le Mn, 1.95 Bohr pour l'Al et enfin 2.0 Bohr pour le Ga, notant aussi que le nombre de k-points spéciaux utilisés dans l'intégration de la zone de Brillouin est de 165.

L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1 mRyd ; en moyenne 7 itérations sont suffisantes pour atteindre la convergence.

IV.3. Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau.

Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs: celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique

Pour déterminer le paramètre du réseau théorique et trouver la variation de l'énergie totale en fonction volume, le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' , nous effectuons des calculs pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) sur les deux composés full Heusler Co_2MnAl et Co_2MnGa et représenté les résultats dans la figure IV.1.

Ces figures montrent que l'état ferromagnétique est plus stable pour les deux composés et la différence relative d'énergie entre l'état ferromagnétique et non magnétique augmente avec l'augmentation du nombre atomique qui atteint environ 8028 Ry et 904 Ry pour Co_2MnAl et Co_2MnGa respectivement à l'état d'équilibre.

Il apparaît clairement que la constante de réseau théorique de Co_2MnAl est inférieure à celle de Co_2MnGa due au plus faible rayon atomique d'Al que celle de Ga. Les paramètres d'équilibre tel que le pas du réseau (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ajustée à l'équation de Murnaghan [4] donnée par:

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B_0 (B_0 - 1)} \right] * \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0} - 1 \right] \quad \text{IV.1}$$

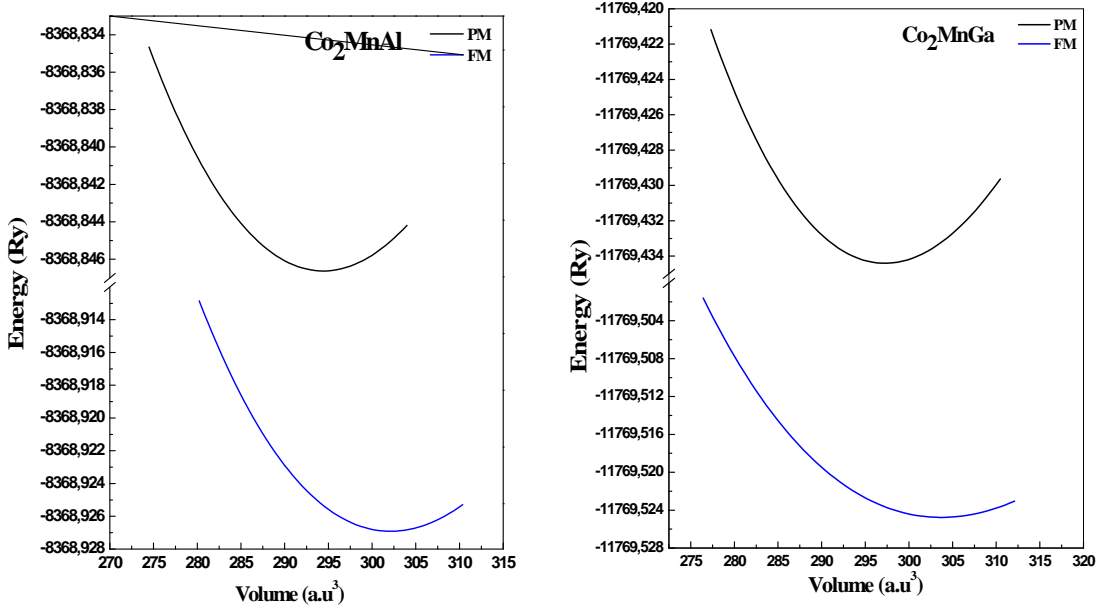


Figure IV.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et ferromagnétique pour Co_2MnAl et Co_2MnGa

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV.2}$$

Les résultats obtenus (paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0) sont reportés avec les résultats théoriques et expérimentaux dans le tableau IV.I.

Les constantes de réseau théoriques sont en accord avec les valeurs expérimentales à 1%. Globalement on peut dire que nos valeurs concordent bien avec les résultats des autres travaux publiés. Cependant on peut relever quelques constatations. Pour le paramètre du réseau, nos calculs GGA sont sous estimés par rapport aux valeurs expérimentales et c'est dû au fait que la plupart des constantes de réseau disponibles ont été évalués à températures élevées (à l'ordre de 600k).

Tableau IV.I : Paramètres d'équilibre de Co_2MnGa et Co_2MnAl : constante de réseau a (au), module de compression B et le moment magnétique total et partiel.

	a (au)	B (GPa)	μ^{tot} (μ_B)	μ^i (μ_B)
Co_2MnGa	10.670	229.36	4.07	0.80 (Co) 2.62 (Mn) -0.03 (Ga)
Exp.	10.904 [5] 10.90 [6]		4.05 [5] 4.00 [6] 4.12 [6]	0.75 (Co) [5] 2.78 (Mn) [6]
Theo.	10.82 [8]	199 [8]	4.08 [8]	0.76 (Co) [8] 2.72 (Mn) [8] -0.07 (Ga) [8]
			4.21 [11]	0.72 (Co) [11] 2.87 (Mn) [11] -0.10 (Ga) [11]
	10.824 [12]	196 [12]	4.09 [12]	0.76 (Co) [12] 2.75 (Mn) [12] -0.08 (Ga) [12]
	10.903 [10]	200.6 [10]	4.058 [14]	0.688 (Co) [14] 2.775 (Mn) [14] -0.093 (Ga) [14]
Co_2MnAl	10.65	224.31	4.02	0.79 (Co) 2.64 (Mn) -0.04 (Al)
Exp.	10.87 [5] 10.86 [7]		4.01 [5] 4.28 [7]	
Theo.	10.760 [9]		4.10 [9]	0.73 (Co) [9] 2.69 (Mn) [9] -0.04 (Al) [9]
	10.865 [10]	196.37 [10]	4.04 [13]	1.36 (Co) [13] 2.82 (Mn) [13] -0.14 (Al) [13]
			4.10 [11]	0.72 (Co) [11] 2.80 (Mn) [11] -0.13 (Al) [11]
			3.97 [14]	0.768 [14] 2.530 [14] -0.096 [14]

Un autre point important est que dans ces composés étudiés le moment magnétique total devrait être un nombre entier puisque le nombre total d'électrons de valence ainsi que le nombre

d'états minoritaires occupés sont des nombres entiers. Cependant, nos résultats dans le tableau **IV.I** ne donnent pas des nombres entiers pour les moments totaux, mais de légères déviations de l'ordre de $0,07u_B$ et $0,02u_B$ ont été trouvés pour Co_2MnAl et Co_2MnGa respectivement. En fait, leurs moments totaux ont été jugés $4,02u_B$ et $4,07u_B$ respectivement, par rapport à l'idéal $4u_B$ prédit par la règle de la Slalet-Pauling.

Les valeurs obtenues du moment magnétique sont principalement dues aux atomes de Mn ($u_{\text{Mn}} = 2.6u_B$) avec une contribution supplémentaires des atomes de Co ($u_{\text{Co}} = 0.7$ à $0.8u_B$). Cette observation est en accord avec un travail rapporté par R. Shan et. al [15] et d'autres résultats théoriques et expérimentales.

Les atomes de Co sont ferromagnétiquement couplés avec les atomes de Mn, notons aussi qu'ils possèdent un moment magnétique varie de $0,7u_B$ à $1,0u_B$, tandis que l'atome de *s p* (Al ou Ga) a un très petit moment négatif (voire le Tableau IV.1) qui est un ordre de grandeur plus petit que le moment de Co. Le remplacement d'Al par Ga ne modifie pas la valeur de moment magnétique total.

Effet des changements de paramètre de réseau sur Co_2MnSi , Co_2MnGe and Co_2MnSn [16] a révélé que le gap minoritaire augmente avec la compression et l'énergie de Fermi se déplace plus près de la bande de conduction. Néanmoins, les changements de $\pm 2\%$ du paramètre de réseau conservent le comportement demi-métallique et le moment magnétique total reste constant. Malheureusement, aucune étude correspondante sur Co_2MnGa et Co_2MnAl n'a été réalisée.

[IV.4. Propriétés électroniques :](#)

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces matériaux. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

[IV.5. Structure de bandes et densité d'état :](#)

[IV.5.1 structure de bandes :](#)

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

La figure (IV.2) représente les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental. Les figures sont complétées avec les densités d'états correspondantes (voir figure IV.3) obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham (avec GGA) au moyen de la méthode FP-LAPW pour Co_2MnAl et Co_2MnGa respectivement.

Les bandes de valence plus basse dans les deux états de spin majoritaires et minoritaires sont principalement dues aux états "s" de l'Al alentour de -6 eV pour le composé Co_2MnAl et aux états "s", "d" de Ga située dans l'intervalle [-7 eV à -15 eV] pour Co_2MnGa séparés par d'autres états ne se change pas par l'interaction d'échange entre les deux métaux de transition Co et Mn. Les bandes à proximité du niveau de Fermi sont celles résultant de l'hybridation des états "d" de Co et Mn avec une faible contribution des états "p" de l'atome Mn.

D'après la figure (IV.2), les bandes de spin majoritaire sont fortement métallique. Ces alliages présentent une région de densité d'états minoritaire très faible au lieu d'un gap réel, dite pseudo-gap suivant la direction Γ -X pour les bandes de spin minoritaire. Le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X. Ainsi, nous pouvons conclure qu'ils ont un caractère presque ferromagnétique demi-métallique ; même résultat a été trouvé par Kübler et al. [17] que les densités de spin minoritaires au niveau de Fermi presque disparaître pour Co_2MnAl et Co_2MnSn . Les polarisations au niveau de Fermi $P(E_F)$ sont 0.65 et 0.63 pour Co_2MnAl et Co_2MnGa respectivement indiquant le caractère ferromagnétique, d'une manière générale, on peut dire qu'il existe une relation étroite entre le moment magnétique et le caractère (HMF).

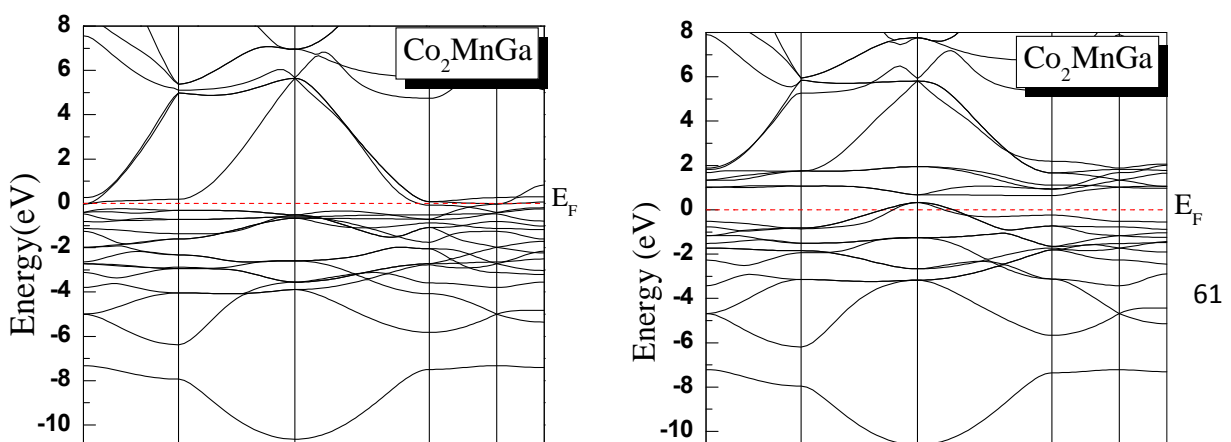
Un facteur important pour l'application des HMF : la largeur de gap et la position de niveau de Fermi (E_F) à l'intérieur de ce gap est également d'intérêt. La demi-métallicité peut être facilement rompu si E_F est situé à proximité des bords de la bande de valence ou bandes de conduction, pour notre études le niveau Fermi E_F est situé à l'extérieur de la bande interdite pour Co_2MnGa , alors que pour Co_2MnAl est approximativement très proche de la partie supérieure de la bande de valence. Selon la (Fig. IV.2.b) la largeur de la bande interdite pour Co_2MnAl a une valeur de l'ordre de 0,45 eV en bon accord avec un travail réalisé par Xingfeng Zhu et al [18] où la largeur du gap est 0.53 eV.

La perte de la demi-métallicité de ces matériaux peut être attribuée à la constante du réseau. Il a été constaté que la largeur du gap est très sensible aux paramètres du réseau et diminue avec l'expansion de ce paramètre [19]. Comme l'atome Z varie de l'élément Al jusqu'à l'élément Bi, nous avons un accroissement dans le nombre d'électrons de valences quand on se déplace dans les colonnes du tableau périodique, les états de spin majoritaires et minoritaires sont décalés par rapport au niveau de Fermi, ce qui conduit à un changement à la fois dans leur état demi-métallique et aussi dans leurs propriétés magnétiques.

Pour Co_2MnGa le déplacement des bandes de valence supérieure vers le haut traverse le niveau de Fermi (E_F) provoquant un gap de l'ordre de 0.35 eV. La formation de gap a été rapporté par d'autres auteurs [20-22] est due à la forte hybridation entre $3d$ - $3d$ des atomes Mn et Co.

IV.5.2 Densité d'état :

Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Les densités d'états totale et partielle obtenus pour Co_2MnAl et Co_2MnGa en utilisant GGA sont représentées dans la figure IV.3. Il est clair à partir de ces figures que les deux matériaux ont un caractère magnétique très prononcé ; ceci est visible grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires. Les quatre bandes $s p$ se trouvent en dessous de niveau de Fermi E_F et donc ne sont pas pertinentes au gap. Le DOS au niveau de Fermi est fortement dominé par les états $3d$ des atomes de Mn et Co, tandis que les états de spin majoritaire sont presque entièrement occupés. Nous remarquons aussi que les états de spin minoritaire possèdent deux pics au-dessus du niveau de Fermi qui sont dues à la fois aux contributions $3d$ du Mn et Co. Le niveau de Fermi se trouve dans une région de très faible densité de spin minoritaire pour les deux composés. Nos résultats concordent avec les calculs de Kübler et al. [23] et ceux de Galanakis et al. L'origine du pseudo-gap selon Galanakis et al, naît de l'hybridation entre les états d des plus proches voisins Co-Co et aussi entre les états d des seconds proches voisins Mn-Co.



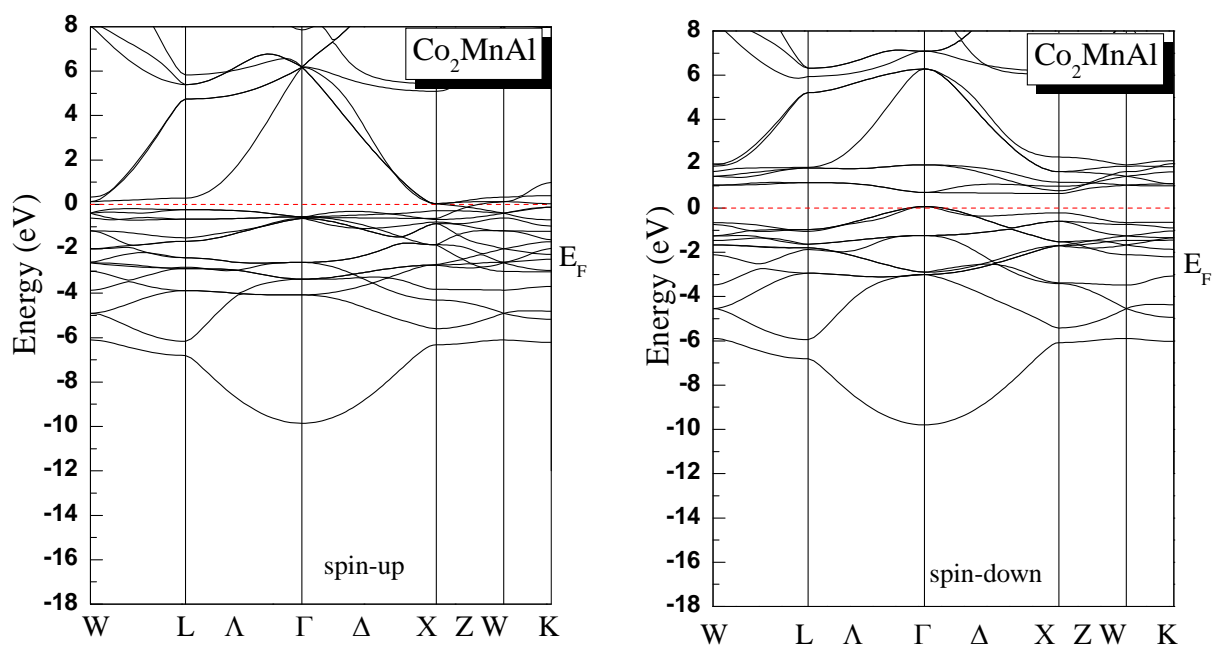


Figure IV.2 : Structures de bandes des électrons à spin-up et spin-down : (a) Co_2MnGa et (b) Co_2MnAl

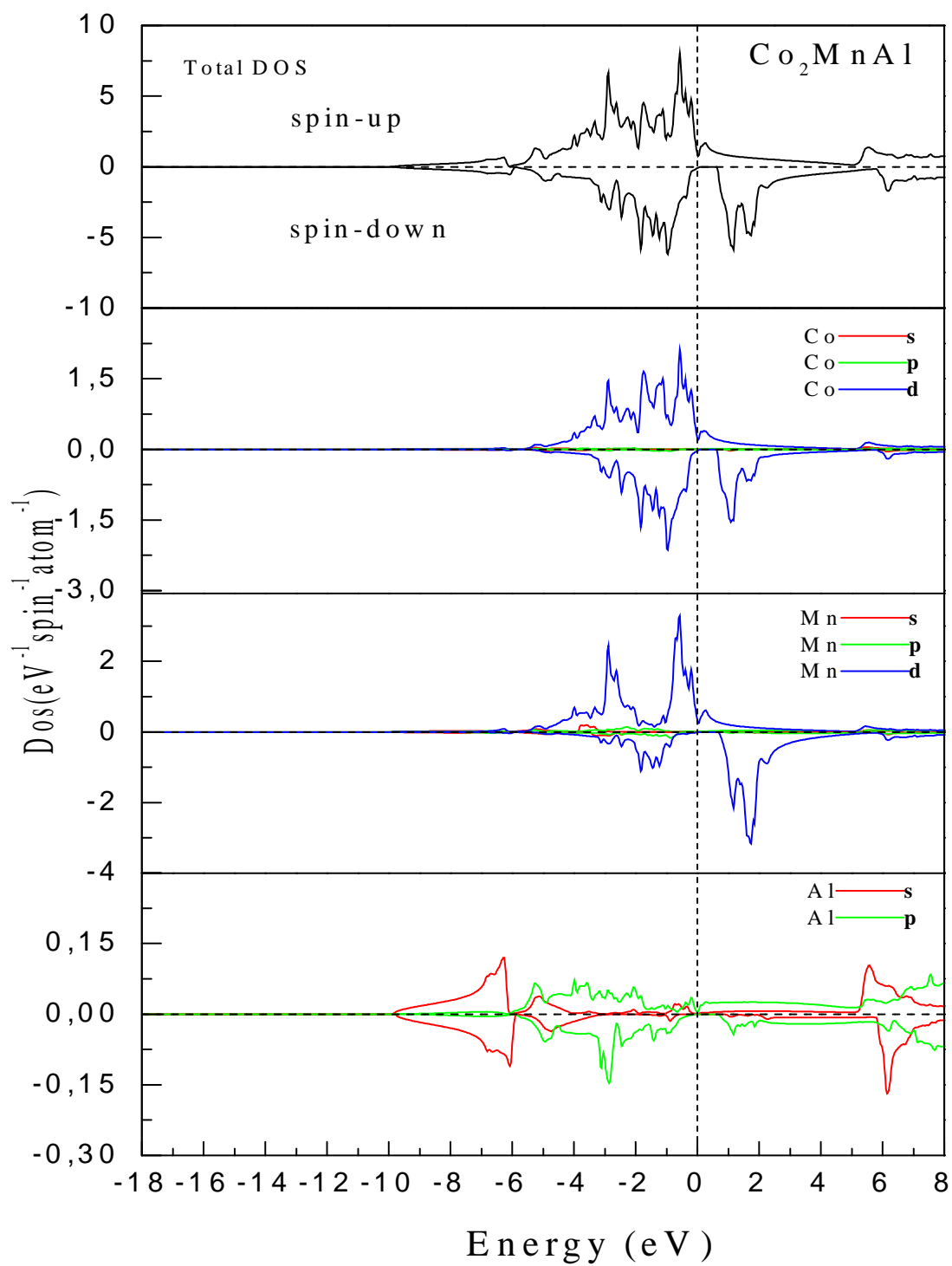


Figure IV.3 : Densité d'état des électrons de spin majoritaire et minoritaire de Co_2MnAl

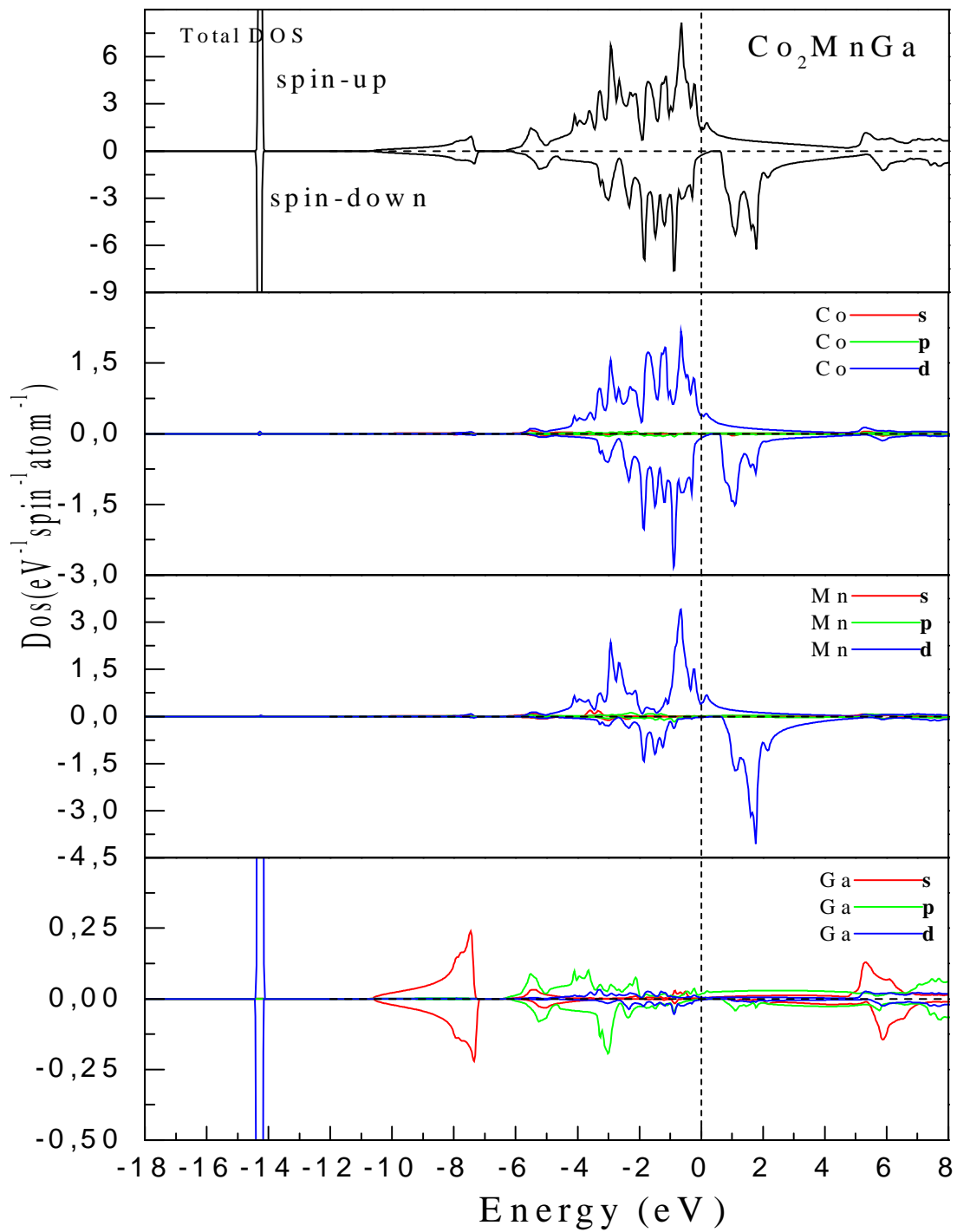


Figure IV.3 : Densité d'état des électrons de spin majoritaire et minoritaire de Co_2MnGa

IV.6. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications technologiques. Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans notre étude, nous avons examiné l'effet de la pression et de la température sur les propriétés thermiques des matériaux demi-métallique.

IV.6.1 Modèle de Debye

En physique statique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit les phonons. Il rejoint également la loi de Dulong et Petit à haute température.

IV.6.2 Loi de Dulong et Petit

La loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique en 1819.

IV.7. Modèle quasi harmonique de Debye :

Dans le modèle de Debye, D est constante, et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de cette même géométrie. Toutefois, ce modèle purement harmonique manque de l'un des plus importants caractères expérimentaux des cristaux, telle que la dilatation thermique. En effet, étant donné que la température influence seulement sur la fonction de Helmholtz à travers le terme vibrationnel, et ceci dépend à son tour des constantes de la force (ou les constantes élastiques), qui sont considérées comme constantes, il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire d'introduire une interdépendance entre T et V dans ce modèle. Parmi les modèles suggérés, le modèle quasi harmonique s'impose. Ce dernier garde la simplicité du comportement

harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques à travers des effets externes, telle que la pression. Celle-ci agit comme une force généralisée sur le cristal, déplaçant ainsi la géométrie de l'équilibre. Dans l'approximation du solide isotrope, le nombre de constantes élastiques se réduit à deux. A l'aide d'un calcul simple, il est possible d'obtenir une vitesse moyenne sous une forme simple :

$$\frac{3}{c} = \frac{2}{c_t} + \frac{1}{c_l} \quad \text{IV.3}$$

C_t et C_l étant respectivement les vitesses de propagation du son du mode transversal et longitudinal, à partir de laquelle on peut obtenir la température de Debye correspondantes. Il suffit de connaître les constantes de Lamé λ et μ du solide dans n'importe quelle géométrie, pour pouvoir obtenir les propriétés thermiques. Afin de réduire le nombre de constantes élastiques, on a eu recours à une approximation qui se base sur la valeur du coefficient de Poisson σ pour un cristal. En effet, dans un milieu continu, le coefficient de Poisson se définit comme le rapport entre les déformations transversales et longitudinales lorsque le système est soumis à une tension axiale, et il est possible de montrer que ce rapport est égal $\sigma = \lambda (2\lambda + 2\mu)$ pour un solide isotrope [24]. Ce coefficient est caractéristique de chaque substance, et est entre -1.0 et 0.5. En introduisant cette valeur de forme empirique, on pourra calculer :

$$C_t = \sqrt{\frac{B_{static}}{\dots} \frac{3(1-2\uparrow)}{2(1+\uparrow)}} \quad \text{IV.4}$$

$$C_l = \sqrt{\frac{B_{static}}{\dots} 3 \frac{1-\uparrow}{1+\uparrow}}$$

Ainsi la vitesse moyenne de propagation du son peut être exprimée comme :

$$C = \sqrt{\frac{B_{static}}{\dots} f(\uparrow)} \quad \text{IV.5}$$

Avec

$$f(\uparrow) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\uparrow)}{3(1-\uparrow)} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{1(1+\uparrow)}{3(1-\uparrow)} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}}$$

En supposant que des conditions isotropes existent, la température de Debye Θ_D pourra être réécrite sous la forme :

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6f^2 V^{1/2} r \right]^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{B_s}{M} f(\uparrow)} \quad \text{IV.6}$$

Où M est la masse moléculaire du composé, r le nombre d'atomes par unité moléculaire, σ est le coefficient de Poisson. En principe, B_D dépend du module adiabatique de compressibilité, $B_S(V, T)$, mais il suffit généralement d'utiliser le module statique donné par la courbure de la fonction $E(V)$:

$$B_S \approx B_{static} = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad \text{IV.7}$$

Où E est l'énergie totale du cristal à la température égale à 0 K. En considérant des valeurs de l'énergie, pour une série de volumes molaires, obtenus par la méthode FP-LAPW pour les conditions statiques ($T = 0$ K), le modèle quasi-harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs hors équilibre G^* donnée sous la forme :

$$G^*(T, P, V) = E(V) + PV + A_{vib}(T, \Theta_D(V)) \quad \text{IV.8}$$

Une minimisation de G^* permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS) [25], le volume $V(P, T)$ et le potentiel chimique correspondant $G(P, T)$. Les relations thermodynamiques standards en température et en pression, sont utilisées pour déduire les propriétés macroscopiques. Les propriétés thermiques de nos cristaux ont été déterminés en utilisant le modèle quasi-harmonique dans le quelle la température de Debye ne dépend que du volume du cristal : $\Theta_D(V)$. Cette méthode, mise en œuvre dans le code GIBBS, où son implémentation est décrite avec tous ses détails dans la réf. [26]. Elle requiert seulement un ensemble de points $\{V, E(V)\}$ autour de la géométrie d'équilibre.

[IV.8. Propriétés thermodynamiques :](#)

Les propriétés thermiques de nos cristaux ont été déterminés en utilisant le modèle quasi-harmonique dans le quelle la température de Debye ne dépend que du volume du cristal : $\Theta_D(V)$. Cette méthode, mise en œuvre dans le code GIBBS, où son implémentation est décrite avec tous ses détails dans la réf. [26]. Elle requiert seulement un ensemble de points $\{V, E(V)\}$ autour de la géométrie d'équilibre.

La thermodynamique est une composante essentielle de la science des matériaux et de l'ingénierie. Par conséquent, nous appliquons le modèle quasi-harmonique de Debye pour obtenir les propriétés thermodynamiques de Co_2MnAl et Co_2MnGa à travers l'optimisation $E(V)$ en utilisant la FP-LAPW.

Les propriétés thermiques sont déterminées dans l'intervalle de température de 0 K à 700 K, où le modèle quasi-harmonique demeure entièrement valable, nous notons également que l'effet de la pression est étudiée dans l'intervalle de 0 à 18 GPa.

Les relations entre le volume et la température à différentes pressions pour nos alliages full Heusler, Co_2MnGa et Co_2MnAl , sont présentées dans la (figure IV.4.1). Nous constatons que le volume augmente lorsque la température augmente, mais le taux d'augmentation est très modéré.

La relation entre le module de compression « B » et la température à une pression donnée est représentée sur la (figure IV.4.2), ce module décroît avec l'augmentation de la température à une pression donnée et augmente avec l'augmentation de la pression à une température donnée. Dans la (figure IV.4.3) nous notons que l'effet de la température sur la température de Debye n'est pas aussi importante que la pression, car il est considéré que la diminution est presque linéaire pour chaque pression, alors, si nous comparons les valeurs de θ_D à chaque pression et température pour Co_2MnAl et Co_2MnGa , on peut dire que le premier alliage a une température de Debye θ_D supérieur que l'autre.

Nous pouvons classer nos composés parmi les matériaux durs en fonction de leur température élevée de Debye qui est de l'ordre de 611.13 K et 559.67 K pour Co_2MnAl et Co_2MnGa respectivement à une pression 0 GPa et température ambiante.

La capacité thermique (ou capacité calorifique) d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. La capacité thermique est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin. Elle s'exprime en joule par kelvin (J/K). C'est une grandeur extensive : plus la quantité de matière est importante plus la capacité thermique est grande. Toutes choses étant égales par ailleurs, plus la capacité thermique d'un corps est grande, plus grande sera la quantité d'énergie échangée au cours d'une transformation s'accompagnant d'une variation de la température de ce corps.

Dans la (Figure IV.4.4), la capacité thermique C_V a été également tracées à des pressions précitées; ici, on a trouvé que à $T < 700$ K, C_V dépend à la fois de température et pression. Cela est dû aux approximations anharmoniques.

Cependant, à des températures et pressions plus élevées, l'effet anharmonique sur C_V est réprimée et devient proche de la limite Dulong-Petit qui est commune à toutes les matières solides à haute températures [27]. À des températures suffisamment basses, C_V est

proportionnelle à T^3 [28]. À une température ambiante et pression 0GPa la capacité thermique est de $81.78 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $84.35 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour Co_2MnAl et Co_2MnGa respectivement.

La dilatation thermique des solides s'exprime en fonction de la variation de volume V , qui est proportionnelle à la variation de température.

L'expansion thermique est d'importances théoriques et pratiques, essentiel pour prédire l'EOS thermodynamique. La figure (IV.4.5) montre la variation de coefficient d'expansion thermique pour nos composés en fonction de la température et pression. Nous constatons que pour une pression donnée, α augmente avec la température, à basse température, en particulier à pression nulle, le coefficient de dilatation tend graduellement à une augmentation linéaire à des températures élevées, ainsi quand la pression augmente la croissance de α en fonction de la température devient petite. En revanche, pour une température donnée, α décroît fortement quand la pression augmente.

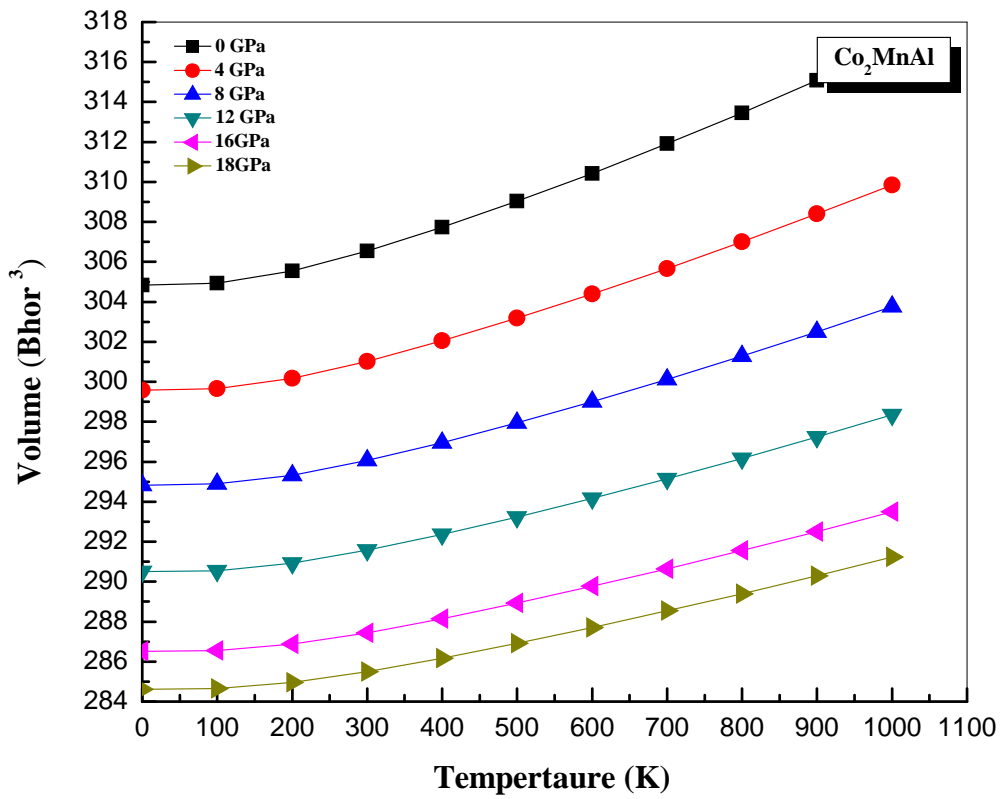
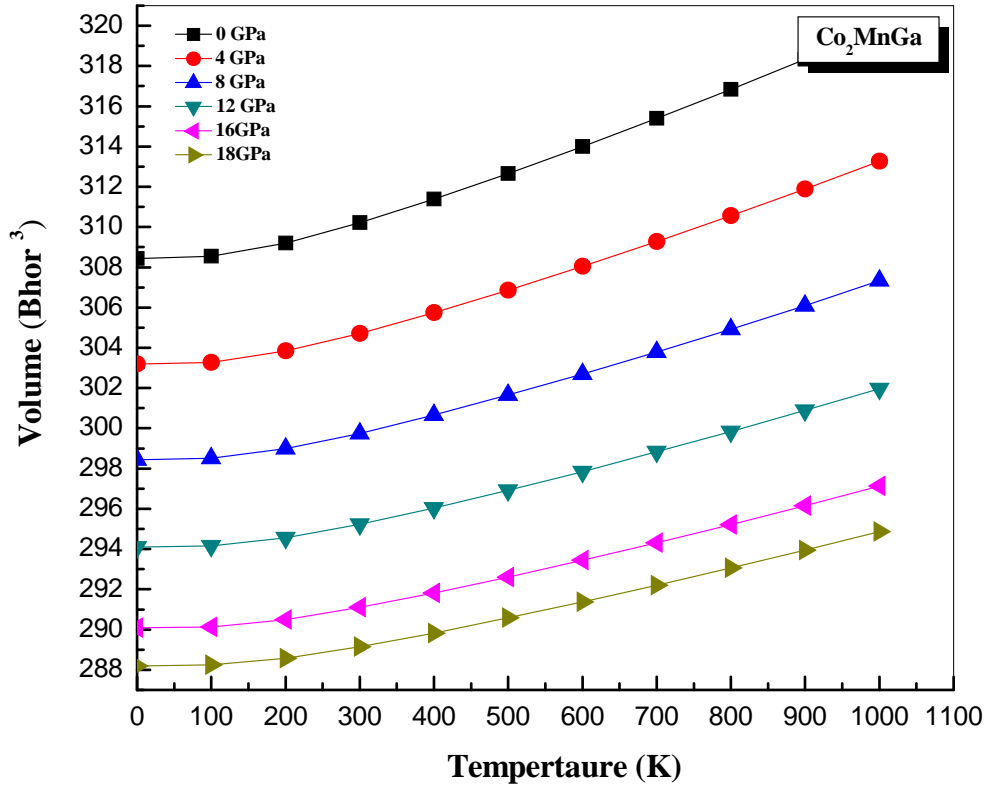


Figure IV.4.1 : L'effet de la température sur le paramètre de maille pour Co_2MnGa et Co_2MnAl .

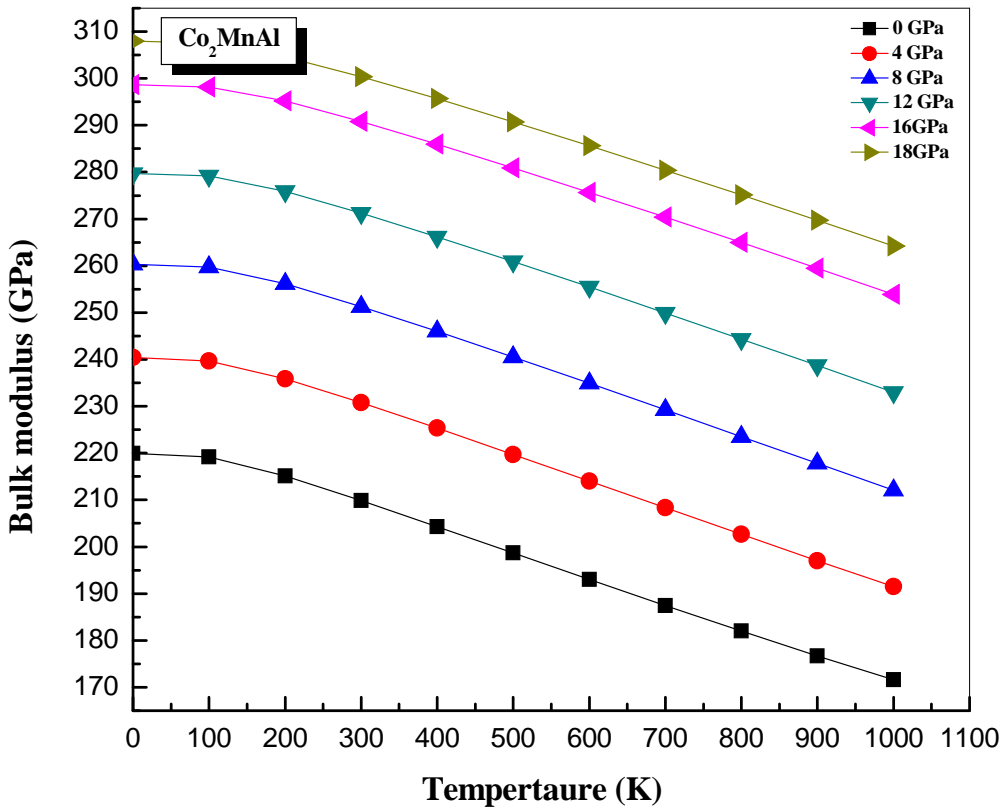
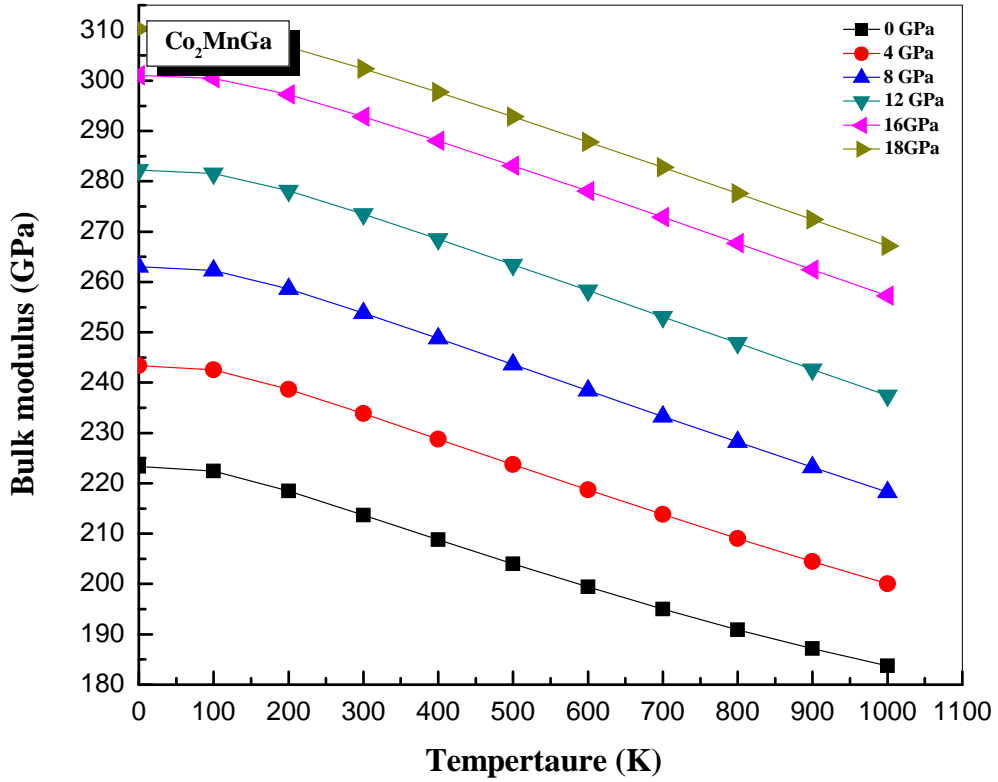


Figure IV.4.2: L'effet de la température sur le module de compression B pour Co₂MnGa et Co₂MnAl.

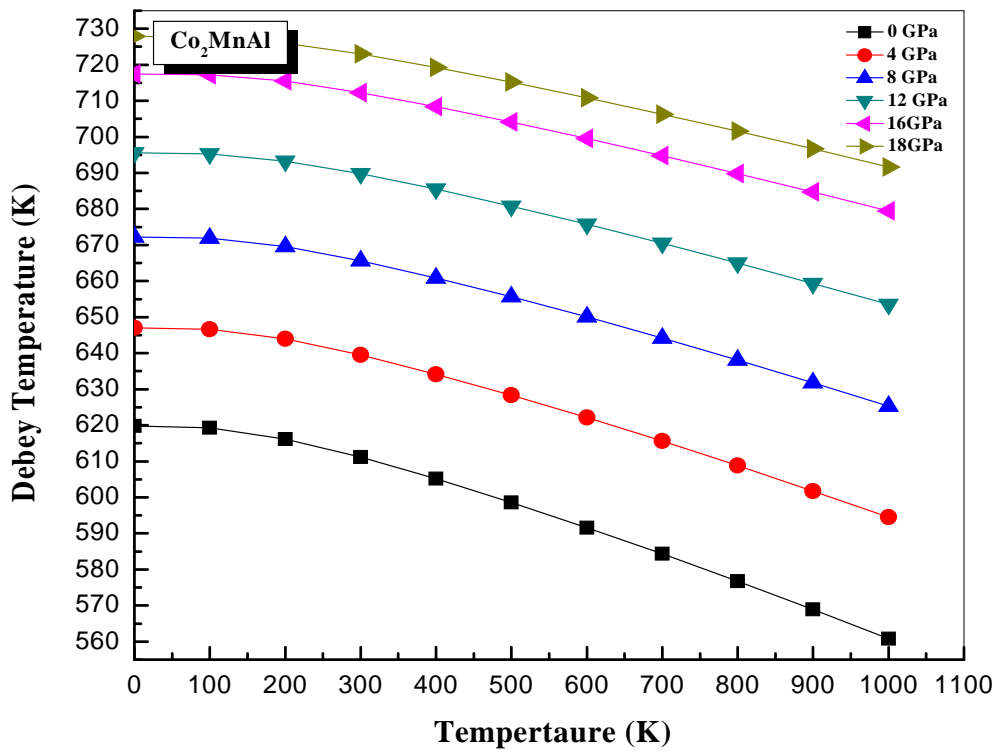
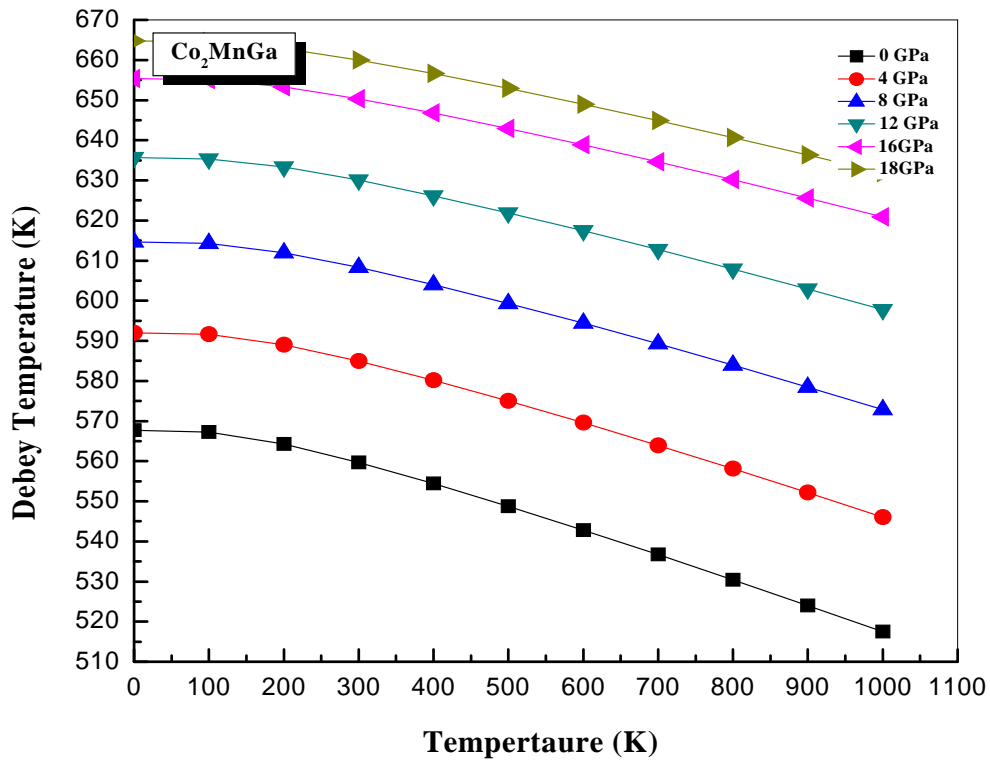


Figure IV.4.3: Variation de la température de Debye avec la température pour différentes pressions de 0 à 18 GPa.

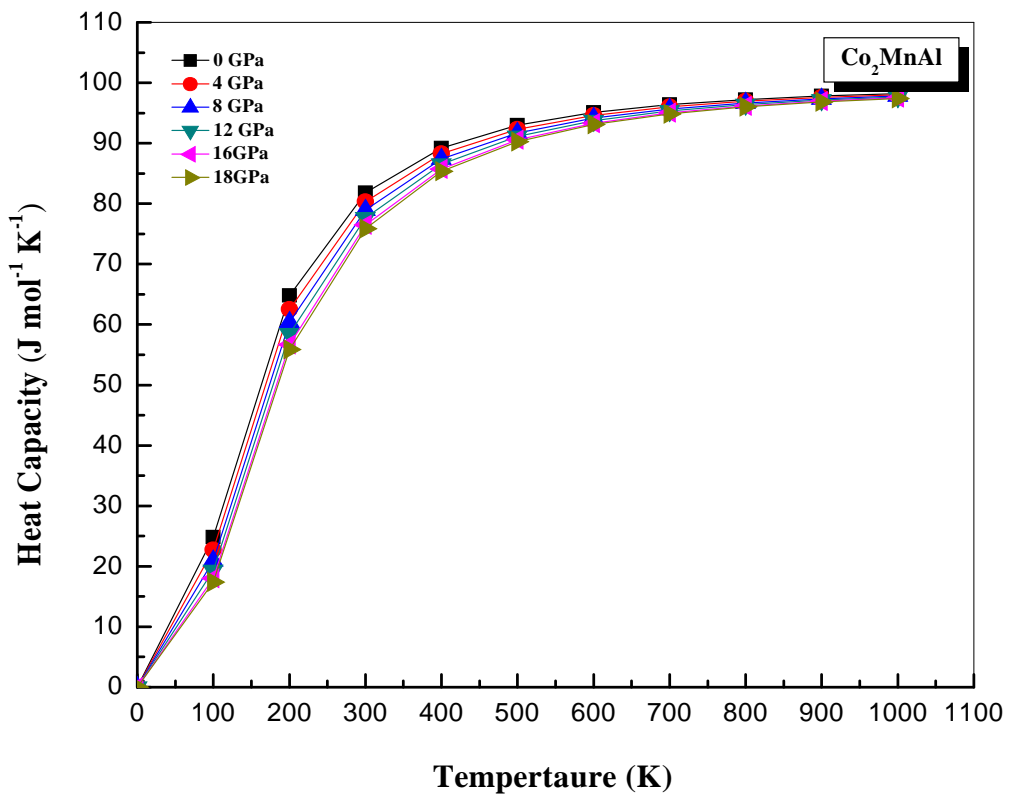
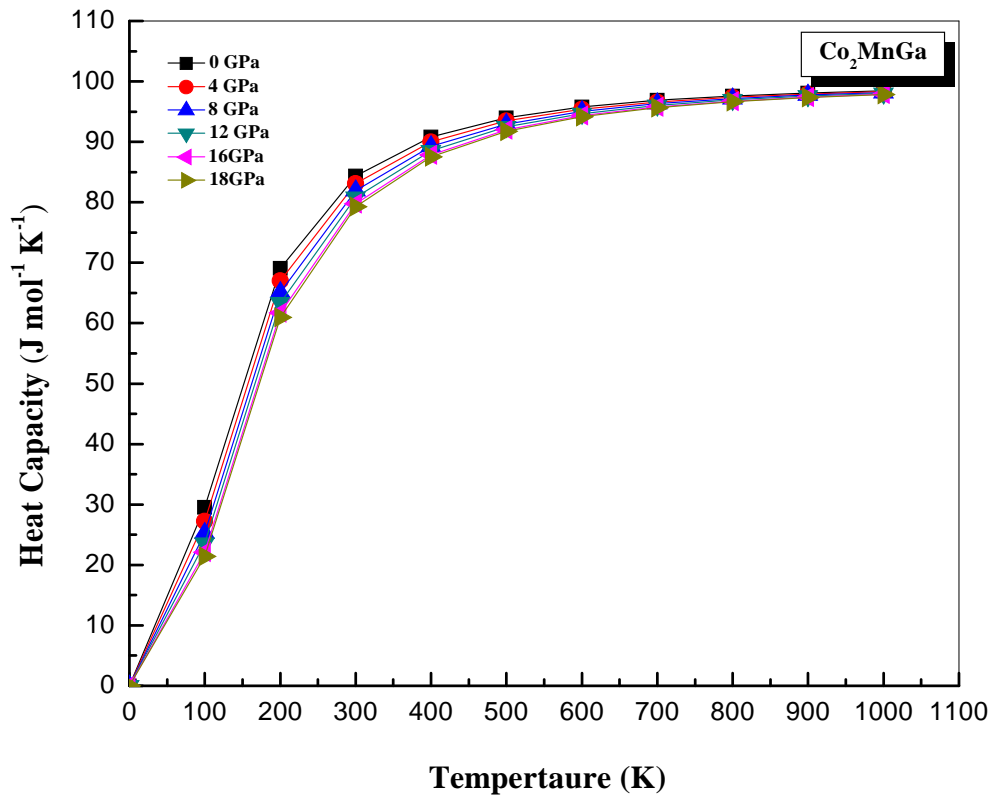


Figure IV.4.4: La capacité thermique en fonction de la température pour différentes pressions de 0 à 18 GPa.

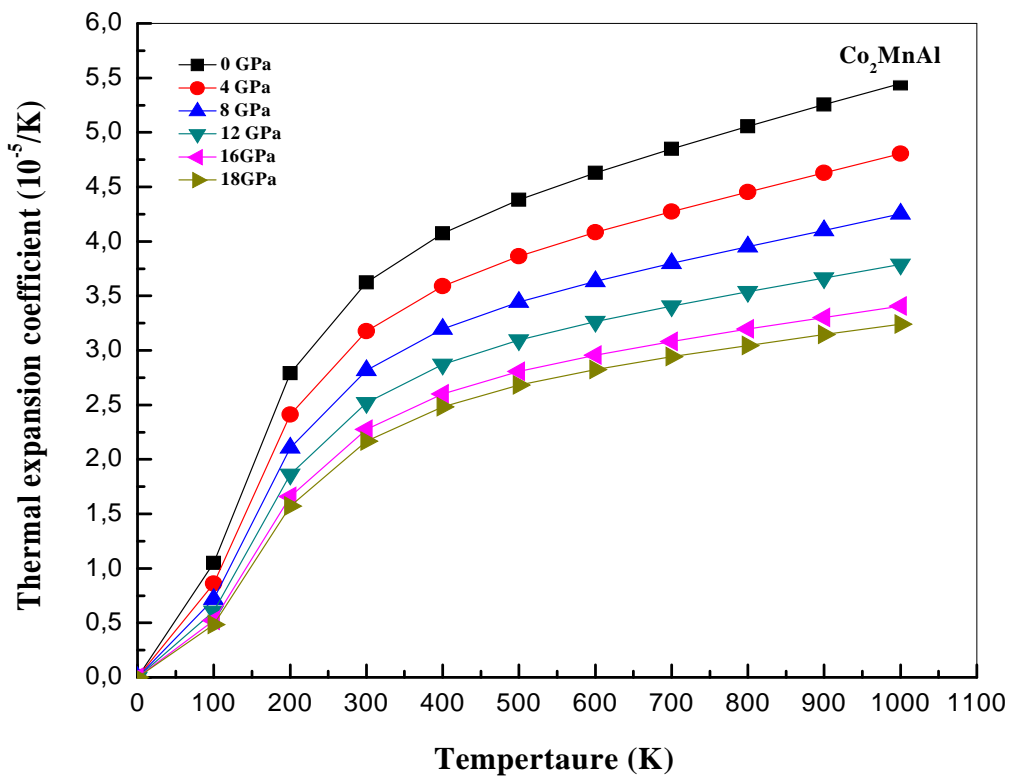
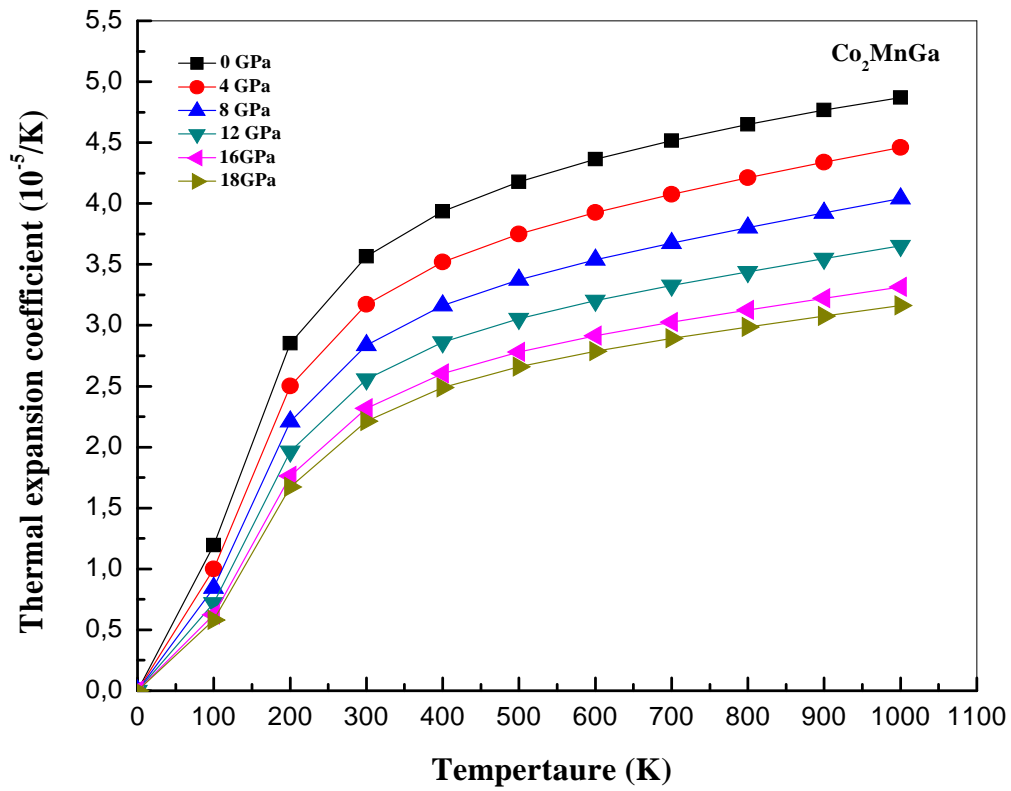


Figure IV.4.5: Le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différentes pressions de 0 à 18GPa.

Conclusion :

En résumé, nous avons déterminé les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des deux alliages full-Heusler à base de Co (Co_2MnAl et Co_2MnGa) utilisant la méthode FP-LAPW et le model quasi-harmonique de Debye. Nos résultats calculés montrent que les deux composés cristallisent dans la structure cubique $L2_1$, l'apparition du gap est essentiellement due à l'hybridation $d-d$ des atomes (Co-Co et Co-Mn). Basant sur le model quasi-harmonique de Debye pour déterminer les différents propriétés thermodynamiques de ces alliages tel que : la relation entre le volume, température et pression ; le module de compression, la capacité thermique, l'expansion thermique et la température de Debye sont calculés pour différents pressions et températures. Nos résultats calculés offrent de référence pour les futures études expérimentales.

Références

- [1]. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ed. by K. Schwarz (Tech. Univ. Wien, Vienna, 2001), <http://www.wien2k.at>.
- [2]. J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [3]. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [4]. F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [5]. H.R.J. Wijn (ed.), Data in Science and Technology, Magnetic Properties of Metals, d-Elements, Alloys and Compounds (Springer, Berlin, 1991), p. 51
- [6]. H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, C. Felser, J. Phys. D 40, 1587 (2007)
- [7]. D.P. Rai, J. Hashemifar, M. Jamal, Lalmuanpuia, M.P. Ghimire, Sandeep, D.T. Khathing, P.K. Patra, B. Indrajit Sharma, Rosangliana, R.K. Thapa. Indian J. Phys. 84, 717 (2010)
- [8]. A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, R.M. Nieminen, J. Phys. Condens. Matter 11, 2017 (1999)
- [9]. S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, T. Kakeshita, S.S. Kulkov, G.E. Rudenski, Mater. Trans. 47, 599 (2006)
- [10]. S. Ram, Chauhan M. Rahul, Philos. Mag. Lett. 91, 545 (2011)
- [11]. S. Ishida, S. Sugimura, S. Fujiit, S. Asano, J. Phys. Condens. Matter 3, 5793 (1991)
- [12]. S.E. Kulkova, S.S. Kulkov, A.V. Subashiev, Comput. Mater. Sci. 36, 249 (2006)
- [13]. K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, B. Aktas, I. Galanakis, Phys. Rev. B 74, 172412 (2006)
- [14]. I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanicolaou, Phys. Rev. B 66, 174429 (2002)
- [15] R. Shan, H. Sukegawa, W.H. Wang, M. Kodzuka, T. Furubayashi, T. Ohkubo, S. Mitani, K. Inomata, K. Hono, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 246601.
- [16] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B, 66, 094421 (2002).
- [17] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys. Rev. B 28 (1983) 1745.

- [18] Xingfeng Zhu, Enhai Jiang, Yafei Dai, Chenglin Luo, *Journal of Alloys and Compounds* 632 (2015) 528–532
- [19] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 421.
- [20] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 185 (1995).
- [21] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 2152 (1995).
- [22] Y. Miura, M. Shirai, K. Nagao, *J. Appl. Phys.* 99, 08J112 (2006).
- [23] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745 (1983)
- [24] Miguel Álvarez Blanco, *Métodos cuánticos locales para la simulación de materiales iónicos. Fundamentos, algoritmos y aplicaciones, Thèse de doctorat (Universidad de Oviedo) 1997.*
- [25] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, (2004) 57–72.
- [26] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, (2004) 57–72
- [27] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10, 95 (1819)
- [28] P. Debye, *Ann. Phys.* 39, 89 (1912)



CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale:

Dans ce travail, en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des deux composés full Heusler à base de Co (Co_2MnGa et Co_2MnAl) ainsi que leur propriétés thermique.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales du composé Co_2MnZ ($Z = \text{Ga}$, et Al) dans la phase L_{21} . On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau, et le module de compressibilité B en utilisant l'approximation la GGA. Les paramètres de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et d'autres travaux théoriques. Nous avons pu démontrer la stabilité ferromagnétique de nos composés ce qui les rend des matériaux prometteurs à la spintronique. Le moment magnétique total par unité pour ces alliages est de $4 \mu\text{B}$, ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater Pauling $M_t = N - 24$. La polarisation de spin au niveau de Fermi est élevée, pouvant atteindre jusqu'à 100% pour quelques matériaux. Ces alliages sont de très bons candidats pour l'application en spintronique pour leurs :

- bon accord de maille avec les semi-conducteurs III-V qui permet de faire une croissance par épitaxie
- haute température de Curie (T) par rapport à la température ambiante
- polarisation de spin élevée au niveau de Fermi

Nous avons aussi remarqué que l'intégration des effets thermiques dans le calcul des cristaux purs requiert un modèle de la dynamique associée à la vibration dans le solide. Pour cela, nous avons eu recours au modèle quasi harmonique de Debye, dans lequel les vibrations du cristal sont traitées comme un continuum isotopique, obtenus à partir des dérivées de l'énergie électronique totale par rapport au volume. Les données que nous avons rassemblées sur les propriétés thermiques de ces cristaux sont nombreuses, et leur exploitation n'est pas encore terminée. Nous avons exposé ici leurs caractéristiques principales, et de nombreux détails pourront être éclaircis par une analyse plus approfondie.

Résumé :

Le but de cette étude est de favoriser la compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des composés full-Heusler Co_2MnAl et Co_2MnGa , en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité. Les calculs de la structure électronique seront effectués par la méthode des ondes planes linéairement augmentées et a potentiel total. Les propriétés électroniques et magnétiques des composés Co_2MnAl et Co_2MnGa dans la structure $L2_1$ sont étudiés. Il est montré que les constantes de réseau et les moments magnétiques calculés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales selon l'approximation du gradient généralisé. Les effets thermiques sur certaines propriétés macroscopiques des composés Co_2MnAl et Co_2MnGa sont prédits en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, dans lequel les vibrations du réseau sont prises en compte. Les variations du constante de réseau, coefficient de dilatation de volume, capacités calorifiques et la température de Debye avec pression et température dans les intervalles de 0 GPa à 18 GPa et 0 K à 700 K ont été obtenus.

Mots-clés : FP-LAPW, composés Heusler, propriétés magnétiques, Propriétés thermiques.

Abstract :

The purpose of this study is to further understanding of the structural, electronic, magnetic, and thermal properties of the full-Heusler compounds, Co_2MnAl and Co_2MnGa , using density functional theory. Electronic structure calculations will be performed using the full potential linear augmented plane wave. The electronic structures and magnetic properties of Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$) compounds with $L2_1$ structure are studied. It is shown that the calculated lattice constants and spin magnetic moments are in good agreement with experimental values using the general gradient approximation method. Thermal effects on some macroscopic properties of Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$) compounds are predicted using the quasi-harmonic Debye model, in which the lattice vibrations are taken into account. The variations of the lattice constant, volume expansion coefficient, heat capacities, and Debye temperature with pressure and temperature in the ranges of 0 GPa to 18 GPa and 0 K to 700 K have been obtained.

Keywords: FP-LAPW, Heusler compounds, Magnetic properties, Thermal properties.

هذه هو تعزيز فهم الخصائص البنيوية, الالكترونية, المغناطيسية و الحرارية لمركبات Heusler Co_2MnGa Co_2MnAl باستعمال نظرية . العمليات الحسابية للبنية الالكترونية تمت باستعمال الطريقة الخطية للموجات المستوية المرفوعة. الخصائص الالكترونية و المغناطيسية في البنية $L2_1$ Co_2MnGa Co_2MnAl . كما تبين أن ثوابت الشبكة والعزوم المغناطيسية تتوافق مع القيم التجريبية لتقريب . التأثيرات الحرارية على بعض الخواص الماكروسكوبية على المركبات Co_2MnGa Co_2MnAl . التنبؤ إليها باستعمال النموذج الشبه الـ Debye حيث الاهتزازات الشبكية بعين .
الحرارية Debye
0 K 18 GPa 0 GPa 700 K

المفاتيح:

,FP-LAPW, Heusler, الخصائص المغناطيسية, الحرارية.