

N° D'ORDRE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE.



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES



BP 89 SBA 22000-ALGERIE

TEL/FAX 048-77-66-20

Thèse de Doctorat en Sciences Physiques

Option : Sciences et génie des matériaux

Présenté à l'Université Djillali Liabès

Par

Mr. Belkhouane Mohammed

Intitulé

**Etude de premier principe des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de
type Fe_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}$) $\text{Fe}_2\text{MnAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$**

Soutenue le / / 2016 devant le Jury:

Mr. KHACHAI Houari	Pr (UDL SBA)	Président
Mr. YAKOUBI Abdelkader	Pr (UDL SBA)	Directeur de Thèse
Mr. KHENATA Rabah	Pr (Université de Mascara)	Examineur
Mr. BALTACHE Hadj	Pr (Université de Mascara)	Examineur

Année Universitaire 2015 - 2016

Remerciements

Placé en première position du manuscrit bien que ce soit le dernier rédigé, le chapitre des remerciements est sans nul doute le plus agréable à rédiger (mais pas forcément le plus facile).

Ce travail a été effectué au sein de laboratoire de Laboratoire d'Étude des Matériaux & Instrumentations Optiques, j'ai été amenée à côtoyer et à travailler de nombreuse personne que je tien à remercier.

Premièrement, ce projet n'aurait pas été réalisé sans la bénédiction du bon dieu qui a partagé ses sciences avec nous et qui a étendu nos prières.

Tout d'abord j'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse Professeur YAKOUBI Abdelkader pour m'avoir introduit dans le domaine de la Physique des Matériaux et par ses précieux conseils d'y avoir suivi et soutenu avec tant d'énergie tout au long de ces années et jusqu'à la dernière minute. Il m'a permis de travailler dans les meilleures conditions tout en me laissant une grande autonomie pour développer mon sujet.

Je m'adresse toute ma gratitude au Mr. KHACHAI Houari professeur de l'université de Sidi Bel Abbes qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements sont aussi adressés au Professeur Mr. KHENATA Rabah de l'université de Mascara, de son intérêt à mon travail et pour avoir acceptés de le juger.

Mes remerciements sont aussi adressés au professeur Mr. BALTACHE Hadj de l'université de Mascara, de son intérêt à mon travail et pour avoir acceptés de le juger.

Merci également à tous ceux qui en dehors du travail ont su me soutenir dans l'achèvement de ce travail, mes collègues de lycée et mes amis.

En fin, je ne saurai terminer ces remerciements sans avoir une pensée pour toute ma famille et particulièrement mes parents. Même s'ils n'ont pas eu la chance de pouvoir faire

des études et de connaître cet environnement, ils m'ont toujours suivie dans cette direction, et m'ont aidée autant qu'ils pouvaient. Merci du fond du cœur.

Abstract :

In this work, first-principles calculations of the structural, electronic and magnetic properties of Heusler compounds Fe_2MnAl , Fe_2MnSi and alloy $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ are presented. We have applied the full-potential linearized augmented plane waves plus local orbitals (FP-L/APW-lo) method based on the density functional theory (DFT). For the exchange and correlation potential the generalized-gradient approximation (GGA) is used. It is shown that the calculated lattice constants and spin magnetic moments are in good agreement with the available theoretical and experimental data. The calculated atomic resolved densities of states of Fe_2MnAl , Fe_2MnSi indicate half-metallic behavior with vanishing electronic density of states for minority spin at the Fermi level, which yields perfect spin polarization while for $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ shows nearly half-metallic behavior with small spin-down electronic density of states at the Fermi level.

Résumé :

Dans ce travail, Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composés Heusler Fe_2MnAl , Fe_2MnSi et l'alliage $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ ont été présentés en utilisant un calcul de premier principe. Nous avons appliqué la méthode des ondes planes augmentée linéarisées avec un potentiel total, plus des orbitales locales (FP-L/APW-lo), en se basant sur la théorie de densité fonctionnelle (DFT). En plus, l'approximation du gradient généralisée (GGA) à été utilisée pour décrire le potentiel d'échange-corrélation. Il est montré que les paramètres de mailles calculés et les moments magnétiques de spin sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Les densités d'états calculées pour les composés Fe_2MnAl et Fe_2MnSi indiquent le comportement demi-métallique avec une absence de densité d'états pour les spins minoritaires au niveau de Fermi, ce qui donne une polarisation de spin parfaite ; alors que pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$, la densité d'état montre le comportement

proche de la demi-métallicité avec une présence significative de la densité d'état des spins minoritaires au niveau de Fermi.

ملخص

في هذا البحث قمنا بحساب الخواص البنيوية، الالكترونية، والمغناطيسية للمركبات الثلاثية خلائط هسلر Heusler والمتمثلة في: Fe_2MnAl , Fe_2MnSi والمركب $Fe_2MnSi_{0.5}Al_{0.5}$

باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا **FP-L/APW- Io** والتي تركز على نظرية كثافة الدالة **DFT** باستعمال تقريب التدرج المعمم (**GGA**) ثم حساب انحراف وسيط الشبكة و معامل الانضغاطية و مشتقه , كما تطرقنا إلى دراسة الخواص الالكترونية و التي تبين من خلالها بأن هذه الخلائط هي أنصاف معادن و هذا ما أدى إلى التطرق إلى الخواص المغناطيسية و التي حضيت بدراسات نظرية مكثفة.

تعتبر النتائج المتحصل عليها بالنسبة لهذه المركبات جيدة وقريبة من بعض الأعمال الأخرى التي أنجزت من طرف بعض الباحثين في هذا المجال .

كلمات الرئيسية: هسلر , DFT , $FP-LAPW$ ؛ الخواص البنيوية الالكترونية والمغناطيسية.

Table des matières

Introduction générale	02
Références	07
Les Full Heusler	08
I.1. Introduction.....	09
I. 2. La magnétorésistance géante et les têtes de lecture pour disque durs	10
I. 2.1 La magnétorésistance tunnel et les mémoires magnétique à accès aléatoires	11
I. 3 La semi-métallicité	13
I-3-1 Les semi-métaux ferromagnétique	14
I. 4 Alliages Heusler.....	15
I. 4. 1 Structure cristalline.....	15
I. 4. 2 Magnétisme.....	22
I. 4. 3 Le comportement de Slater-Pauling.....	23
I. 5 La température de Curie.....	25
I. 6 Le paramètre de maille.....	26
I. 7. Les composés Heusler dans des dispositifs pour les applications spintronique	27
Références	31
Méthode et concepts	35
II. Théorie de la fonctionnelle de la densité	36
II.1. Introduction	36
II.2. L'équation de Schrödinger	37
II.3. Approximation fondamentales	38
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer	38
II.3.2 Approximation de Hartree	40

Table des matières

II.3.3	Approximation de Hartree-Fock	41
II.3.4	Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α)	42
II.4.	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	43
II.4.1	Approche de Thomas et Fermi	43
II.4.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	44
II.4.2.1	Théorème 1	45
II.4.2.2	Théorème 2	45
II.4.3.	Equation de Kohn et Sham	46
II.4.4.	L'approximation de la densité locale L(S)DA.....	48
II.4.5	L'approximation LSDA+U.....	49
II.4.6	Approximation du gradient généralisé (GGA).....	51
II.5	Résolution des Kohn et Sham	52
II.6.2	La méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	55
II.6.1.	Introduction	55
II.6.2.	La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	56
II.6.2.1.	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	56
II.6.2.2.	Principe de la méthode LAPW	59
II.6.2.3.	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	61
II.6.2.4.	Développement en orbitales locales	62
II.6.3.	La méthode LAPW+LO	62
II.6.4.	La méthode APW+lo	63
II.6.5.	Le concept de la méthode FP-LAPW	64
II.6.6.	Le code Wien2K.....	65
II.6.6.a	L'initialisation	66

Table des matières

II.6.6.b	Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant).....	66
II.6.6.c	Détermination des propriétés.....	67
	Références	69
	Résultats & discussions	72
III.1.	Introduction	73
III.2.	Structure cristalline	74
III.3.	Détails de calcul	75
III.3.1	Les propriétés structurales.....	75
III.3.2.	Les propriétés électroniques	80
III.3.2.1.	Structure de bande électronique et densités d'état totales et partielles	80
III.3.2.1.1	Structure de bandes	80
III.3.2.1.2	Densités d'état totales et partielles	85
III.3.2.1.3	Densités de charge électronique	89
III.4.	L'alliage $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$..	92
III.4.1	Les propriétés structurales.....	92
III.4.2	Densité d'état totales et partielles.....	94
III.5/	Les propriétés magnétiques.....	96
	Références	98
	Conclusion générale	99

Liste des Figures

Chapitre I

N° Figure	Titre	Page
Figure I.1 :	Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt –fer avec de cuivre.	11
Figure I-2 :	Représentation schématique des densité d'état d'un métal , un semi-conducteur et un semi-métal au niveau de Fermi .	15
Figure I-3 :	Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite).	16
Figure I-4 :	(a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).	18
Figure I-5 :	(a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.	19
Figure I-6 :	Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn ₂ dépendant de la position de l'élément Y.	20
Figure I-7 :	Structure Heusler inverse CuHg ₂ Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b).	21
Figure I-8 :	La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre D'électrons de valence.	24
Figure I-9 :	Température de Curie T _c pour un ensemble d'alliages (a) Semi-Heusler et (b) Full Heusler.	26
Figure I-10 :	Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler, comparés a ces principaux semi-conducteur III-V.	27

Figure I-11 : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.	29
--	-----------

Chapitre II

Figure II.1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	54
Figure II.2 : Potentiel «Muffin-Tin»	57
Figure II.3 : (a) Potentiel «Muffin-Tin» (b) Potentiel complet	65
Figure II.4 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).	68

Chapitre III

Figure III.1. presentation des deux structures (a) C1b et (b) L2 ₁ .	75
Figure III.2 Variation de l'énergie totale du Fe ₂ MnAl en fonction du volume.	77
Figure III.3 Variation de l'énergie totale du Fe ₂ MnSi en fonction du volume.	78
Figure III.4 Structures de bandes (spin up) de l'alliage Fe ₂ MnAl.	81
Figure III.5 Structures de bandes (spin dn) de l'alliage Fe ₂ MnAl.	82
Figure III.6 Structures de bandes (spin up) de l'alliage Fe ₂ MnSi.	83
Figure III.7 Structures de bandes (spin dn) de l'alliage Fe ₂ MnSi.	84
Figure III.8 Les densités d'états totales et partielles du composé Fe ₂ MnAl.	87
Figure III.9 Les densités d'états totales et partielles du composé Fe ₂ MnSi.	88
Figure III.10 Tracés de contour de la distribution de charge de valence du composé Fe ₂ MnAl dans le plan (110).	90
Figure III.11 Tracés de contour de la distribution de charge de valence du composé Fe ₂ MnSi dans le plan (110).	91
Figure III.12 Variation de l'énergie totale du Fe ₂ MnSi _{0,5} Al _{0,5} en fonction du volume	93
Figure III.13 les densités d'états totales et partielles du composé Fe ₂ MnSi _{0,5} Al _{0,5}	95

Liste des Tableaux

Chapitre I

N°Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Répartition des éléments composants l'alliage dans le tableau périodique	17

Chapitre III

Tableau III.1	Les propriétés structurales des composé Fe_2MnAl , Fe_2MnSi et $\text{Fe}_2\text{MnAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$	79
Tableau III.2	Les moments magnétiques calculés pour les alliages Fe_2MnAl , Fe_2MnSi et $\text{Fe}_2\text{MnAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$	97

Introduction générale

Introduction générale:

Toujours l'homme cherche à améliorer ces conditions de vie en créant, à partir de son environnement, des outils. La science des matériaux joue un rôle très important dans ces recherches, et elle lui permet de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomique et moléculaire. Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans l'amélioration des applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc. La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, optique. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse ou même inaccessible au laboratoire. En général, la modélisation est basée sur des méthodes de

calcul appartenant à trois grandes catégories :

- Les méthodes empiriques : qui exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement (elles n'exigent aucune connaissance expérimentale pour effectuer de tels calculs).
- Les méthodes *Ab-initio* (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes

d'électrons en interaction, de ce fait il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages de Heusler par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les matériaux ferromagnétiques ont été à l'origine de la plupart des médias de stockage à haute densité, des anciennes bandes de ferrite à la dernière génération de disque durs à anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA). Dans ce dernier cas, le bit magnétique est constitué par des régions ferromagnétiques (domaines) de quelques microns à quelques dizaines de nanomètres. Les recherches dans le domaine de l'enregistrement magnétique de cette dernière décennie ont montré l'intérêt d'utiliser pour bits de stockage magnétique non plus les domaines eux-mêmes mais les parois de domaines (DW) qui peuvent être nucléées puis canalisées le long de nanostructures physiques tels que des nanofils ou nano-rubans magnétiques. Dans cette nouvelle technologie de mémoire magnétique le système est constitué d'un circuit magnétique (racetrack memory), où un courant polarisé en spin déplace par « transfert de spin » (spintorque) une succession de parois de domaine qui sont écrits et lus à l'aide d'une tête magnétorésistive (GMR ou TMR). Les nanostructures présentant une PMA sont particulièrement intéressantes car les courants critiques de déplacement de parois dans ces structures y sont relativement faibles et permettent un déplacement plus efficace des parois. Ces parois sont généralement des vortex magnétiques ou des parois transverses selon les paramètres géométriques de la nanostructure magnétique. Dans les cristaux non centrosymétriques un autre « objet » magnétique de structure similaire aux vortex apparaît à la suite d'interactions d'échange antisymétriques : le skyrmion. En plus de présenter des propriétés originales telles que l'effet Hall topologique, les réseaux de skyrmions ont été montrés être très mobiles sous de faibles densités de courant. Malheureusement, ces skyrmions n'apparaissent habituellement qu'à basse température. Parmi les matériaux connus qui peuvent présenter des propriétés de PMA, les alliages d'Heusler ferromagnétiques sont les

plus prometteurs tant pour leur propriétés fondamentales que pour leurs applications technologiques

Les Alliages Heusler Ce sont des composés intermétallique de formule générale X_2YZ composée par quatre sous-réseaux CFC imbriqués, deux d'entre eux occupé par la même espèce métallique. En fonction de leur composition, ils présentent une grande variété de comportements magnétiques, peuvent être demi-métal, et/ou présenter des propriétés de mémoire de forme, nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al. en 1983, de l'alliage $NiMnSb$, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de $NiMnSb$, plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs *ab-initio*, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin)

Ces derniers ont un intérêt très important, en spintronique l'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure l'intérêt majeur des alliages d'Heusler réside sur leur valeur de damping qui peut être inférieure à 10^{-4} en théorie [1].

les Heusler peuvent présenter de multiples propriétés et présentent donc des atouts majeurs pour des applications notamment dans les MTJs. En « taillant sur mesure » des alliages Heusler, les caractéristiques recherchées peuvent être obtenues. C'est ce qui explique que durant ces dernières décennies, les alliages d'Heusler ont été grandement étudiés.

Cette thèse portera sur le calcul de la structure électronique et des propriétés

magnétiques des deux systèmes d'alliages d'Heusler Fe_2MnAl et Fe_2MnSi , composés de formule chimique X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition (Fe, Mn) et Z un élément léger (Al, Si). La grande originalité de ces alliages ferromagnétiques dont la température de Curie est très élevée, est due à leur demi-métallicité : ces cristaux sont conducteurs pour les électrons de spin majoritaire et isolants pour les électrons de spin minoritaire, ce qui correspond à une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi. Ces alliages peuvent donc être utilisés comme matériaux d'électrodes dans des vannes de spin ou des jonctions tunnel aux propriétés de magnéto-transport exceptionnelles.

Ce manuscrit s'articulera sur trois chapitres : dans le premier chapitre Nous verrons dans un premier temps l'état de l'art sur les alliages Heusler. On y détaillera leurs principales caractéristiques et leurs origines qui en font de bons candidats pour des dispositifs de spintronique, dans le deuxième chapitre nous décrirons les méthodes de calcul utilisées dans notre travail, à savoir la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)* et la *Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)*, Celle-ci, explicitement conçue pour donner accès aux propriétés électroniques des matériaux considérées, dans le deuxième chapitre nous avons exposé et interprété nos résultats, et nous avons terminé ce mémoire par une conclusion.

Référence :

[1] C. Liu, C. K. A. Mewes, M. Chshiev, T. Mewes, and W. H. Butler, Appl. Phys. Lett. 95, 022509 (2009).

Les Full Heusler

I/ Les alliages de Heusler:

I-1/ Introduction:

L'électronique de spin profite du spin de l'électron pour transporter l'information. Les jonctions magnétiques tunnels sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération de composants spintroniques car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel (TMR) à température ambiante. Récemment, des taux de TMR excédant les 500% ont été obtenus en utilisant des barrières tunnels. D'autre part, ces dernières années le retournement de l'aimantation par courant polarisé en spin, en utilisant le couple de transfert de spin, a été mis en évidence. Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle à la constante d'amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semiconducteurs. Théoriquement, certains types de matériaux, tels que Fe_3O_4 [1], [2] CrO_2 [3] les perovskites à valence mixte [4] et les alliages de Heusler [5], [6], ont été prédits comme étant des demi-métaux. En outre, cette propriété demimétallique a été démontrée expérimentalement à basse température. Toutefois, les oxydes demi-métaux ont une faible température de Curie et donc la polarisation en spin doit être dérisoire à température

ambiante. Les alliages Heusler, par contre, sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques, parce qu'un certain nombre d'entre eux ont généralement des températures de Curie très élevées [7] et offrent donc une possibilité de posséder le caractère demi-métallique même à température ambiante. De plus, ils jouissent d'une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semiconducteurs utilisés dans l'industrie et leurs champs coercitifs sont très faibles.

I-2/La magnétorésistance géante et les têtes de lecture pour disque durs

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant magnéto-Résistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert (prix Nobel 2007) [8]. Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle. La figure 1-1 montre la variation de la résistance dans une telle structure entre les deux cas extrêmes d'alignement. Des structures plus complexes ont ensuite été développées pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif. Il s'agit de ce qu'on appelle des vanes de spin.

La magnétorésistance géante est l'outil adéquat pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale a été développée dans les années 90. Elle concerne les têtes de lecture pour disques durs ou un petit élément magnétorésistif détectant la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information et transcrit l'information sous forme de pulses électriques. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs constituée des têtes magnétorésistives de type vanes de spin.

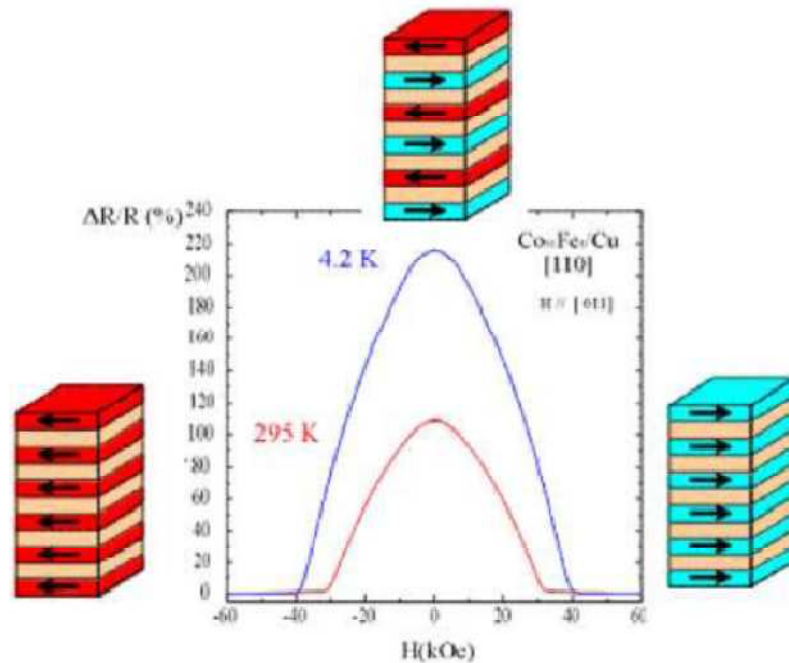


Figure I-1 Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec de cuivre[42].

I-2-1/La magnétorésistance tunnel et les mémoires magnétique à accès aléatoires:

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel [9], a été observé dans les jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métallique sont magnétique. Une variation importante de la résistances de la jonction lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient. La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois supérieure à la magnétorésistance géante, soit une variation relative proche de 50% associée à l'impédance élevée de (0.1 à 100 K Ω), proche de l'impédance caractéristique des

composants semi-conducteur usuels, permettent d'envisager une utilisation de ces structures comme celles de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire .

Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockées sous la forme d'une charge dans une capacité , comme c'est le cas des mémoires semi-conducticesde type MRAM ou flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantaion dans la jonctionstunnel magnétique. Des prototypes fonctionnels de MRAM ont déjà démontré la validité de l'approche et la plupart des grands groupes industriels du domaine de la microélectrique projettent la mise rapide sur le marché de composants fonctionnels.

Paradoxalement, malgré l'avènement imminent de produits commerciaux, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que présentant le meme comportement « macroscopique » que la magnétorésistance géante. Le mécanisme à l'origine de la magnétorésistance tunnel est différent .Il apparait que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de la symétrie de spin , mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractere des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.

Un autre enjeu important émerge alors qui concerne la recherche de matériaux ferromagnétiques semi-métalliques, dans lesquels un seul types de spin est présent, et donc une asymétrie de spin de 100%.

Parmi ces matériaux, les magnites de type LaSrMnO_3 ont permi d'obtenir des amplitudes de magnétorésistance tunnel de 1800% correspondant à une polarisation en spin de 95%. Cependant la température maximale utile du LaSrMnO_3 est trop basse pour des applications dans l'électronique grand public. D'autre pistes sont actuellement à l'étude pour obtenir des matériaux semi-métalliques de température de Curie élevée [10]. La semi-métallicité, accompagnée par un moment magnétique important à température ambiante, a été prédite dans les alliages Heusler par Groot [11].

I-3/La semi-métallicité :

Le terme « métal » possède deux sens plutôt distincts. Tout d'abord il désigne les métaux purs et leurs alliages, il ont une apparence lustrée et comportement mécanique assez rigide mais aussi très malléable et ductile. Les métaux sont des très bon 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 leur électrons .

D'autre part, ce terme désigne un état de la matière, en l'occurrence de l'état métallique, dans lequel elle conduit le courant électrique et la chaleur et possède des propriétés mécanique particulières. De la matière qui contient des éléments métalliques n'est pas toujours dans un état métallique ; des exemples étant les oxydes , les carbures ou les nitrures. Ainsi, attester un matériaux 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 meme, l'état semi-métallique est défini par rapport à une structure particulière des bandes énergétique. Plus exactement, il s'agit d'un état de la matière ou la conduction s'opere uniquement pour une partie des électrons de valence, les électrons de spin majoritaire ou spin up. Autrement dit, la structure de bandes de énergétique d'un matériau semi-métallique présente une symétrie 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%.

I-3-1/Les semi-métaux ferromagnétique

Les semi-métaux ferromagnétique sont des solides qui présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau Fermi (figure1-2). Ceci résulte une spin-polarisation des électrons de conduction, l'écart peut se produire dans la majorité ou dans la minorité de l'état de spin. Cette propriété inhabituelle pourrait avoir des implications importantes pour les applications liées au magnétisme et pour l'électron de spin : conducteurs électriques, matériau ferromagnétiques, ou les électrons de conduction ont une grande mobilité et sont entièrement polarisés en spin, ces matériaux sont souhaitable pour de future réalisation des couches minces, appareils spin électriques...etc.

En générale, les semi-métaux sont ferromagnétiques, mais un matériau ferromagnétique n'est pas nécessairement un semi-métal. Les semi-métaux sont des cas extrêmes des ferromagnétiques ils n'ont pas seulement les électrons (3d) qui sont entièrement polarisés, mais aussi d'autres états (s et p notamment) qui ne se croisent pas au niveau de Fermi.

Les semi-métaux ferromagnétiques peuvent servir comme des injecteurs de spin idéal et des détecteurs, parce qu'ils ne peuvent transporter le courant que dans un seul sens. Ils peuvent être utilisés dans les mémoires magnétique MRAM ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétique [12].

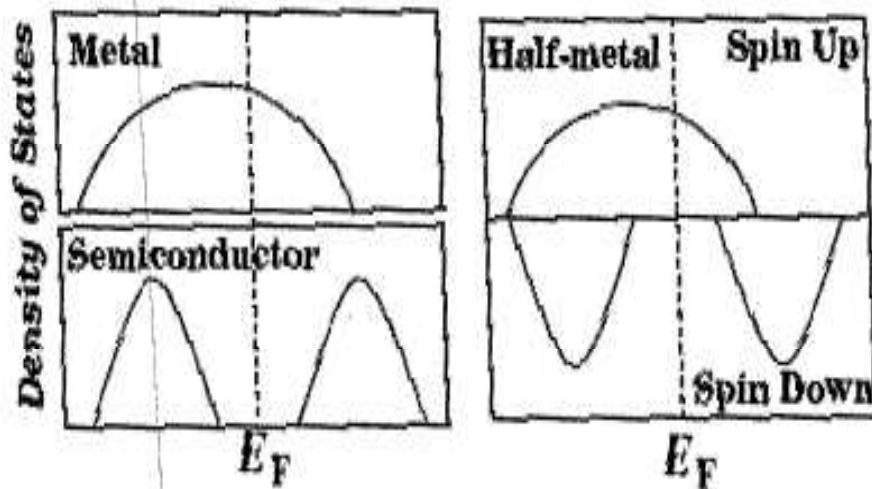


Figure I-2 représentation schématique des densité d'état d'un métal , un semi-conducteur et un semi-métal au niveau de Fermi [13].

I-4/Alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique. Ils ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903, en étudiant l'alliage Cu_2MnAl . La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [14]. Il est intéressant de relever que le Mn pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme.

I-4-1/Structure cristalline :

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des *Full-Heuslers*. Les alliages appartenant à

cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , ou X est souvent un metal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semiconducteur ou Al. La deuxieme famille est la famille des Half-Heuslers. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ .

La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formee par quatre mailles cubiques faces centrees (deux mailles d'atomes X , une d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schema des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half-Heusler sont presentees sur la figure I.3.

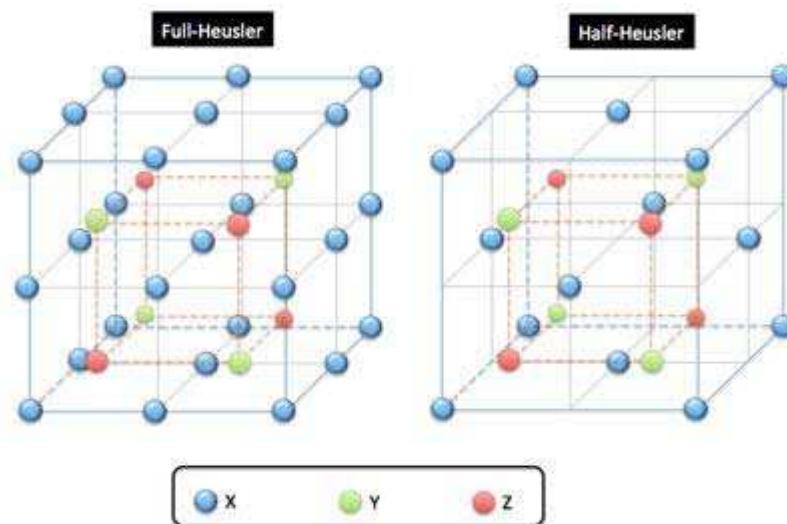


Figure I-3– Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite)[42].

Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le tableau suivant :

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		

Tableau I-1 : Répartition des éléments composants l'alliage dans le tableau périodique [15].

Alliages Heusler ou full-Heusler de type X₂YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu₂MnAl (L2₁) comme prototype [16,17, 18, 19]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédrique. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la figure I.4 dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

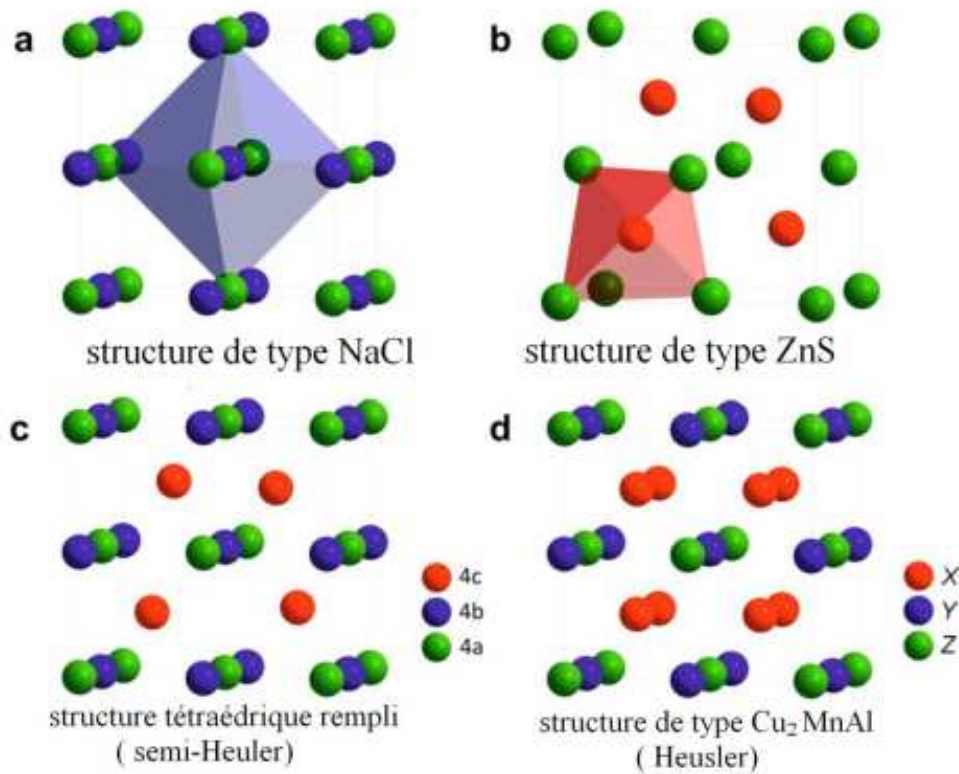


Figure I.4 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d). [15].

Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule Fm-3m . La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont présentées dans la Figure I.5. Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception: La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent dans la structure de

type CsCl conduit à la formation de composés Heusler [20].

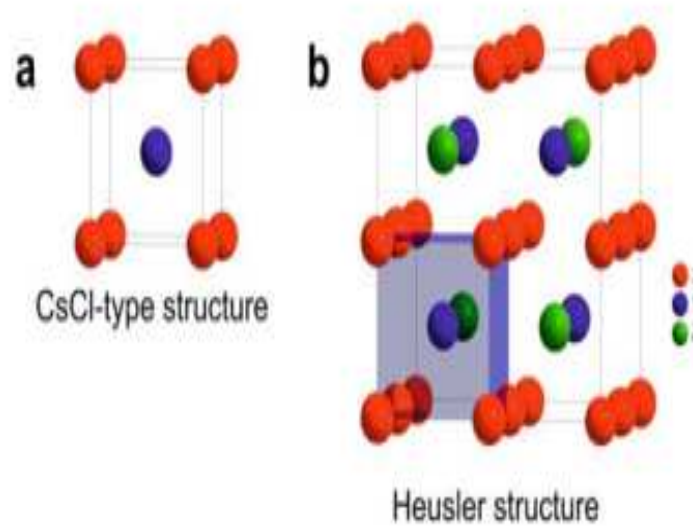


Figure 1.5 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible [15].

En plus de la structure décrite ci-dessus, une structure Heusler inverse est observée, si le numéroatomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [21]. Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4c ($1/4, 1/4, 1/4$), respectivement. Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler

inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY) X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z (Y) > Z (Mn)$ comme illustré dans la figure I.6. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou $(MnCo)MnSn$ [22,23].

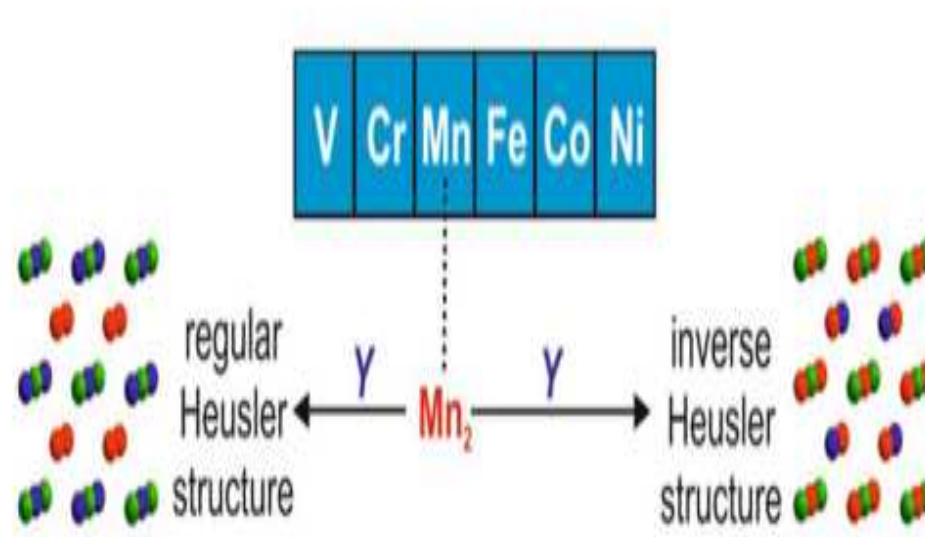


Figure I.6 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y [15].

Dans le cas de composés Heusler quaternaires, il y a deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype $LiMgPdSn$. Une illustration de la structure Heusler inverse et l'alliage Heusler quaternaire est donné dans la figure I.7.

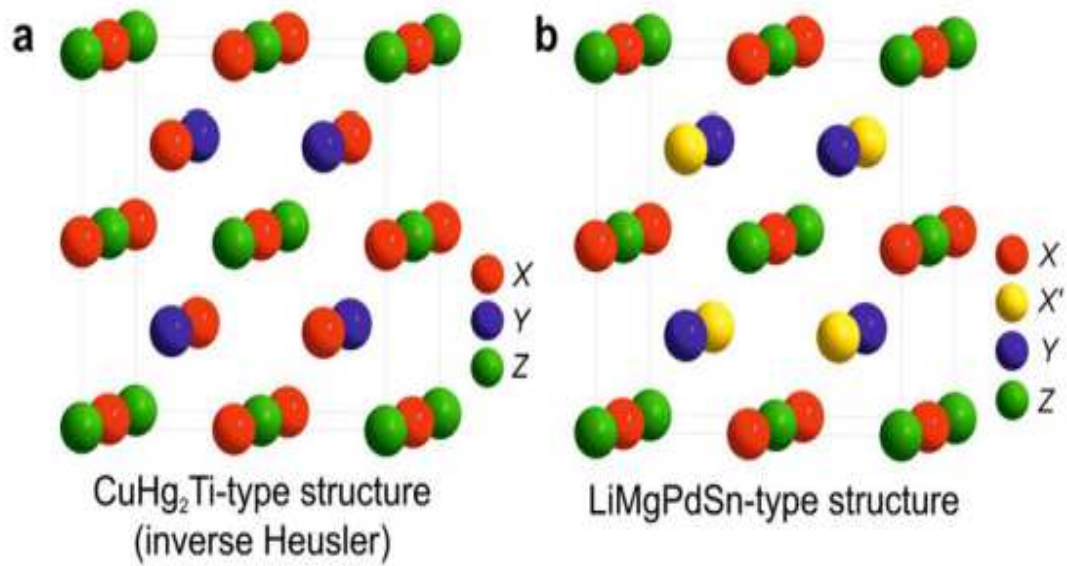


Figure 1.7: Structure Heusler inverse CuHg_2Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b)[15].

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [19]. Par exemple, les composés Heusler nonmagnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs. Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs largeurs de bande peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [20].

I-4-2/Magnétisme :

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. Cependant, la majorité des alliages de Heusler sont ferromagnétiques etaturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. L'apparition du ferromagnétisme et du caractère demi-métallique dans ces alliages Heusler pose des questions subtiles et son explication est très compliquée. Récemment, Galanakis *et al.* ont discuté ce problème dans le détail [24]. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres. Par exemple, dans les systèmes à base de Mn (X_2MnZ) où le moment magnétique total est confiné au Mn, le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de Mn. L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de Mn *via* les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés Heusler appartenant à cette famille (X_2MnZ , $X = Fe, Co, Ni, Rh$) les atomes X portent un moment magnétique substantiel. Dans ce cas, les choses se compliquent car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques dont chacune contribue à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative. Par exemple, les propriétés magnétiques du composé quaternaire NiCoMnSb avec trois atomes magnétiques au sein de la cellule élémentaire sont régies par au moins six interactions d'échange différentes. En conclusion, une description exacte du couplage ferromagnétique dans les alliages Heusler n'est pas véritablement établie. Cependant, dans les études récentes, trois différents mécanismes du couplage [25], [26] ont été pris en compte pour obtenir un bon accord avec les

données expérimentales.

I-4-3/Le comportement de Slater-Pauling :

Dans le cas des métaux de transition et de leurs alliages, les atomes des niveaux d'énergie atomiques $3d$ et $4s$ s'élargissent pour former une structure de bande . La densité d'état de la bande d étant plus importante que celle de l'orbitale s au niveau de Fermi, l'aimantation des métaux de transition et leurs alliages provient ainsi essentiellement de la bande d . Il existe un recouvrement important des orbitales d des deux Les alliages Heusler à base de cobalt sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transitions $3d$ et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinéraire. L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient de façon régulière en fonction du nombre d'électrons de valence et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé Slater-Pauling [24], [27], [28].atomes voisins et il s'agit alors d'une compétition entre les corrélations électroniques qui tendent à localiser les électrons et leur énergie cinétique de bande qui tend à les délocaliser. Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique d'un métal $3d$ peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence. La figure I.8 présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence (comportement Slater-Pauling). Cette courbe contient de deux partie : la partie positive ($+\mu_B/1e$) et la partie négative ($-\mu_B/1e$). Les alliages se plaçant sur la courbe négative présentent un magnétisme itinérant tandis que les composants se situant sur la courbe positive montrent plutôt un magnétisme localisé.

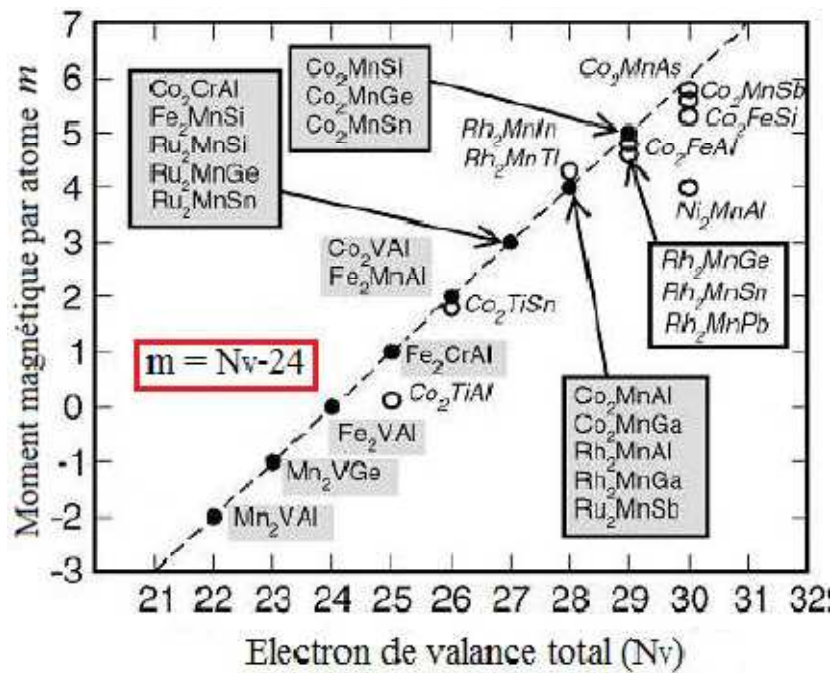


Figure I-8 : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre N_v d'électrons de valence [31].

Le moment magnétique par atome est assumé être donné par la relation [29]:

$$m \approx N_v - 6 \quad \text{où} \quad N_v \text{ est le nombre d'électrons de valence}$$

Comme présenté plus haut, les alliages Heusler à base de cobalt montrent huit états d minoritaires contenus dans la maille. Il existe un état doublement dégénéré de plus basse énergie e_g , un état triplement dégénéré de plus bas énergie t_{2g} et un état triplement dégénéré de plus haute énergie t_{1u} en dessous du niveau de Fermi. A côté des états d , il y a un état s et trois états p qui ne sont pas comptés dans la structure du gap. Finalement, nous avons douze états minoritaires occupés par maille. Le moment magnétique total est donné par le nombre d'électrons majoritaires en excès (N_{maj}) par rapport aux électrons minoritaires (N_{min}) [30] :

$$m = N_{\text{maj}} - N_{\text{min}}$$

Et le moment magnétique total devient:

$$m = Nv - 24$$

Cette relation est dite règle de Slater-Pauling généralisée, équivalente au comportement Slater-Pauling pour les alliages binaires des métaux de transition [25].

La figure I-6 montre que le moment magnétique des alliages Heusler est également contrôlé par l'atome Z. Par exemple le Si, qui a 4 électrons de valence, possède un moment magnétique plus élevé par rapport aux composés Heusler équivalents contenant Al comme élément Z. Cet effet provient de l'accroissance du nombre d'électrons d associés à l'atome Z. Comme indiqué plus haut, les changements structuraux des alliages Heusler peuvent avoir un effet important sur leurs propriétés magnétiques. Tous les échanges atomiques peuvent changer l'hybridation locale des orbitales. Les moments magnétiques provenant des électrons de valence localisés au niveau des orbitales d peuvent être affectés par cet échange interatomique.

I-5/La température de Curie :

Un point crucial dans le développement de matériaux semi-métallique magnétique est leur température de Curie T_c . Comparés aux semi-conducteur magnétique dilués (DMS), il est plus courant de trouver des alliages Heusler avec des température de Curie supérieures à l'ambiante. Toutefois, il reste indispensable de prendre en compte ce facteur lors de développement de nouvelles compositions, il est en effet clair que T_c dépend fortement de la composition. La figure I-9 présente les valeurs de la température de Curie pour une sélection des matériaux avec : (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler. Nous

pouvons y distinguer très nettement le Co_2FeAl avec une valeur de T_c proche de 1200^0k , plus importante que celles de l'ensemble des autres matériaux représentés.

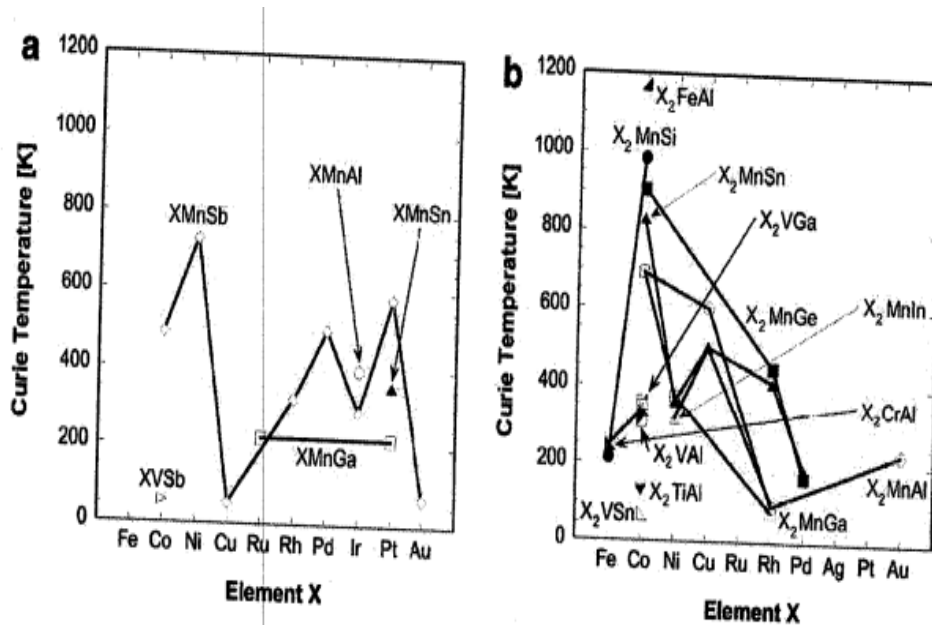


Figure I-9 Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages (a) Semi-Heusler et (b) Full Heusler [32].

I-6/Le parametre de maille:

Un point aussi très important concerne la question de faire croître un alliage Heusler sur un substrat semi-conducteur sans altérer ses propriétés cristallines. Le meilleur moyen d'y arriver est très certainement d'avoir un accord de maille raisonnable entre les deux matériaux. Il a été démontré que plusieurs semi-conducteur III-V ont des paramètres de maille du même ordre que les alliages Heusler. Ce désaccord de maille très petit permet de réduire au minimum le désordre atomique à l'interface .

La figure I-10 présente les valeurs des paramètres de maille pour une sélection de

matériaux avec : (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler, comparés à ces principaux semi-conducteur III-V.

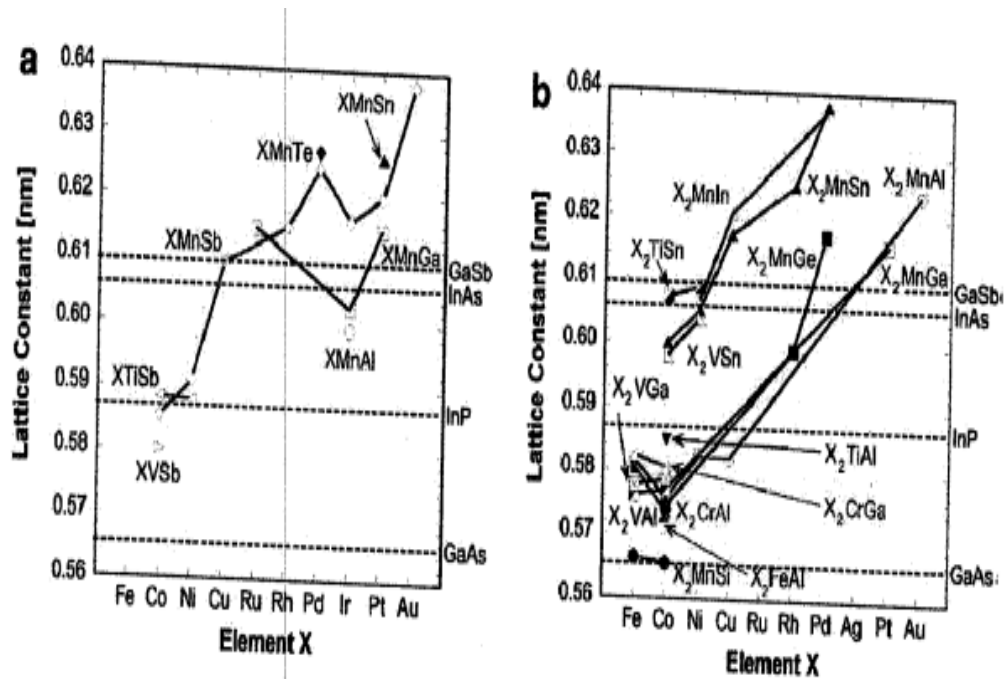


Figure I-10 Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler, comparés à ces principaux semi-conducteur III-V [32]

I-7/Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques :

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichmagnétiques en 1986 par P. Grünberg [33] et A. Fert [34] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information.

Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007.

Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques.

Dans une telle vane de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très

mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement.

Les mesures de la résistivité électrique montrent qu'un échange antiferromagnétique conduit à une forte résistance, qui peut être modifiée en appliquant des champs magnétiques externes. La résistivité diminue lorsque la configuration de l'aimantation dans les couches voisines de Fe est changée de l'état antiparallèle à l'état parallèle. Les électrons orientés de spin des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. À condition que l'épaisseur de la couche intermédiaire soit inférieure à la longueur de cohérence, l'électron arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine, portant toujours son orientation de spin initiale. Dans le cas des couches ferromagnétiques couplées de Fe, nous avons une forte probabilité pour que l'électron entre dans la couche adjacente, grâce à l'orientation de spin correspondante. Si le couplage d'échange est antiferromagnétique, les électrons sont fortement dispersés à l'interface, résultant en une résistance élevée. Le ratio de magnétorésistance d'une multicouche Fe-Cr-Fe atteint 79% à 4 K et 20% à la température ambiante pour des systèmes avec une couche Cr d'épaisseur 9 Å [34].

D'autre part, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constitué d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. En fait, IBM a introduit ces appareils en 1997 [38]. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current-perpendicular-to-plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current-inplane).

La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants. Une vanne de spin est constituée de deux couches

ferromagnétiques prenant en sandwich une couche de métal non magnétique mince. L'une des couches magnétiques est «épinglée» par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est "libre", c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques.

Les vannes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais le développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnétorésistance par un facteur de 10 par rapport aux vannes de spin GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnétorésistance tunnel (TMR) (Figure I.11) [35].

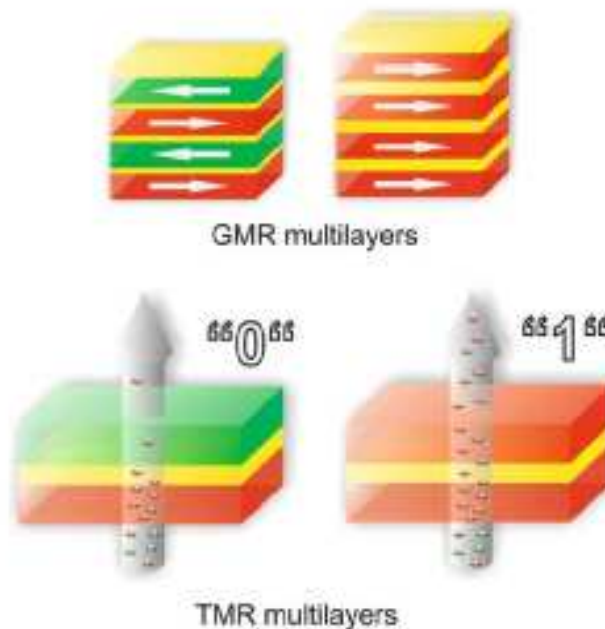


Figure I.11: Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR) [35].

Fait intéressant, le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est à dire un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques semi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques semi-métalliques, tels que les composés Heusler. En particulier, les matériaux Heusler à base de Co_2 ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [36, 37- 38], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [39-40], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [41].

Reference :

- [1] A. Yanase and K. Siratori, “Band Structure in the High Temperature Phase of Fe₃O₄,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 53, no. 1, pp. 312–317, Jan. 1984.
- [2] Z. Zhang and S. Satpathy, “Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 24, pp. 13319–13331, Dec. 1991.
- [3] K. Schwarz, “CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet,” *J. Phys. F Met. Phys.* , vol.16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. 1986.
- [4] J.-H. Park, Vescovo E., Kim H.-J., Kwon C., Ramesh R., and Venkatesan T., “Direct evidence for a half-metallic ferromagnet,” *Nature*, vol. 392, pp. 794–796, Apr. 1998.
- [5] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, “Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 1507–1523, Mar. 2007.
- [6] R. A. de Groot and F. M. Mueller, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [7] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, “Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 19, p. 193001, May 2010.
- [8] le magazine d’information de l’université Paris-sud , janvier-février 2008 numéro 69
- [9] M. Jullier, Phys. Institut national des sciences appliqués, 35031 Rennes Cedex, France .Tunneling between ferromagnetic films, *Lett. A54*, 255 (9/1975).
- [10] F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Burhan, and D. C. Ralph, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3809 (2000).
- [11] Hongzhi Luo, Zhiyong Zhu, Guodong Liu, Shifeng Xu, Guangheng Wu, Heyan Liu, Jingping Qu, Yangzian Li, *Journal of magnétisme and magnétic matériaux*, Tianjin 300130,

PR China, 3 July 2007

[12] Seddik Larbi, Mémoire de Magister en Science et génie des Matériaux, Université Djillali Liabes de Sidi-bel-Abbes, 2010.

[13]. Iosif Galanaski and Peter H. Dederiches Institut für Festkörperforschung. Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Germany.

[14] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19 :1494–1495,1964.

[15] Simple rules for the understanding of Heusler compounds

Tanja Graf a,b, Claudia Felser a,*, Stuart S.P. Parkin c. *Progress in Solid State Chemistry* - Volume 39, Issue 1, May 2011, Pages 1–50

[16] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn* 77 (2008) 74702.

[17] 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. Mater.* 320 (2008) 421,

[18] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects *Phys. Rev.* vol 140, A1133 – Published 15 November 1965

[19] Kresse, G. Hafner, *J. Phys. Rev. B* 47 (1993)558. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals *Phys. Rev. B*.vol 47, 558(R) – Published 1 January 1993

[20] Kresse, G. Hafner, *J. Phys. Rev. B* 49 (1994)14251. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium *Phys. Rev. B* 49, 14251 – Published 15 May 1994

- [21] G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set ,Phys. Rev. B 54, 11169 – Published 15 October 1996
- [22] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953. Projector augmented-wave method Phys. Rev. B 50, 17953 – Published 15 December 1994.
- [23] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 8412. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, Phys. Rev. B 41, 7892(R) – Published 15 April 1990
- [24] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, “Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. 2002.
- [25] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, “Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- [26] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, “Co₂MnX (X=Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An *ab initio* study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 9, Sep. 2002.
- [27] J. Slater, “The Ferromagnetism of Nickel,” *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr. 1936.
- [28] L. Pauling, “The Nature of the Interatomic Forces in Metals,” *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec. 1938.
- [29] S. Wurmehl, G. Fecher, H. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, “Geometric, electronic, and magnetic structure of Co₂FeSi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 18, Nov.
- [30] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, “Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 19, p. 193001, May 2010.

- [31] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, “Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.
- [32] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata. Current Opinion in Solide State and Material Science ,volume10, 93-107, 2006.
- [33] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Characterization of Fat Fractals in Nonlinear Dynamical Systems, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.
- [34] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau , F. Petroff P.Etienne, *Phys Rev Lett* 61 (1988) 2472.
- [35] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, SPIN-TUNNELING IN FERROMAGNETIC JUNCTIONS, Vol. 29: 381-432 (Volume publication date August 1999).
- [36] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, Large Tunneling Magnetoresistance at Room Temperature Using a Heusler Alloy with the B2 Structure
Jpn J Appl Phys Volume 42, (2003) L419
- [37] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, Co_2MnSi Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions *Appl Phys Lett* 85,vol79, (2004).
- [38] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, *Appl Phys Lett* 94 (2009) 142504.
- [39] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 222504.
- [40] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, *Appl Phys Lett* 94 (2009) 222501.
- [41] C. Dong, X.Y. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, *Appl Phys Lett* 86 (2005) 102107.
- [42] BENCHAI B Lamia, Mémoire de Magister en Physique de la Matière et des Semi-

Conducteur, Université de Tlemcen 2012.

Méthode et concepts

Outils Théoriques :

II.1 Introduction :

La connaissance de la structure électronique joue un rôle déterminant dans la compréhension des propriétés physique et chimiques des matériaux. Le calcul de la structure électronique d'un cristal revient à résoudre le problème des interactions entre un grand nombre de noyaux et d'électrons, ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger impossible. L'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de par sa simplicité, a marqué une étape importante dans la compréhension des propriétés physique et chimiques des solides. La DFT, développée en 1964-1965 par Hohenberg, Khon et Sham, présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une base théorique simple pour le calcul de la structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système d'électrons en interactions dans un potentiel extérieur, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. La DFT donne, dans une grande majorité de cas, des résultats satisfaisants, tant pour la comparaison avec l'expérience, que pour son aspect prédictif qui lui confère ainsi un intérêt supplémentaire.

De nombreuses méthodes de calculs de structures électroniques ont été développées ultérieurement avant l'avènement de la DFT. On distingue deux grandes catégories : les méthodes utilisant des paramètres expérimentaux dites semi-empiriques et les méthodes de premiers principes ou *ab initio*, basées sur la résolution d'équations mathématiques sans ajustement de paramètres. Avec l'important progrès de l'outil informatique, les méthodes *ab initio* permettent, en des temps raisonnables, de simuler et de calculer les propriétés des systèmes de plus en plus complexes.

Dans notre présent travail, à fin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, nous avons utilisé les codes *ab initio* suivants : FP-LAPW. Dans ce qui suit,

nous allons rapporter les principaux points sur lesquels reposent ces codes, à savoir les approximations fondamentales associées à la DFT, qui est à la base de nos calculs.

II.2 L'équation de Schrödinger :

En théorie quantique, un système constitue d'un ensemble de particules (électrons et noyaux) est décrit par la fonction d'onde Ψ qui satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [1]:

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

Où H est l'opérateur Hamiltonien du système, dont les valeurs propres E désignent les valeurs de l'observable énergie totale. Pour un système constitué de N_e électrons en interaction, de coordonnées d'espace $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e}$, plus N_n noyaux de charge Z , de coordonnées d'espace $\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_n}$. L'opérateur Hamiltonien H s'écrit comme :

$$H = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 \right\} + \sum_{I=1}^{N_e} \sum_{j>I}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (\text{II. 2})$$

Les deux premiers termes de l'équation (II. 2), représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, respectivement. Les trois derniers termes, représentent les interactions électron-électron, électron-noyau et l'interaction noyau-noyau, respectivement. Dans l'expression de l'Hamiltonien du système, les mouvements des électrons et noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent pas être traitées séparément. Le problème est celui d'un système à $(N_e + N_n)$ corps en interaction, dont la résolution analytique et

rigoureuse de l'équation de Schrödinger correspondante est impossible, d'où le recours à quelques approximations.

II.3 Approximations fondamentales ;

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (I.1) en séparant la partie électronique de la partienucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est fondée sur la grande différence d'inertie des électrons et des noyaux ; par conséquent, les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Il ensuit que les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien du système donné par l'équation (I.2) peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + H_N \quad (\text{II.3})$$

Où H_e et H_N désignent les Hamiltonies électroniques et nucléaires, respectivement. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{l=1}^{Ne} \sum_{j>l}^{Ne} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{l=1}^{Ne} \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (\text{II.4})$$

$$H_N = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{Nn} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{a=1}^{Nn} \sum_{b>a}^{Nn} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (\text{II.5})$$

Le mouvement des électrons est ainsi découplé de celui des noyaux et l'équation Schrödinger du système se sépare en deux équations :

Équation de Schrödinger nucléaire donnée par :

$$H_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = E_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) \quad (\text{II.6})$$

Et celle correspondante au système électronique :

$$H_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) = E_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II.7})$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{Nn})$ du système peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{Nn}) = \phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{Nn}) \quad (\text{II.8})$$

Où $\Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{Nn})$ est fonction d'onde nucléaire et $\phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne})$ celle du système électronique correspondante à une configuration des noyaux figés dans la position $R \equiv (R_1, R_2, \dots, R_{Nn})$.

A présent, le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{l=1}^{Ne} \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a}{|\vec{r}_l - \vec{R}_a|} + \sum_{l=1}^{Ne} \sum_{j>l}^{Ne} \frac{1}{|\vec{r}_l - \vec{r}_j|} \right\} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) = E_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II.9})$$

Même à ce stade d'approximation, la présence du terme bi-électronique associé à l'interaction des électrons rend la résolution analytique de cette équation impossible.

II.3.2 Approximation de Hartree :

L'approximation introduite par Hartree [3] en 1928, consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants, ou chaque électron évolue dans le potentiel effectif génère par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). La fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

L'Hamiltonien électronique donne l'équation (II.4), s'écrit comme la somme des Hamiltonien à un électron :

$$H_e \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \right) + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (\text{II.11})$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à N_e électrons est réduit à celui de la résolution de l'équation de Schrödinger à un seul électron :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

Où :

$$U_i(\vec{r}) = - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (\text{II.13})$$

$$V_H^i(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.14})$$

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.15})$$

$U_i(\vec{r})$ est le potentiel extérieur des noyaux, $V_H^i(\vec{r})$ est le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree et $\rho_i(\vec{r})$ représente la densité électronique.

La fonction d'onde donnée par l'équation (II.10) est incomplète, car elle ne compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [4]. Celui-ci a montré que pour les fermions, un spin-orbite doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des données d'espace et de spin.

II.3.3 Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock [5] a montré, que les équations de Hartree négligent un terme très important. C'est le terme d'échange du à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mettre par construction sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.16})$$

Où \vec{r} et $\vec{\sigma}$ sont les variables d'espace et de spin, respectivement.

Ecrit sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

Où $V_x(\vec{r})$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur une fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{Ne} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.18})$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées et ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. Cette méthode consiste à débiter avec un jeu de spin-orbitales d'essai $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{Ne}$ dans les équations de Hartree-Fock. Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons le même processus jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus, à une précision près, fixée par l'opérateur.

Il faut signaler que le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution numérique des équations de Hartree-Fock compliquée.

II.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α) :

Pour s'affranchir de l'obstacle inhérent au caractère non local du potentiel d'échange et résoudre les équations de Hartree-Fock (HF), Slater [6] proposa d'écrire le potentiel d'échange V_x pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(\vec{r})$, sous la forme locale suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left[\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right]^{1/3} \quad (\text{II.19})$$

Où α est un paramètre ajustable sans dimension.

Cette méthode est connue sous le nom de la méthode V_α . La forme simple et locale du potentiel d'échange, permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels avec des temps de calculs raisonnables. Mais ce choix intuitif conduit à des résultats qualitativement acceptables, ces résultats restent néanmoins quantitativement loin de la réalité.

La méthode V_α ignore les corrélations électroniques, car en réalité les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus complexe. Selon Wigner [7], les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie supplémentaire en plus du terme d'échange introduit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation E_{cor} (énergie négative).

L'énergie d'échange et de corrélation est la somme du terme d'échange E_x introduit par Fock et l'énergie de corrélation E_{cor} . Cette énergie, notée E_{xc} , est la différence entre l'énergie totale E_{ex} et l'énergie totale de Hartree E_H [7].

II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une autre alternative à la formulation du problème à N corps. Son origine remonte aux travaux originaux de Thomas [8] et Fermi [9]. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'un fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn [10] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.4.1 Approche de Thomas et Fermi :

Dans le modèle de Thomas [8] et Fermi [9], un système dont la densité électronique n'est uniforme, mais qui varie lentement, est subdivisé en petites régions dans l'espace des phases. Dans chaque cellule, les électrons ont un comportement identique évoluant dans un potentiel effectif $v_{eff}(\vec{r})$, donné par l'équation suivante :

$$V_x(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.20})$$

Le modèle de Thomas et Fermi, constitue une théorie primitive de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.21})$$

Le premier représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $\rho(\vec{r})$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électrique $\rho(\vec{r})$ dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} . Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonction erronée de l'énergie cinétique, de plus, ce modèle, dans sa version originale, ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation. Cependant elle a le mérite d'avoir apportée une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Hohenberg et Khon [10] ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon lequel des propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique, et ils ont montré qu'il existe une unique fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ associée au principe variationnel.

Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de la densité est fondée sur deux théorèmes mathématiquement rigoureux [10], le premier dit d'existence et le second dit variationnel.

II.4.2.1 Théorème 1 :

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} .

A l'état fondamental, l'énergie totale d'un système poly-électronique en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.22})$$

Avec:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.23})$$

Où $F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle donnée par la somme des énergies cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système d'électron en interaction et de terme d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

II.4.2.2 Théorème 2 :

La fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ du système poly-électronique est minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ coïncide avec celle de l'état fondamental.

Nous appliquons le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental non dégénère $E[\rho(\vec{r})]$, avec la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable variationnelle :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu \quad (\text{II.24})$$

Où μ est une constante de Lagrange qui impose la contrainte relative à la conservation du nombre de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = Ne \quad (\text{II.25})$$

Nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (\text{II.26})$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$. C'est ce que ne donnent pas les théorèmes de Hohenberg et Khon.

II.4.3 Equations de Kohn et Sham :

Afin de déterminer la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, Kohn et Sham [11] ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système réel d'électrons en interaction par le terme d'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$ d'un système fictif (système de Kohn-Sham) d'électrons sans interaction mais de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système réel. Ils ont proposé d'écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.27})$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle tient compte des effets d'échange et de corrélation, comme elle tient compte de l'erreur due au remplacement de $T[\rho(\vec{r})]$ par $T_0[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.28})$$

Nous avons :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} + V_{ext}\rho(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (\text{II.29})$$

Nous poserons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{d(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (\text{II.30})$$

Le système poly-électronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , est remplacé par système fictif sans interaction dans un champ effectif V_{eff} . L'équation (II.26) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

La fonction d'onde électronique du système, peut s'écrire comme le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto-cohérentes et de Kohn et Sham suivant :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

Avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{Ne} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.33})$$

Les équations de Kohn et Sham se généralisent aux systèmes magnétiques non relativistes de spin polarisé (\uparrow et \downarrow), elles s'écrivent sous la forme suivante :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \quad (\text{II.34})$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (\text{II.35})$$

Où $\rho^\uparrow(\vec{r})$ et $\rho^\downarrow(\vec{r})$ représentent, respectivement, les densités des électrons de spin \uparrow et de spin \downarrow .

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à N_e électrons en interaction, si la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

II.4.4 Approximation de la densité locale L(S)DA :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) (LDA), a été introduite par de Kohn et Sham. Elle repose sur l'hypothèse, que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d^3r + \int |\nabla\rho(\vec{r})|^2 \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II. 36})$$

Où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La LDA, consiste à négliger les termes en gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que d'ordre supérieur, d'où l'on a :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II. 37})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par l'expression suivante :

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 38})$$

La LDA généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés (\uparrow et \downarrow), connue sous le nom de la LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par les équations suivantes :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II. 39})$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (\text{II. 40})$$

$$v_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 41})$$

Il existe différentes expressions du potentiel d'échange et corrélation d'un gaz d'électrons homogène, qui peuvent être utilisée en LDA et LSDA. Les plus fréquentes sont les paramétrisations de Hedin et Lundqvist [12], Von Barh et Hedin [13], Janak [14], Ceperly et Alder[15], ainsi que les paramétrisations de Perdew et Zunger [16], Vosko, wilk et Nusai r[17].

La L(S)DA est une approximation pratique dans les calculs numériques. Elle donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité varie lentement. Cependant, cette approximation surestime les énergies de liaison des molécules donc raccourcit les distances de liaison, comme elle sous-estime les barrières de potentiel (gap) dans les semi-conducteurs et les isolants. Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris et ont donnée naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation.

II.4.5 Approximation LSDA+U :

Par sa construction, il est clair que la LSDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes dont la densité électronique est presque homogène comme les

métaux alcalins. Ce n'est pas le cas pour des composés comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquels la LSDA est insuffisante. La LSDA ne prend pas compte des effets de corrélation existant dans les couches $3d$ (métaux de transition) et $4f$ (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la LSDA est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA l'interaction coulombienne de type Hubbard. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches d et f incomplètes.

Le modèle d'Hubbard est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension [18]. Depuis son introduction par Hubbard jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle robuste pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'Hubbard.

Ce paramètre de Hubbard [19, 20] est ajouté à l'Hamiltonien de *Kohn-Sham* :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II. 42})$$

Où :

E_U : ajouté au terme d'échange et de corrélation E_{xc} , de la DFT.

n_i : Le nombre d'occupation des orbitales $i = \{m_i, \sigma\}$ dans l'état l .

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom LDA+U, fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

II.4.6 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La densité électronique d'un système n'est non seulement pas uniforme, elle peut varier rapidement dans l'espace. La manier la plus logique d'améliorer la LDA, est d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Une première idée, consiste à tenir complet du terme en gradient dans le développement de la fonctionnelle d'échange et de corrélation proposée par Kohn et Sham. Cette approximation est connue sous le nom de l'expansion du gradient (GEA) (generalized Expansion Approximation) :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) x^2 d\vec{r} \quad (\text{II. 43})$$

Où : $\mathcal{X} = |\nabla\rho(\vec{r})|/\rho^{4/3}(\vec{r})$: variable sans dimension appelée gradient de la densité réduit.

La GEA donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Mais pour les systèmes dont la densité électronique varie fortement, cette approximation s'avère moins bonne que la LDA. La GGA consiste à écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation sous la même forme que la LDA, mais avec une densité d'énergie d'échange et de corrélation qui est fonction de la densité électronique et du module de son gradient :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (\text{II. 44})$$

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et peut s'avérer plus efficace dans de nombreux cas. En effet, elle donne de meilleurs résultats pour les énergies d'estimations des réactions chimiques [21, 22, 23]. Elle est plus, mieux appropriée que la LDA pour d'écrire les énergies de liaisons des molécules [24, 25] et des solide [26, 27, 28]. De nombreuses paramétrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation telles que : Langreth et Perdew [29], Langreth et Mehl [30], Huand et Langret [31], Perdew [32], Perdew et Wang [33], Becke [34], Perdew, Wang et Becke [35] et Perdew, Burk et Ernzerhf [36](PBE). Avec l'approximation de la GGA-PBE, on obtient des résultats de calculs correctes pour les matériaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques [37, 38, 39].

II.5 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de *Kohn-Sham* (KS) :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ji} \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 45})$$

Où les $\Phi_i(\mathbf{r})$: sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ji} 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 (Figure II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II. 46})$$

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 (II.45). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad (\text{II. 47})$$

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

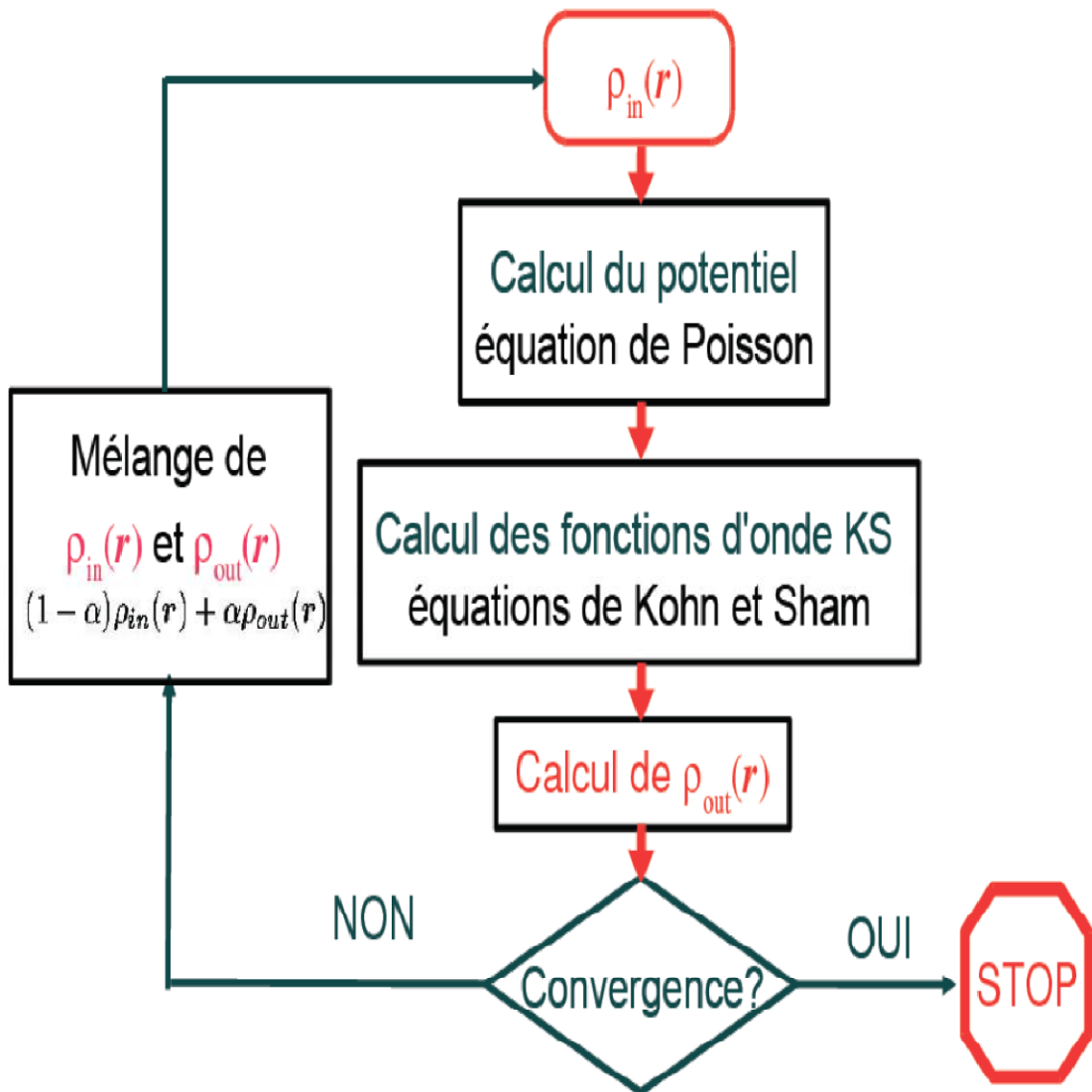


Figure II.1. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [65].

II.6 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées :

II.6.1 Introduction :

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

✓ Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).

✓ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires

✓ Les méthodes *ab-initio* (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principes, parmi lesquelles 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) [40, 41], utilisable, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.

✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [41,42] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « $s-p$ » des métaux simples.

✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [43] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [44,45] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [46] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.6.2 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 [47-49]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.6.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [43]. Au voisinage d'un 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_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes 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 II-2).

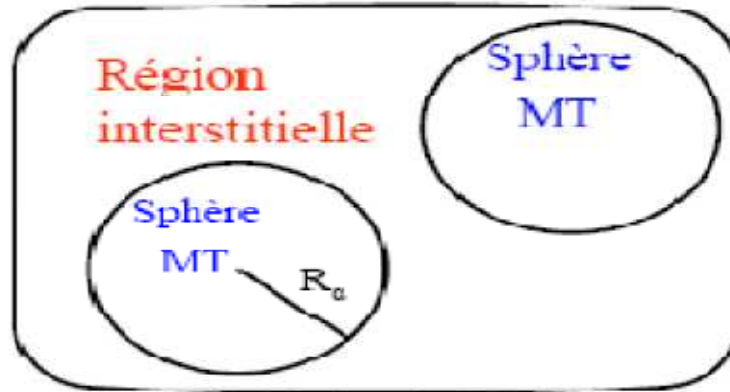


Figure II.2. Potentiel « Muffin-Tin » (MT) [65].

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 48})$$

Où, Ω : Le volume de la cellule. $C_{\mathbf{G}}$ 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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 49})$$

Où, $V(r)$ représente le potentiel muffin-tin et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.49) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [46] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II. 50})$$

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 (II.50) 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. 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 muffin-tin, 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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 51})$$

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 (APWs). Les fonctions APWs 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 $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.51). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, 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* [49] et par *Andersen* [46]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.6.2.2 Principe de la méthode LAPW :

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

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 52})$$

Dans les cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.53})$$

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 .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{II.54})$$

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 muffin-tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent de 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 représente 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 dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [50] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. *Singh* [51] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.6.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont

des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

II.6.2.4 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 [46]. 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 $4f$ [48, 49] et les métaux de transition [52, 53]. 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.

II.6.3 La méthode LAPW+LO :

Dans notre cas 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. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [51] a proposé 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 ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_1(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_1(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{II. 55})$$

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.6.4 La méthode APW+lo :

Le problème de 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, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted et al* [54] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. L'ensemble des fonctions de base de APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 56})$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 57})$$

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 [55]

II.6.5 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) [56] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de 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 muffin-tin et le développe sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 58})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 59})$$

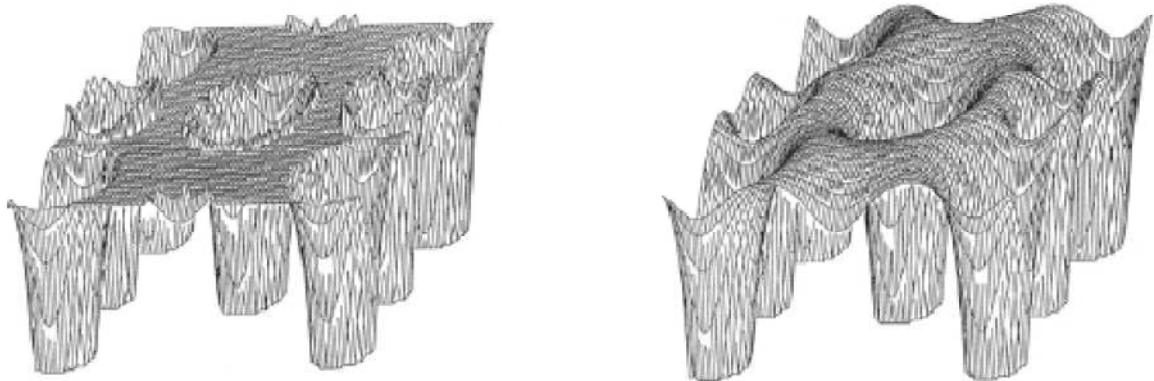


Figure II.3. (a)- Potentiel muffin-tin

(b)- Potentiel complet [65].

II.6.6 Le code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [57]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [58], les minéraux [59], les surfaces des métaux de transition [60], les oxydes non ferromagnétiques [61], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [62]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [63], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [64]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (II.4). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.6.6.a L'initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.6.6.b Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.6.6.c Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

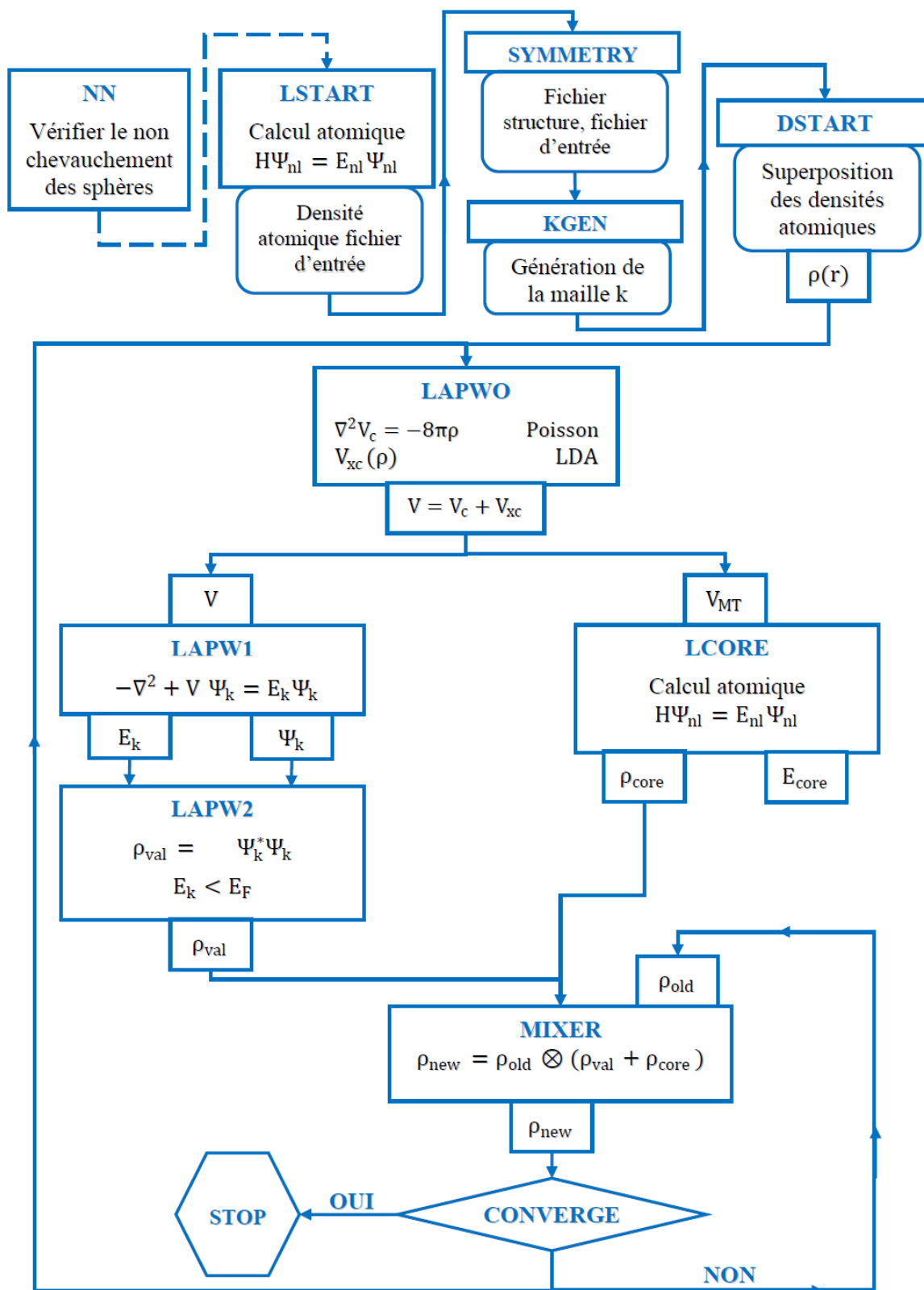


Figure II.4: L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K) [65].

Références :

- [1] E. Schrödinger, *Annalen Der Physik*. **79** (1926) 361.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annalen Der Physik*. **84** (1927) 457.
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24** (1928) 89.
- [4] W. Pauli, *Physical Review*. **58** (1940) 716.
- [5] V. Z. Fock, *Phys. Rev.* **61** (1930) 126.
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81** (1930) 385.
- [7] E. P. Wigner, *Trans. Faraday. Sec.* **34** (1938) 678.
- [8] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge. Philis. Soc.* **23** (1928) 542.
- [9] E. Z. Fermi, *Phys. Rev.* **48** (1928) 73.
- [10] P. Hohenberg W. Kohn, *Phys. Rev. B*. **136** (1964) 864.
- [11] W. Kohn L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133.
- [12] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C.* **4** (1971) 2064.
- [13] U. Von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C.* **5** (1972) 1629.
- [14] J. F. Janak, *Phys. Rev. B.* **16** (1977) 225.
- [15] D. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 4264.
- [16] J. Perdew, A. Aunger, *Phys. Rev. B.* **23** (1981) 5048.
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *J. Can. Phys. Rev.* **58** (1980) 1200.
- [18] E. H. Lieb, F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 1445.
- [19] D. Singh and L. Nordstrom, planes waves, pseudopotentiels and the LAPW method, second edition, Springer (2006).
- [20] V. Antonov, B. Harmonénd A. Yarekon, Electronic structure and magneto-Optical Properties of Solids. Kluwer Academic Publishers (2004).
- [21] D. Porezag, M. R. Perderson, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 9345.
- [22] J. Backer, M. Muir, J. zelm, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 2063.

- [23] L. Fan, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Sec.* **114** (1992) 10890.
- [24] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5612.
- [25] A. D. Becke, *J. chem. Phys.* **97** (1992) 9173.
- [26] P. H. T. Philipsen, E. J. Baerends, *Phys. Rev. B.* **54** (1996) 5326.
- [27] M. Korling, J. Haglund, *Phys. Rev. B.* **45** (1992) 13293.
- [28] A. Garcia, C. Alsasser, J. Zhu, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 9829;
47 (1993) 4150.
- [29] D. C. Langreth, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **21** (1980) 5469.
- [30] D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 446.
- [31] C. D. Huand, D. C. Langreth, *Phys. Scr.* **32** (1985) 391.
- [32] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **33** (1986) 8822.
- [33] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **33** (1986) 8800.
- [34] A. Becke, *Phys. Rev. A.* **38** (1988) 3098.
- [35] J. P. Perdew, Y. Wang, K. Burke, *Phys. Rev. B.* **57** (1996) 16533.
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1396.
- [37] T. Asada, K. Terakure, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 13599.
- [38] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B.* **40** (1989) 1997.
- [39] V. ozolins, M. Kurling, *Phys. Rev. B.* **48** (1993) 18304.
- [40] F. Bloch, *Z. Phys.* **52** (1928) 555.
- [41] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », **V2**, Ch. 8 (1965).
- [42] C. Herring, *Phys. Rev.* **57** (1940) 1169.
- [43] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51** (1937) 846.
- [44] J. Korryng, *Physica.* **13** (1947) 392.
- [45] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124** (1961) 1786.
- [46] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B.* **12** (1975) 3060.

- [47] D. Singh, *Phys. Rev. B.* **43** (1991) 6388.
- [48] D. J. Singh, *Phys. Rev. B.* **44**(1991) 7451.
- [49] S. Goedecker , K. Maschke, *Phys. Rev. B.* **42** (1990) 8858.
- [50] T. Takeda , J. Kubler, *J. Phys. F.* **5** (1979) 661.
- [51] D. Singh, *Phys. Rev. B.* **43** (1991) 6388.
- [52] D. J. Singh , H. Krakauer, *Phys. Rev. B.* **43** (1991) 1441.
- [53] D. J. Singh, K Schwarz , P. Blaha, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 5849.
- [54] E. Sjösted, L. Nordström , D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114** (2000) 15.
- [55]¹G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted , L. Nordström, *Phys. Rev. B.* **64** (2001) 195134.
- [56] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212** (1979) 662.
- [57] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).
- [58] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B.* **42** (1990) 2051.
- [59] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *Am. Mineralogist.***81** (1996) 545.
- [60] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.***74** (1995) 1387.
- [61] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1038.
- [62] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.***75** (1995) 3545.
- [63] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, Computer Code WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [64] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [65] Hasni Wassila. These de doctorat en Sience des Matérieaux. UDL, 2016.

Résultats & discussions

III.1 Introduction :

La compréhension profonde des propriétés mécaniques et électroniques des matériaux exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charges, c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'importance capitale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques de point de vue microscopique.

Nous avons utilisé le code (Wien 2K) [6] basé sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec le potentiel total (FP-LAPW+lo) [4,5], dans son cas non relativistes. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. Il s'agit d'une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel complet », c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Ce code permet de calculer la structure de bande électronique, la densité d'états électroniques et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais et la symétrie de groupe spatial donnée. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA.

En ce qui concerne les sphères muffin-tin nous avons utilisé les harmoniques du réseau jusqu'à $l_{\max}=10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendue en ondes planes avec une énergie de coupure $R_{\text{MT}} * K_{\max} = 9$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{\max} est la valeur maximum du vecteur d'onde $K=K+G$).

Nos calculs sont basés sur un choix judicieux des rayons muffin-tin, où on a pris 2.0,2.4,1.95 et 2.0 u.a pour le Fe, Mn ,Al et Si respectivement.

III.2 Structure cristalline :

Les alliages Heusler sont des ternaires composés de deux métaux de transition et un élément non magnétique. Il existe deux classes : les alliages dits Full Heusler de formule X_2YZ et ceux dits semi-Heusler de formule XYZ où, dans les deux cas, X et Y sont les métaux de transitions et Z est l'élément non magnétique. Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées. Les atomes de type Z occupent les sommets et les centres des faces, les atomes de type Y occupent les milieux des arêtes, alors que les atomes de type X occupent les positions tétraédriques : (i) les huit positions sont occupées dans le cas des alliages full Heusler, la structure cristalline est donc $L2_1$; (ii) la moitié de ces sites, quatre au total, sont occupées dans le cas des alliages semi Heusler, la structure cristalline est alors $C1_b$. La figure III.1 présente les deux structures (a) $C1_b$ et (b) $L2_1$.

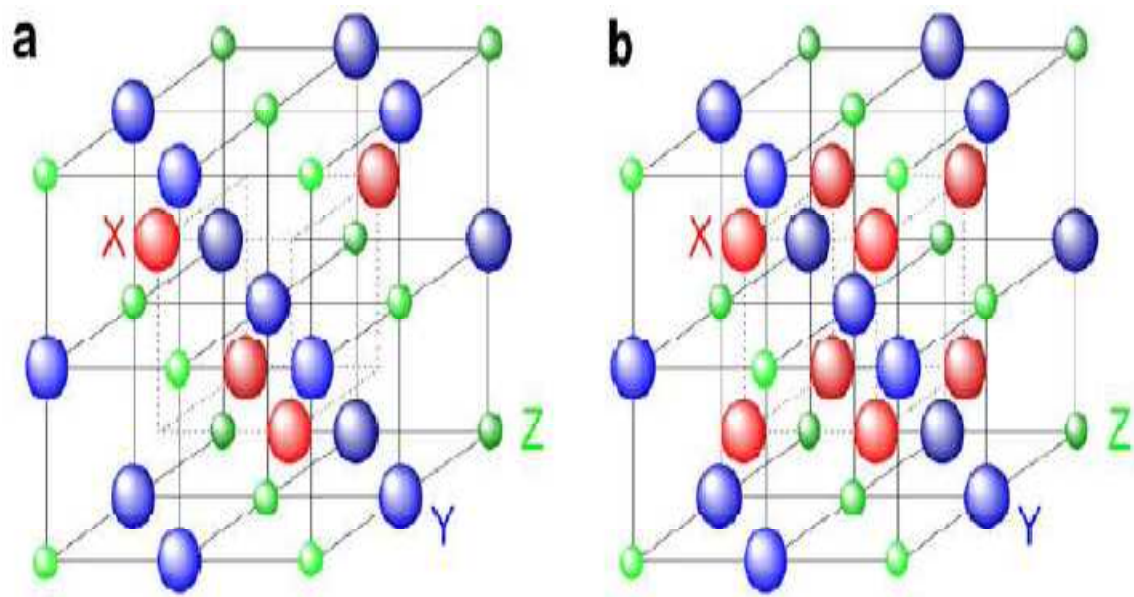


Figure III.1 : présentation des deux structures (a) C1b et (b) L2₁ [13].

III.3/Détails de calculs :

III.3.1/Les propriétés structurales :

Pour déterminer les propriétés structurales et électroniques des alliages quaternaires, nous avons commencé par le calcul des propriétés structurales des ternaires Fe₂MnAl et Fe₂MnSi. Dans le but de déterminer les constantes structurales telles que le module de compressibilité, sa première dérivée et le paramètre de réseau à l'équilibre, on calcul l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau a . Les paramètres du réseau de l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant

l'équation de Murnaghan [7] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B' P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (\text{III-1})$$

Le paramètre du réseau de l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(a)$ et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (\text{III-2})$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-3})$$

Où B et B' représentent respectivement le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression d'équilibre, V_0 étant le volume de l'état fondamental.

Les figures (III.2, III.3) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux matériaux Fe_2MnAl et Fe_2MnSi . Après ajustement, on a obtenue les paramètres du réseau a , le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' qui sont donnés dans le tableau III.1 comparés avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales. En générale et au vu des résultats obtenus, on peut dire qu'on a un bon accord avec les données expérimentales et théoriques.

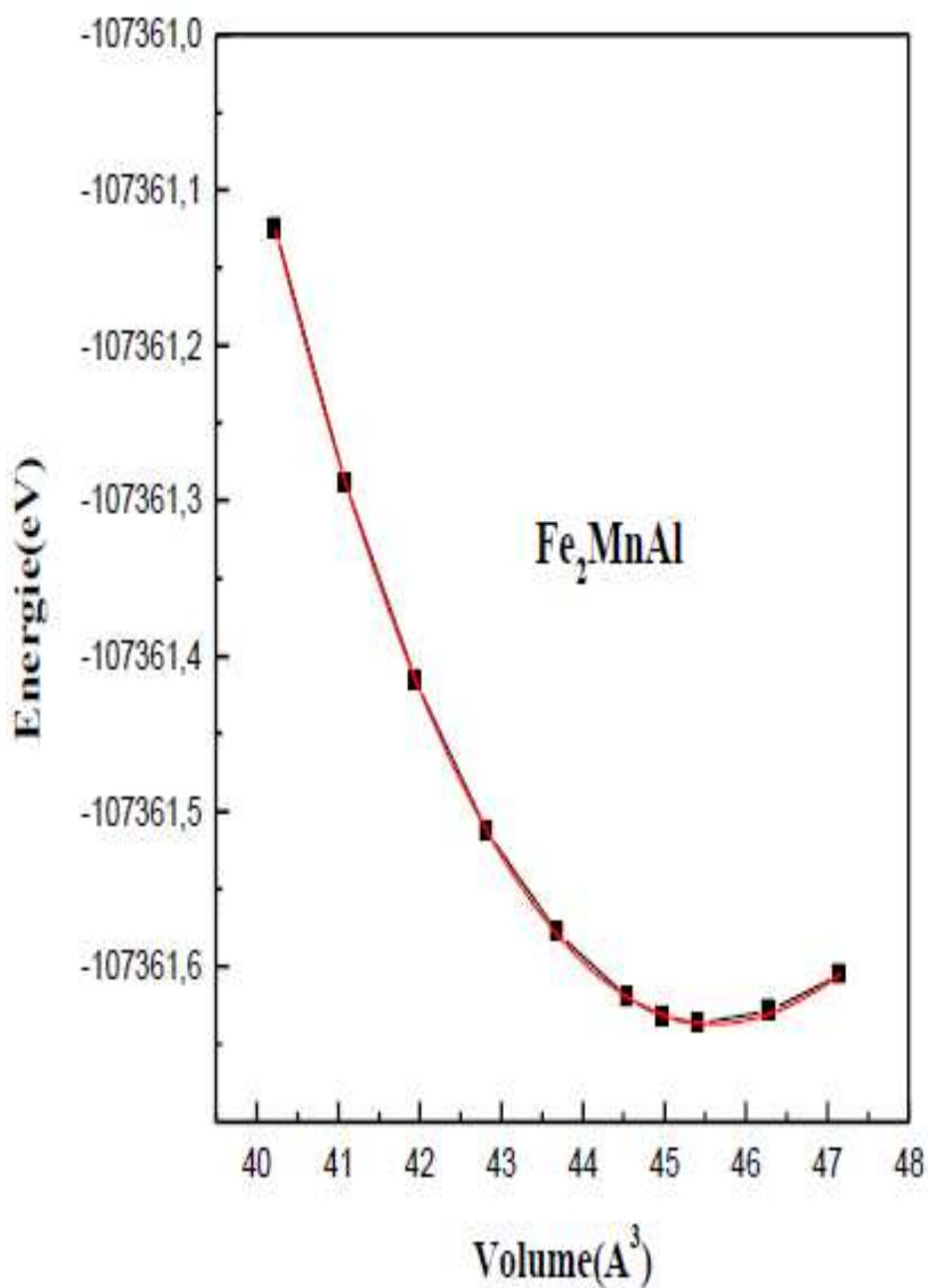


Figure III.2: Variation de l'énergie totale du Fe₂MnAl en fonction du volume

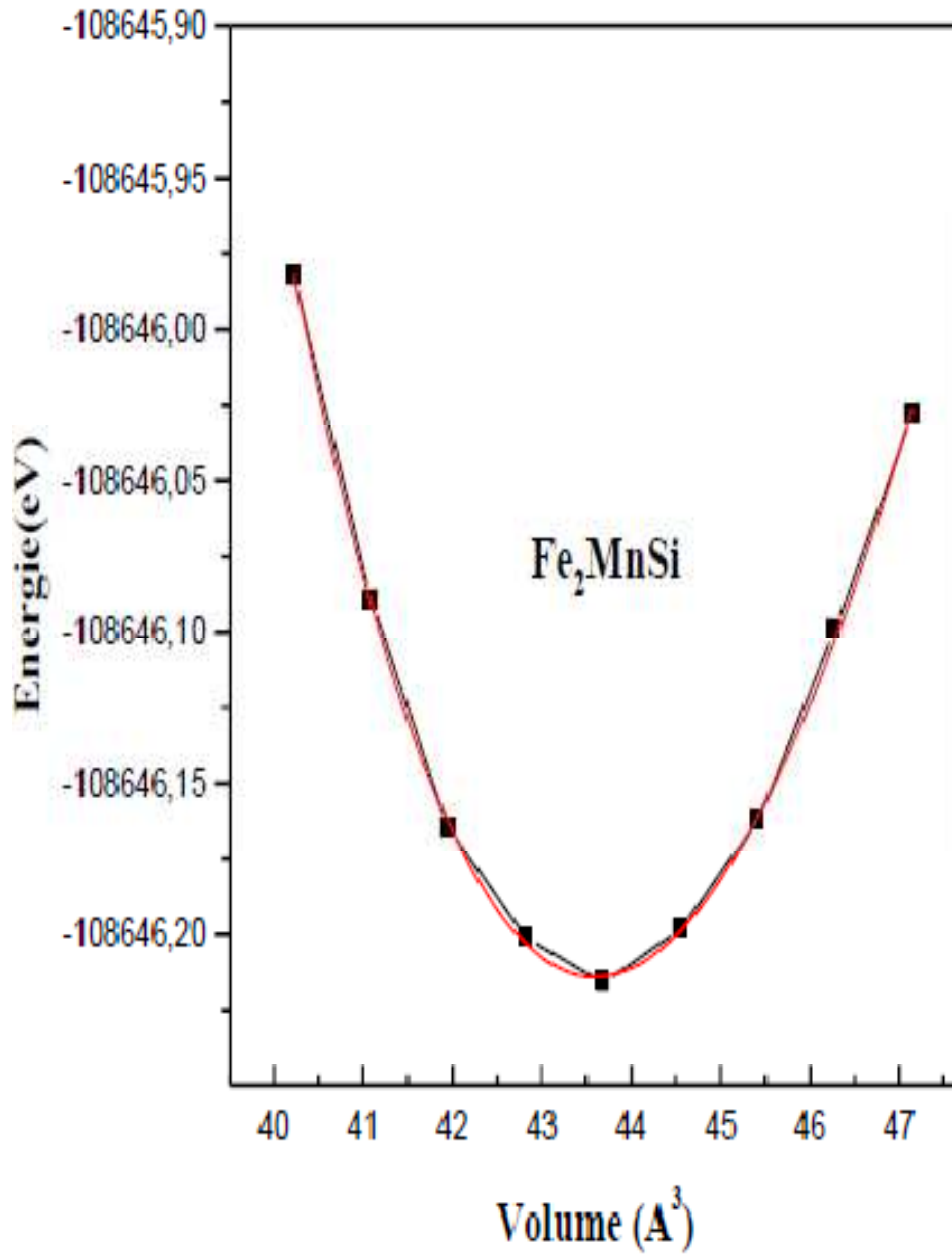


Figure III.3: Variation de l'énergie totale du Fe₂MnSi en fonction du volume

Composés	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'
Fe₂MnAl	5.680	210.100	3.750
Theo. ^[2]	5.683 ^[2]	200.9 ^[2]	
Exp. ^[3]	5.6792		
	5.816 ^[3]		
Fe₂MnSi	5.599	246.180	4.131
Theo. ^[12,1]	5.601 ^[12]	234.96 ^[1]	
	5.59 ^[1]		
	5.6586 ^[3]		
Exp. ^[10]	5.671 ^[10]		
Fe₂MnAl_{0.5}Si_{0.5}	5.645	213.622	4.346

Tableau III.1 : Les propriétés structurales des composé Fe₂MnAl , Fe₂MnSi et

Fe₂MnAl_{0.5}Si_{0.5}

III.3.2 Les Propriétés électroniques :

III.3.2.1 Structure de bande électronique et densité d'état totales et partielles:

III.3.2.1.1 Structure de bande:

La structure de bande permet d'obtenir plusieurs paramètres importants, elle permet de voir le gap et sa nature directe ou indirecte et aussi avoir une idée générale sur d'autres propriétés physiques telle que la masse effective.

Nous avons calculé les structures de bandes des alliages Heusler par la méthode (FP-LAPW+lo) en se basant sur l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les structures de bandes pour Fe_2MnSi , Fe_2MnAl calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin pour les spins majoritaires et minoritaires sont données par les figures (III.4, III.5, III.6, III.7). L'interpolation est basée sur le calcul pour les bandes de valences mais elle n'est qu'intuitive pour les bandes de conduction.

Il est clair à partir de ces figures que les deux matériaux ont un caractère demi-métalliques parce que Les deux matériaux présentent également un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins minoritaires $E_g=0.58$ eV pour Fe_2MnSi et 0.49 eV pour Fe_2MnAl .

Dans les deux directions de spin, la région entre -10 et -6 eV est dominée par les bandes s-Si/Al. Entre -5 eV, on trouve les états 2p-Si/Al. Autour du niveau de Fermi les états 3d-des métaux de transition Fe et Mn dominant.

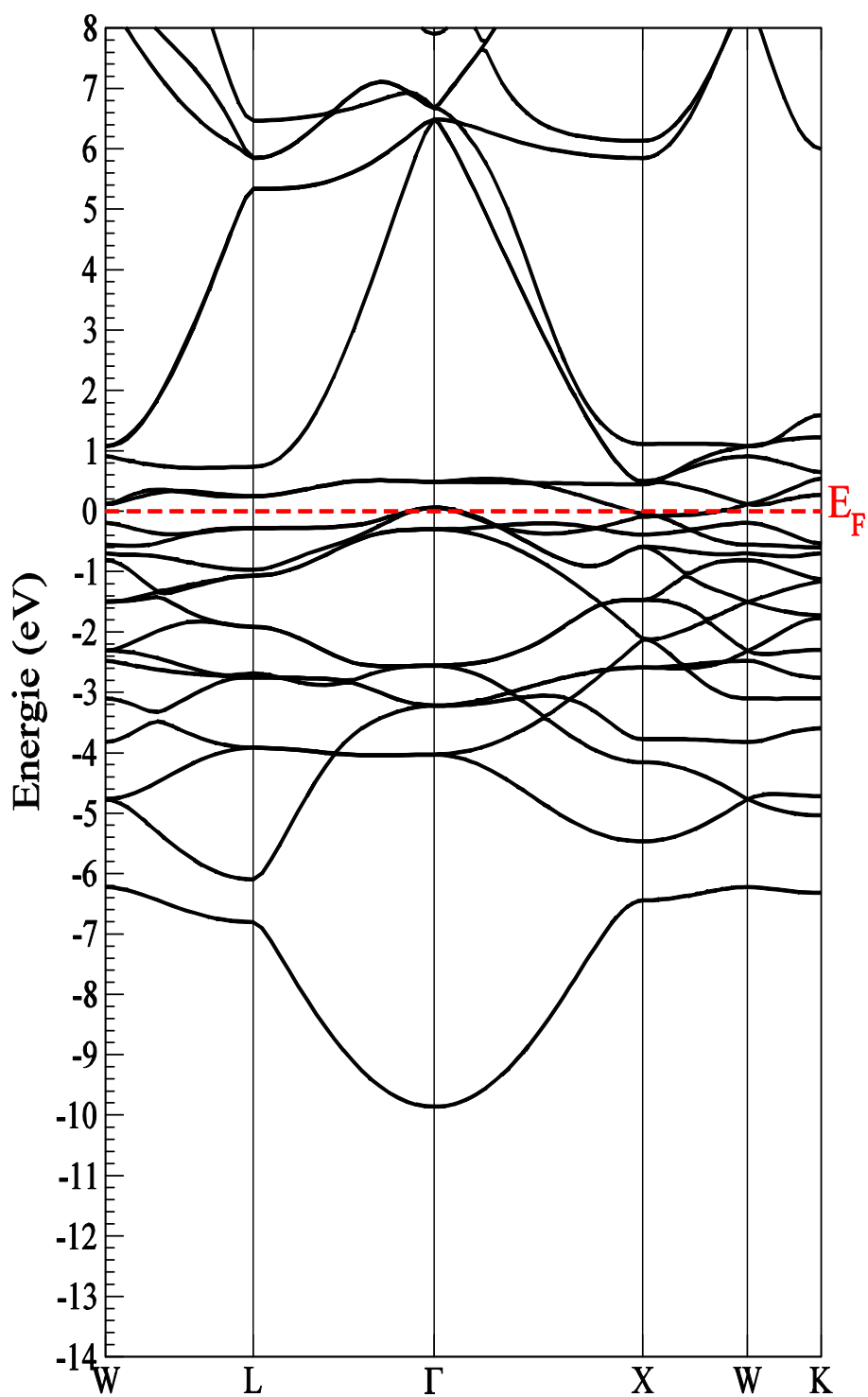


Figure III.4 : Structures de bandes (spin up) de l'alliage Fe_2MnAl

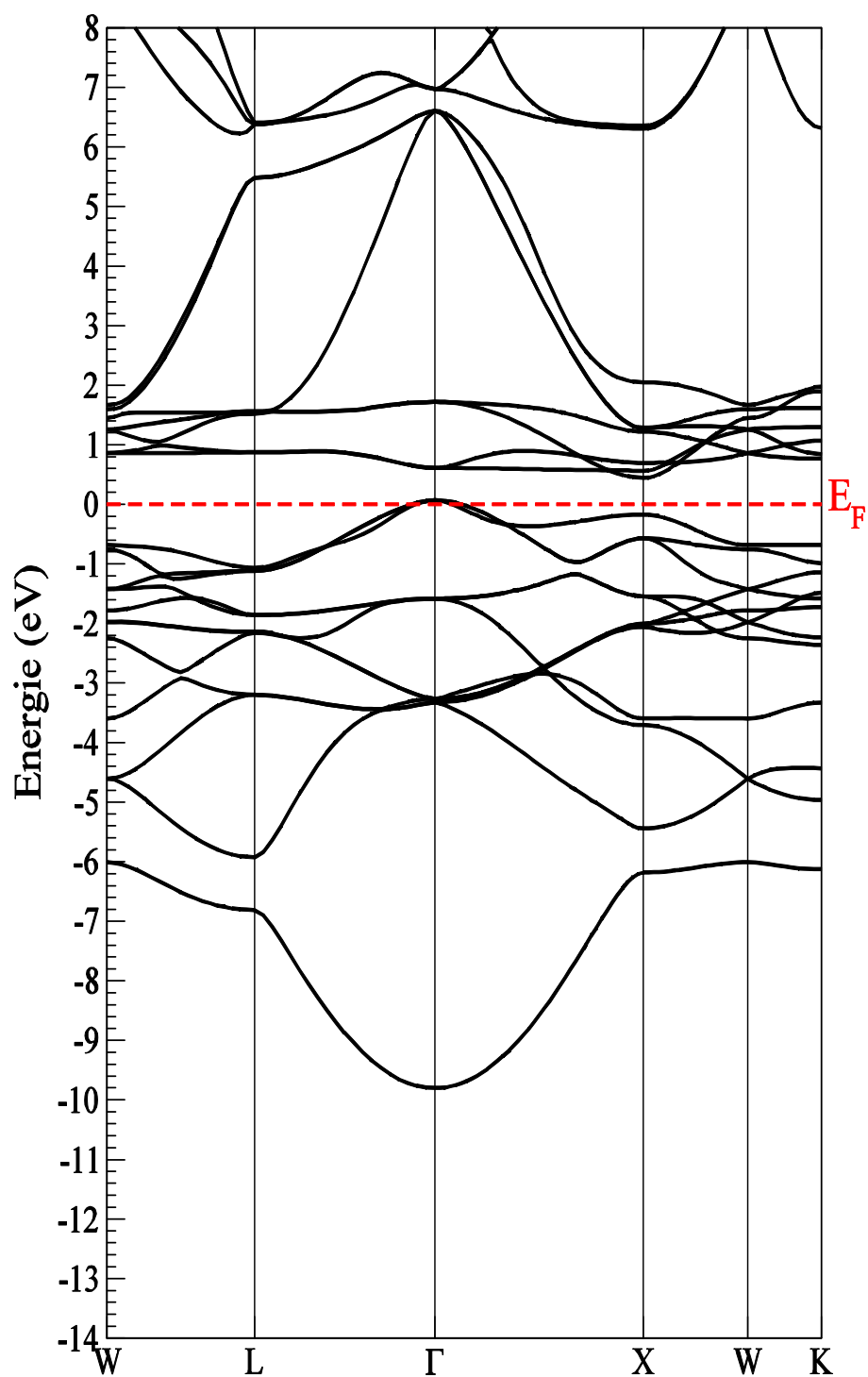


Figure III.5 : Structures de bandes (spin dn) de l'alliage Fe₂MnAl

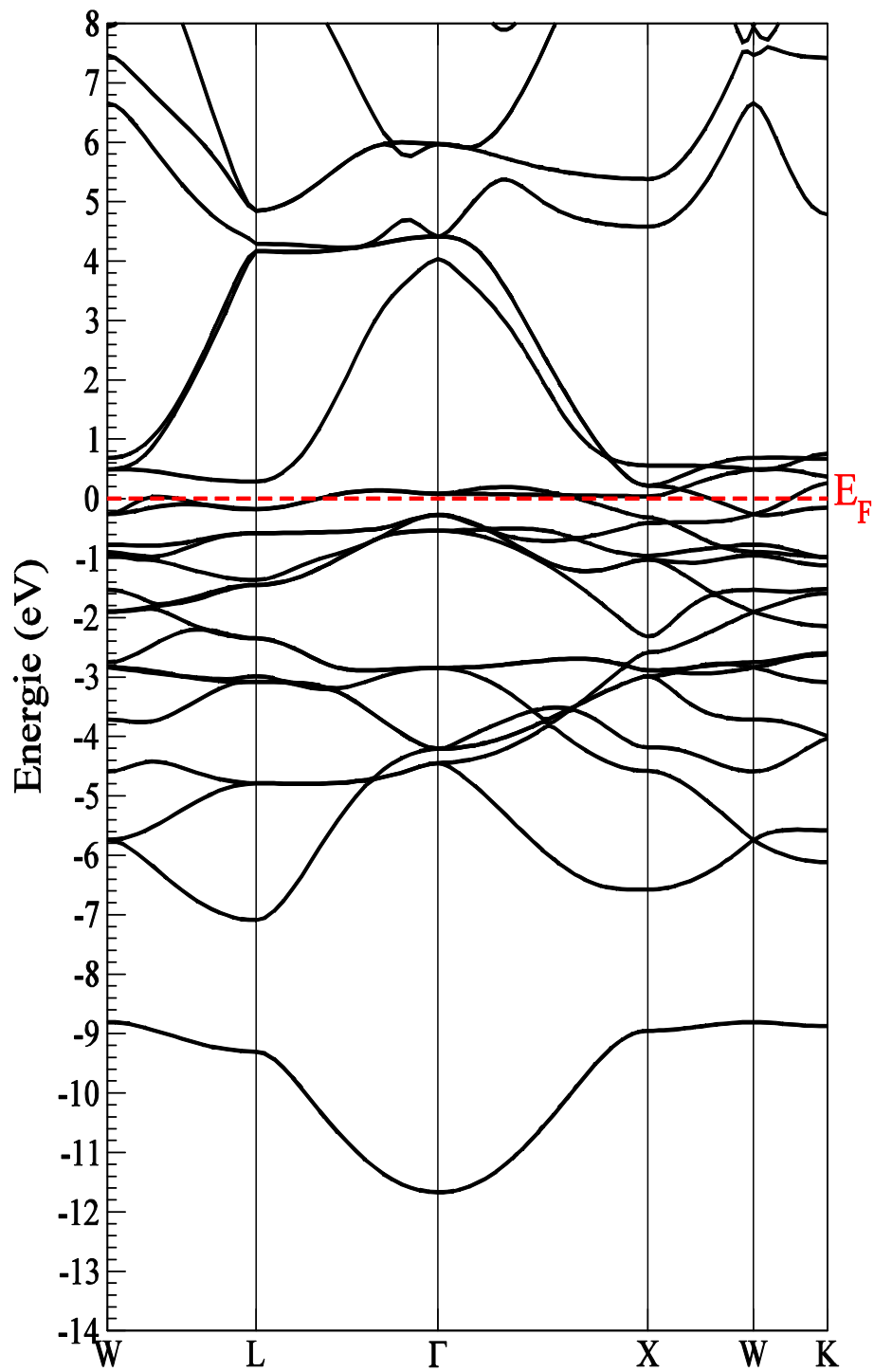


Figure III.6 : Structures de bandes (spin up) de l'alliage Fe₂MnSi

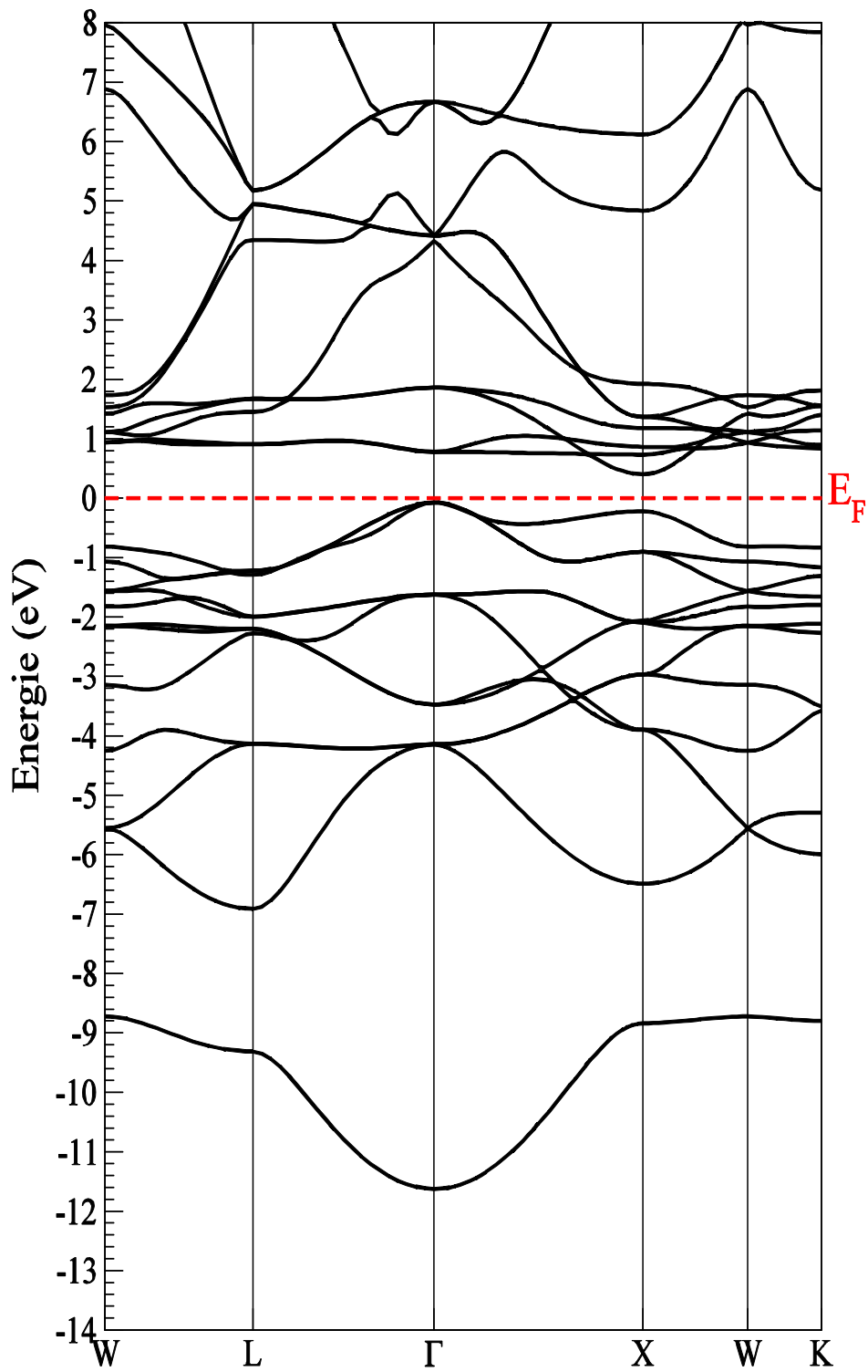


Figure III.7: Structures de bandes (spin dn) de l'alliage Fe_2MnSi

III.2.1.2/Densité d'état totales et partielles :

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsable de la liaison.

Nous avons calculé les densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) (Figure III.8 et III.9) de nos matériaux par la méthode du Tétraèdre, qui nécessite une grille contenant un grand nombre de points dans la zone de Brillouin. Dans toutes les figures, les énergies sont rapportées au niveau de Fermi E_F . Le niveau de Fermi sépare la bande de valence BV de la bande de conduction BC. A partir des densités d'états partielles, on peut définir le caractère de chaque région de ces composés. 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. Dans les deux directions de spin, la région entre -10 et -6 eV est dominée par les bandes s-Si/Al. Entre -5 eV, on trouve les états 2p- Si/Al. La densité au voisinage du niveau de Fermi est principalement dominée par les états 3d de TM due la forte hybridation des états d de Fe et Mn. En particulier, la demi-métallicité est remarquée dans les deux alliages. L'origine de l'énergie de gap dans les états de spins minoritaires peut être expliquée en termes de répulsions fortes entre les états d-d des métaux de transition. D'après Galanakis et al [8] L'origine de l'énergie de gap dans le cas des alliages Heusler est due à l'hybridation des états 3d-Mn-Mn des plus proches voisins et aussi entre le prochain le plus proche voisins 3d- Fe-Mn. Il est claire que les états 3d de Fe et Mn son complètement très différent, les états 3d-Fe sont presque entièrement occupés et ne montrent pas l'énergie de séparation d'échange de spin ; par conséquent, les atomes de Fe ont seulement petits moments et contribue peu à la polarisation. Les états 3d-Mn étendre à partir de -4 a +2 eV avec une remarquable l'énergie de séparation d'échange de spin qu'est définie par la séparation entre les pics des états d [1].

On peut voir que pour les deux matériaux, la contribution d'Al/Si à la polarisation est pratiquement négligeable. Ceci est bien sûr cohérent vu que Al/Si ne possèdent pas d'électrons dans les états d.

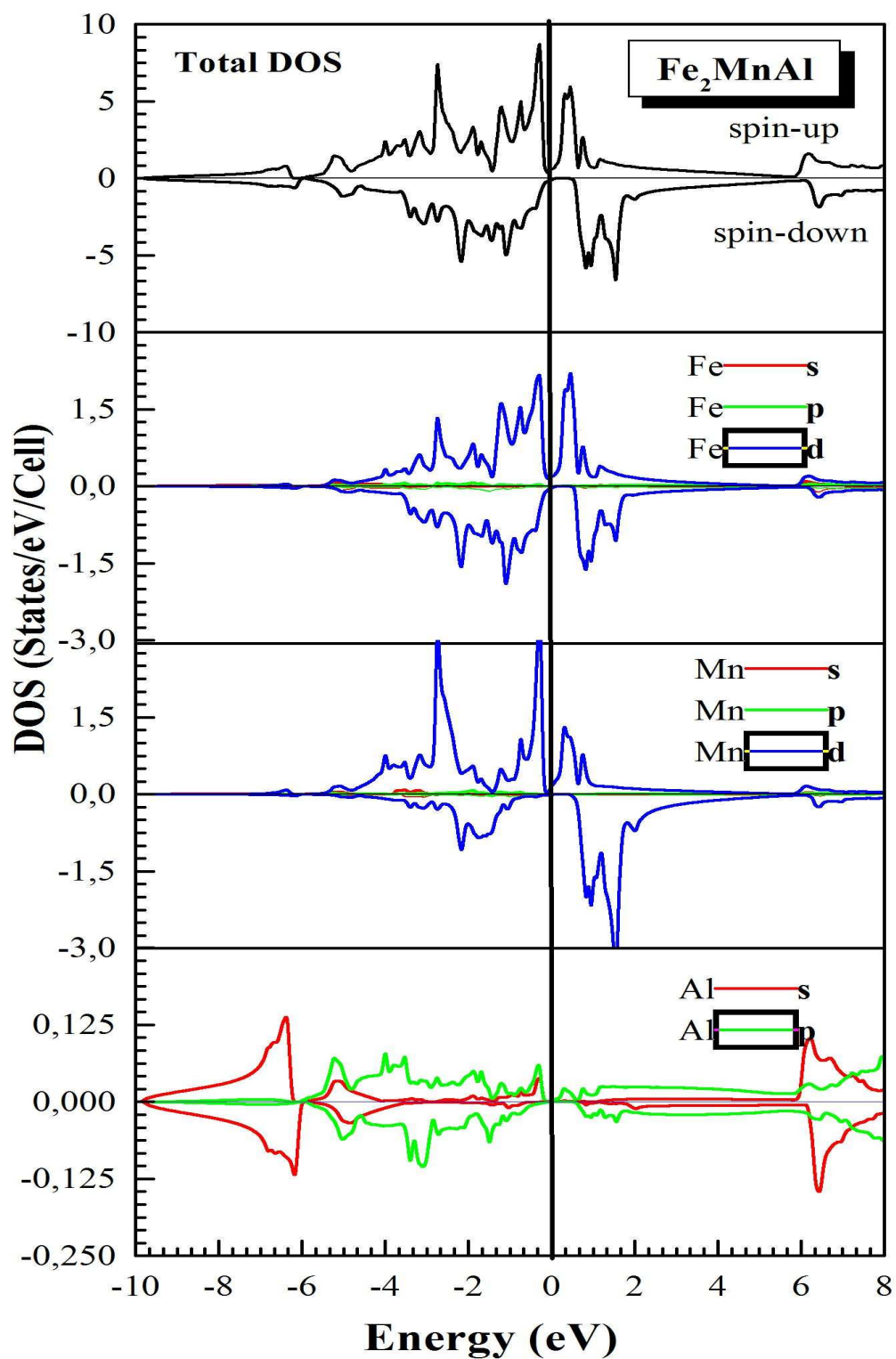


Figure III.8: Les densités d'états totales et partielles du composé Fe_2MnAl

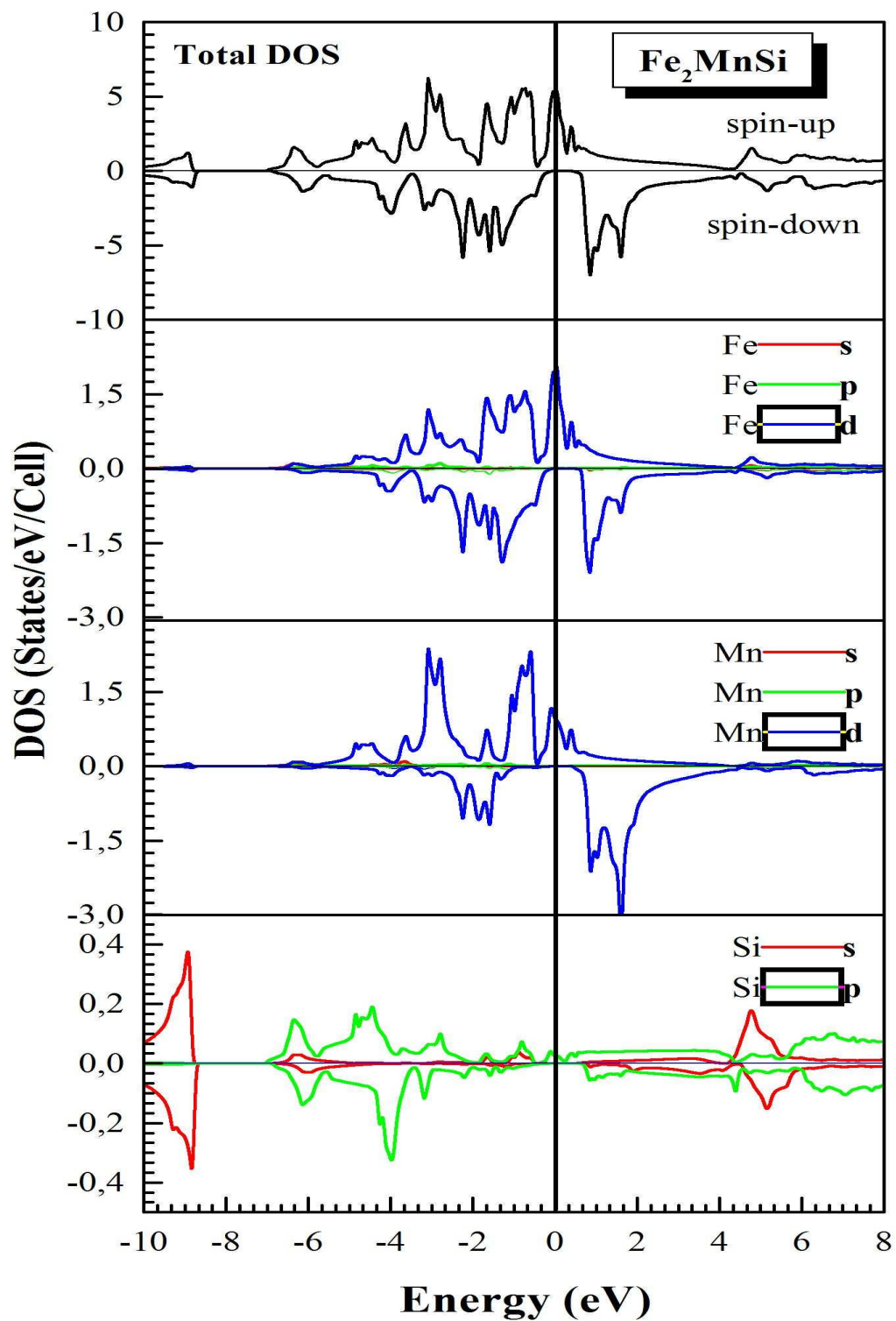


Figure III.9: Les densités d'états totales et partielles du composé Fe_2MnSi

III.3.2.1.3/La densité de charge électronique:

Le calcul de la densité de charge électronique généralement présentée dans un plan et selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la liaison dans le matériau, à savoir son caractère ionique ou covalent. La densité de charge présente un intérêt fondamental en sciences des matériaux, elle est d'une grande utilité lorsqu'on s'intéresse aux propriétés chimiques et physiques des semi-conducteurs. La connaissance de la distribution de la charge électronique dans les cristaux, nous donne une vue d'ensemble sur le caractère ionique de la liaison. Elle permet la prédiction du caractère des liaisons.

Pour mieux visualiser la nature des caractères des liaisons et pour expliquer le transfert de charge, nous avons calculé la densité de charge totale de valence des alliages ternaires illustrées sur la figure (III.10) pour le Fe_2MnAl et la figures (III.11) pour Fe_2MnSi . Nous avons calculés la densité de charge dans le plan (110). Les contours montrent que la liaison est ionique partiellement covalente pour tous les alliages ternaires

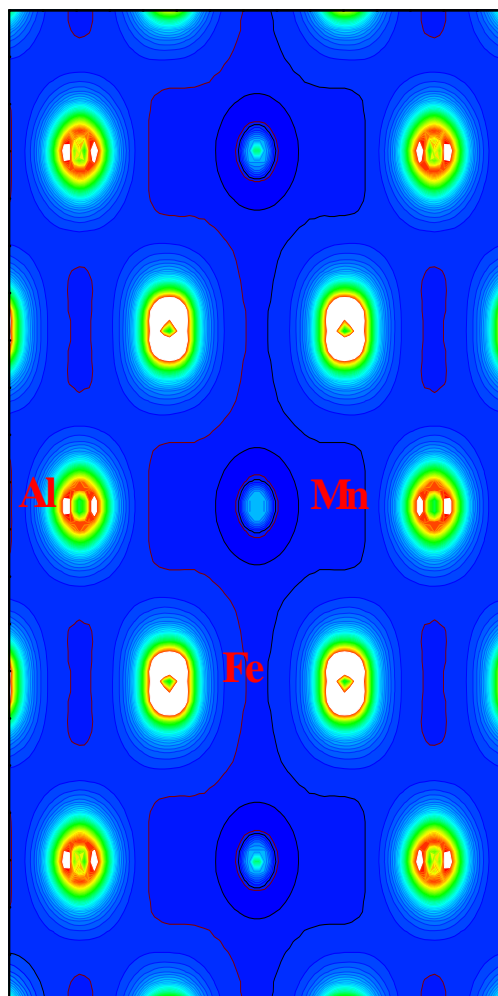


Figure III.10 : Tracés de contour de la distribution de charge de valence du composé

Fe₂MnAl dans le plan (110)

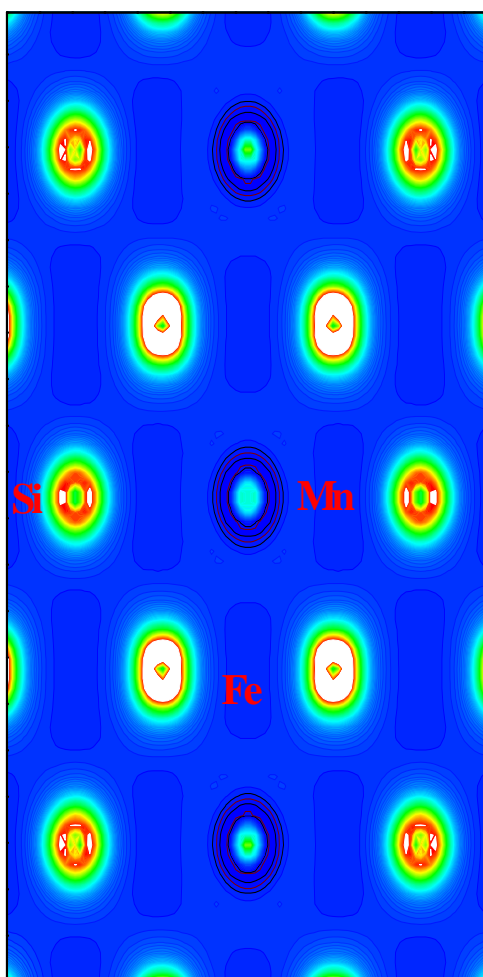


Figure III 11 : Tracés de contour de la distribution de charge de valence du composé Fe_2MnSi dans le plan (110)

III.4/L'alliage $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$:

III.4.1/Propriétés structurales:

Afin de simuler l'alliage $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ il est indispensable de faire usage de la technique de la super cellule, qui consiste à prendre une extension de la cellule unitaire suivant les principaux axes. La super cellule utilisée est une extension (1x1x1). Elle contient 8 atomes. On substitue ensuite un atome de Al par Si afin d'obtenir une concentration de 50%. Ainsi, et afin de comprendre la nature et l'origine des interactions magnétiques dans les alliages $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ nous avons choisi d'effectuer des calculs avec une méthode de premier principe (FP-LAPW) qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape fondamentale dans tout calcul. l'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. L' énergie totale est calculée pour la sélection des paramètres du réseau. Nos données sont les résultats de meilleur ajustement avec l'équation d'état de Murnaghan.

Le tableau III.1 résume les valeurs calculées de la constante du réseau a, le module de compressibilité B, la première dérivée du module de compressibilité B'. Vu l'absence des mesures expérimentales et théorique nous avons comparé nos résultats avec les valeurs estimés par loi de Vegard. Les paramètres du réseau sont $a=5.59(\text{Å})$ pour Fe_2MnSi et $a=5.68(\text{Å})$ pour le Fe_2MnAl . Dans la région intermédiaire de ces composés, les constantes de réseau sont estimées par la loi de Vegard par la formule suivante :

$$A=5.59*(1-z)+5.68*z=5.635 (\text{Å}).$$

Les figures (III.) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$:

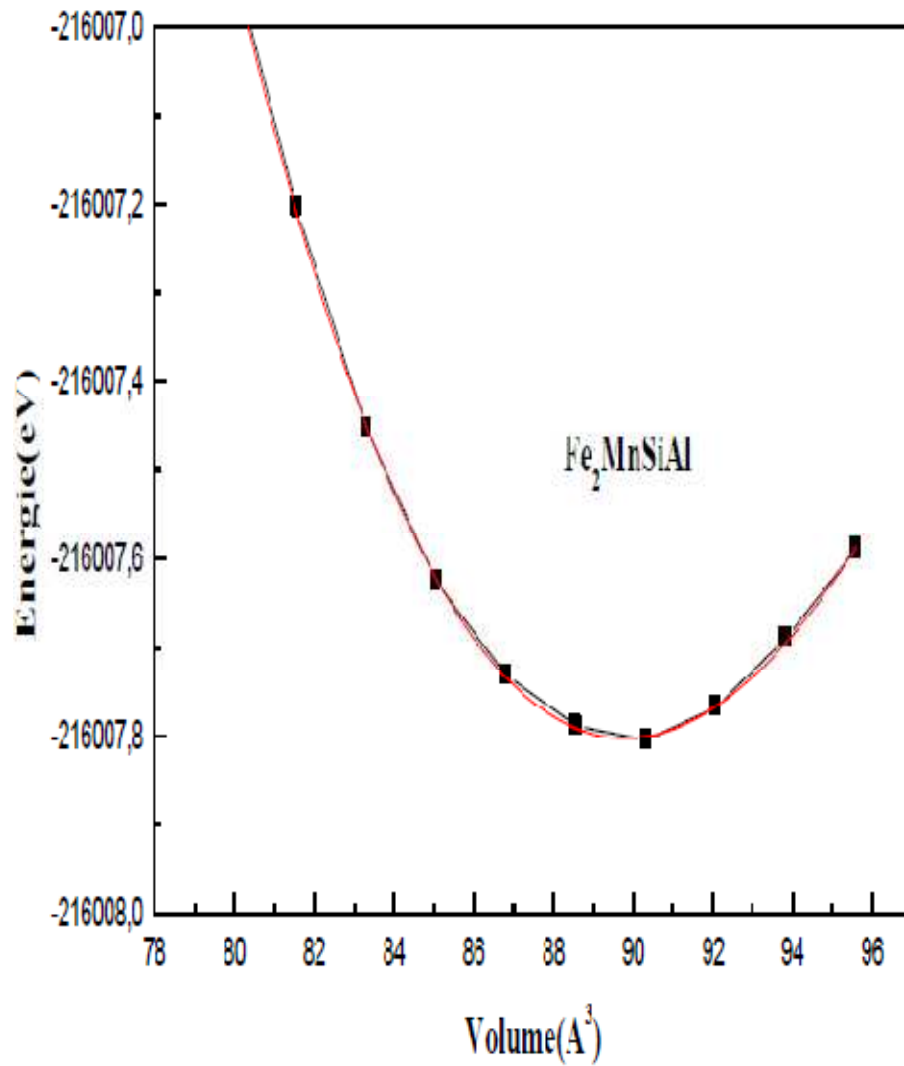


Figure III.12: Variation de l'énergie totale du $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ en fonction du volume

III.4.2/ Densité d'état totales et partielles

La figure III.10 illustre la densité d'état totale et partielle des alliages $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$

Nos résultats sont en bon accord avec la prédiction de S.Amari [9] qui a étudié les alliages quaternaires Co_2MnFeSi et Co_2MnGdSi et ceux de Galanakis et al. qui a trouvé aussi un très petite densité d'état pour les spin minoritaire au niveau de Fermi et non un véritable énergie de gap selon Galanakis et al. [8], L'origine de ce pseudo-gap principalement dû à la forte hybridation d-d qui dérive des interactions d'échange entre l'ion magnétique et les électrons ou les trous près des bords des bandes. Cet alliage est presque demi-métallique . Dans les deux directions de spin, la région entre -11 et -9eV est dominée par les bandes s-Si. La partie principale du DOS total situé entre -5 eV au +4 eV est principalement dominé par les états 3d-Mn/Fe .

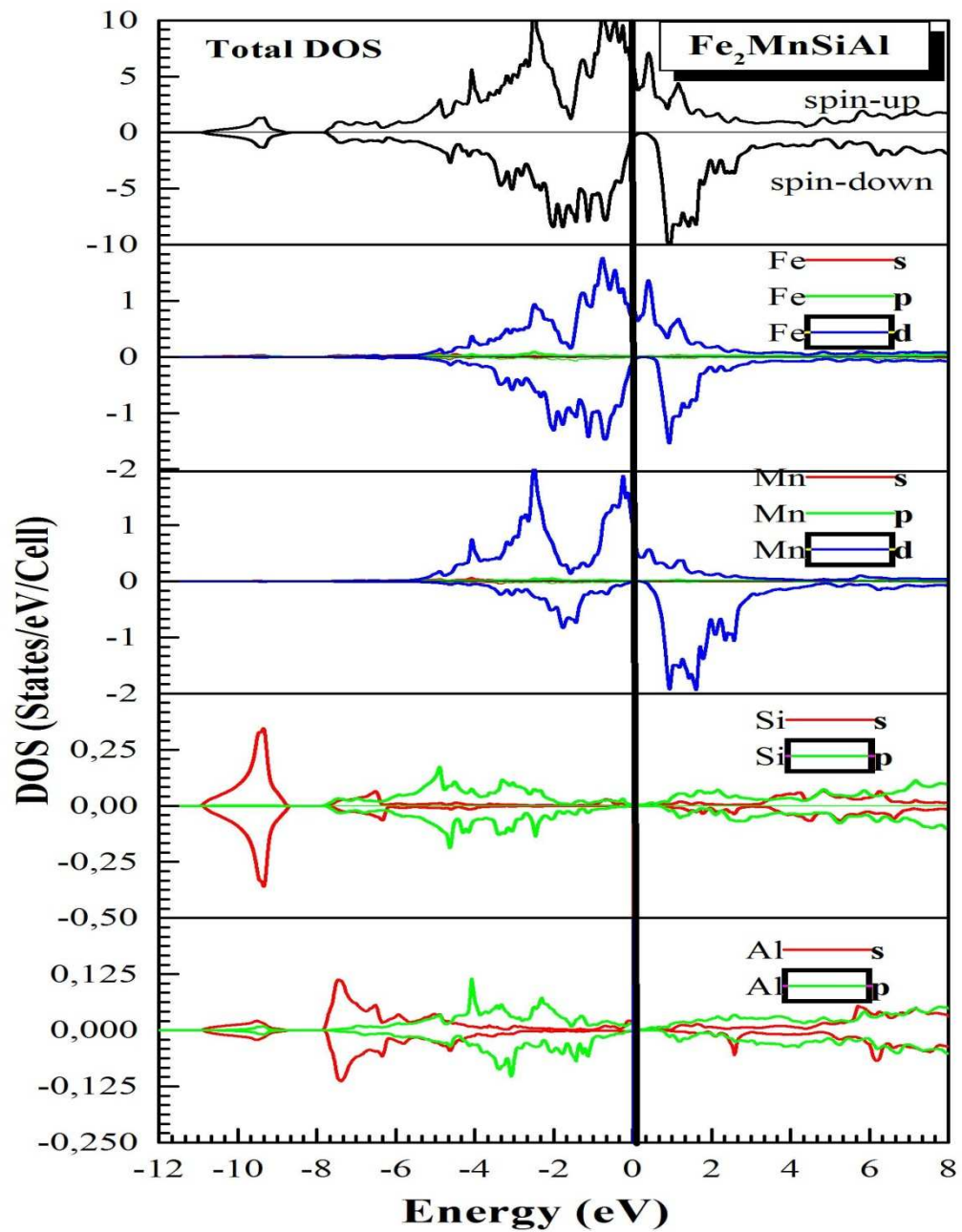


Figure III.13 : les densités d'états totales et partielles du composé $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$.

III.5/Les propriétés magnétiques :

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature interactions d'échange dans ces systèmes. Cependant, la majorité des alliages de Heusler sont ferromagnétiques.

Galanakis et al. ont montrés que dans le cas des alliages Heusler semi-métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling (Slater-Pauling curve (SPC)) $Mt=Nv-24$, où Nv est le nombre total des électrons de valence. Si nous appliquons cette relation sur nos composés Fe_2MnAl , Fe_2MnSi qui ont un totale d'électron de valence égale à $(2 \times 8 + 7 + 3 = 26)$ $(2 \times 8 + 7 + 4 = 27)$ respectivement, pour cette raison le moment magnétique prévu c'est $2\mu_B$ pour Fe_2MnAl et $3\mu_B$ pour Fe_2MnSi , nos valeurs calculés sont en bon accord avec le SPC, et avec d'autre valeurs théorique calculés [3,2,11]. Dans les alliages Fe_2MnZ la contribution du moment magnétique de l'atome Mn est plus grande que l'atome Fe.

Les moments magnétiques totaux et locaux calculés dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels pour les alliages, les résultats sont listés dans le tableau III.2 ci-dessous comparés avec d'autres résultats théoriques ainsi qu'avec les résultats expérimentaux. Les moments magnétiques calculés sont en bon accord avec les résultats disponibles.

Il est claire que le moment magnétique total est prédominé par la contribution des ions magnétiques à couche 3 d-Mn. Etant donner que les niveaux 3d -Mn sont partiellement occupés, un moment magnétique permanent est produit réduisant ainsi le moment magnétique locale .En effet, on observe une réduction par ion magnétique, ce comportement est principalement dû à la forte hybridation d-d qui dérive des interactions d'échange entre l'ion

magnétique et les électrons ou les trous près des bords des bandes.

	Tot	Fe	Mn	Si	Al
Fe ₂ MnAl	2.00	-0.06	2.06	-	-0.006
	2.00 ^[3]	-0.15 ^[3]	2.32 ^[3]		-0.015 ^[3]
	2.00 ^[11]	-0.31 ^[11]	2.62 ^[11]		
Fe ₂ MnSi	3.00	0.01	2.41	0.06	-
	3.00 ^[2]	0.27 ^[2]	2.46 ^[2]	-0.016 ^[2]	
	3.00 ^[11]	0.20 ^[11]	2.63 ^[11]		
Fe ₂ MnAl _{0.5} Si _{0.5}	2.35	-0.10	2.40	0.001	-0.010

Tableau III.2 : Les moments magnétiques calculés pour les alliages Fe₂MnAl,

Fe₂MnSi et Fe₂MnAl_{0.5}Si_{0.5}

References:

- [1] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, J. Morais, H-J Lin, H-J Elme , G. Schönhense and C. Felser , *J. Phys, Condens. Matter* 17 (2005) 7237.
- [2] M. Pugaczowa-Michalska, A. Go, L. Dobrzynski, *Physica Status Solidi B* 242 (2) (2005) 463.
- [3] Said M.Azar,BothinaA.Hamad,JamilM.Khalifeh *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 1776–1785
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Vienna, Austria, 2001.
15. J. Rath, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **11**, 2109 (1975)
- [7] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [8] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Physical Review B* 66 (2002) 174429.
- [9] S. Amari, R. Mebsout, S. Mécabih, B. Abbar, B. Bouhafs *Intermetallics* 37 (2013) 27-31
- [10] Plogmann S, Schlathöler T, Braun J, Neumann M, Yarmoshenko Y M, Yablonskikh M V, Shreder E I, Kurmaev E Z, Wrona A and Slebarski A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 6428.
- [11] Hem C Kandpal, Gerhard H Fecher and Claudia Felser *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 1507–1523.
- [12] I. Galanakis. *J Phys, Condens Matter* 16, (2004) 3089.

[13] BENCHAIIB Lamia, Mémoire de Magister en Physique de la Matière et des Semi-Conducteur, Université de Tlemcen 2012.

conclusion générale

Conclusion générale :

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de cette thèse avait pour objectif essentiel est de présenter une étude ab-initio au sein de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) d'une classe d'alliage appelés les alliages de Heusler Fe_2MnAl , Fe_2MnSi et le quaternaire $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$. Ces matériaux ont été étudiés par la méthode des ondes planes (augmentées et linéarisées total (FP-LAPW) mis en application dans le code Wien2k en utilisant l'approximation GGA.

Comme première étape, dans le premier chapitre on a commencé notre travail par une petite recherche bibliographique, nous avons montré le contexte dans lequel la thèse s'inscrit. Les alliages de Heusler présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles, comme une forte aimantation, une température de Curie élevée et un faible amortissement magnétique. Cependant, une difficulté liée l'utilisation des alliages de Heusler sous forme de couche minces provient de la nécessité qu'ils soient épitaxiaux et ordonnés (phase L_{21}) afin qu'ils présentent des propriétés ferromagnétiques convenable (aimantation à saturation élevée, faible facteur d'amortissement magnétique....). Malgré des nombreux travaux sur ces alliages, beaucoup de mécanisme restent mal compris, comme montre par les écarts entre prédictions théoriques et résultats expérimentaux. Cela justifie le fait que plus de cent ans après sa découverte, le nombre de travaux sur ces alliages ne cessent de s'agrandir.

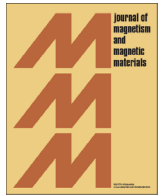
Comme deuxième étape, dans le deuxième chapitre nous avons parlé de la méthode utilisée (FP-LAPW) et l'approximation utilisée.

L'investigation des propriétés structurales des composés ternaires a montré que les résultats relatifs au paramètres du réseau et au module de compressibilité concordent bien avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. Cependant, par

comparaison aux travaux expérimentaux, une légère différence est observé qui est en concordance avec le comportement bien connu l'approximation GGA.

Les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'état montrent clairement le caractère demi-métallique de ces alliages vu l'existence d'un gap au niveau de Fermi dans une direction de spin (spin dn), concernant les propriétés magnétiques nos résultats sont en bon accord avec les autres travaux et confirme la règle de Slater-Pauling $M_t = N_v - 24$.

En perspectives, nous souhaitons étudier d'autres propriétés de ces composés telles que les propriétés thermiques, élastiques pour enrichir notre travail.



First-principles study of the electronic and magnetic properties of Fe_2MnAl , Fe_2MnSi and $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$



M. Belkhouane^a, S. Amari^b, A. Yakoubi^a, A. Tadjer^b, S. Méçabih^b, G. Murtaza^{c,*},
S. Bin Omran^d, R. Khenata^e

^a Laboratoire d'Étude des Matériaux & Instrumentations Optiques; Département de Physique; Faculté des Sciences Exactes; Université de Sidi Bel Abbès, Sidi Bel Abbès 22000, Algeria

^b Modeling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, University of Sidi Bel-Abbes, Sidi Bel-Abbes, Algeria

^c Materials Modeling Laboratory, Department of Physics, Islamia College University, Peshawar, Pakistan

^d Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

^e LPQ3M Laboratory, Institute of Science and Technology, University of Mascara, 2900, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 August 2014

Received in revised form

20 October 2014

Accepted 20 October 2014

Available online 23 October 2014

Keywords:

Magnetic intermetallics

FP-LAPW

Ab-initio calculations

Magnetic applications

ABSTRACT

In this work, first-principles calculations of the structural, electronic and magnetic properties of Heusler compounds Fe_2MnAl , Fe_2MnSi and alloy $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ are presented. We have applied the full-potential linearized augmented plane waves plus local orbitals (FP-L/APW+lo) method based on the density functional theory (DFT). For the exchange and correlation potential the generalized-gradient approximation (GGA) is used. It is shown that the calculated lattice constants and spin magnetic moments are in good agreement with the available theoretical and experimental data. The calculated atomic resolved densities of states of Fe_2MnAl , Fe_2MnSi indicate half-metallic behavior with vanishing electronic density of states for minority spin at the Fermi level, which yields perfect spin polarization while for $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ shows nearly half-metallic behavior with small spin-down electronic density of states at the Fermi level.

© Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The Heusler alloys with general chemical formula X_2YZ are one of the most encountered structures. These materials are characterized with small bandgap and high structural stability. Therefore these are frequently used as thermoelectrics. Heusler compounds containing Co and Mn have attracted attention during the last two decades due to their possible applications in spintronics [1]. During the last years many experimental groups have tried to synthesize them mainly in the form of thin films. Despite these efforts, there is a clear discrepancy in the properties observed in these materials, not only across but even within synthesis technique as well as in the theoretical predictions. Iron-based Fe_2YSi ($\text{Y}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) alloys have been investigated experimentally and theoretically [2–4]. Mori et al. have investigated the electronic structures of thin films with several (111) multilayers of several full Heusler alloys (Mn_2FeSi , Fe_2MnSi , Fe_2FeSi , Fe_2CoSi , and Co_2FeSi) [5].

Besides ternary Heusler X_2YZ compounds, there exist a large range of substitutional quaternary alloys of the type $\text{X}_2\text{Y}_{1-x}\text{Y}_x\text{Z}$, $\text{X}_2\text{YZ}_{1-x}\text{Z}_x$ and $(\text{X}_{1-x}\text{X}_x)_2\text{YZ}$ [6]. Fecher et al. [7] have studied the electronic structure of $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$. The series of $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ are found to exhibit half-metallic ferromagnetism and show that the electron-doping stabilizes the gap in the minority states for $x=0.5$. Pugaczowa-Michalska et al. [8] examined the effect of the local environment on the formation of local magnetic moments for $\text{Fe}_{3x}\text{Mn}_x\text{Al}$ alloys in the concentration range $0 < x < 0.5$. Azar et al. [9] have investigated the electronic and magnetic properties of $\text{Fe}_{3x}\text{Mn}_x\text{Z}$ ($\text{Z}=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Sb}$) Heusler alloys, where $0 < x < 3$. Reshak et al. [10] have studied the optical dielectric functions of $\text{Fe}_2\text{MnSi}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys for selected concentrations ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1.0). Recently, Nanto et al. [11] have successfully made nanocrystalline $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}$ by mechanical alloying technique.

Main objective of the current research work is the study of the electronic structure and magnetic properties of Fe_2MnAl , Fe_2MnSi and $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ Heusler alloys. This article is organized as follows: In Section 2, the computational techniques used in this work is briefly described. Results and discussion of this study are presented in Section 3. Finally, a summary of the work is provided in Section 4.

* Corresponding author.

E-mail addresses: murtaza@icp.edu.pk (G. Murtaza), khenata_rabah@yahoo.fr (R. Khenata).

2. Computational details

The full-Heusler compounds generally crystallize in two possible structures: the Hg_2CuTi -type $L2_1$ structure and the Cu_2MnAl -type $L2_1$ structure. $L2_1$ structure is represented by the generic formula X_2YZ , where X and Y denote transition metal elements and Z is s - p element. The structure is composed of four interpenetrating face-centered-cubic (fcc) lattices with positions described with the Wyckoff coordinates as: A (0, 0, 0), B (1/4, 1/4, 1/4), C (1/2, 1/2, 1/2), and D (3/4, 3/4, 3/4). The Cu_2MnAl -type full-Heusler compound has the structure where the X atoms occupy the (A , C) sites, while in Hg_2CuTi -type structure the (A , B) sites are occupied by X atoms. In order to simulate $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ quaternary alloy we have used a $(1 \times 1 \times 1)$ supercell with 8 atoms and we substituted one atom of Al by Si. In this study the first-principles calculations are performed using the all-electron full potential linearized augmented plane wave plus local orbitals (FP-L/APW+lo) method within the frame work of the density functional theory (DFT) [12,13] as implemented in the Wien2k code [14]. The exchange correlation term has been considered within the generalized gradient approximation (GGA). The $R_{\text{MT}}*K_{\text{MAX}}$ parameter was taken to be 8.0. To ensure the correctness of our calculations, we have taken $l_{\text{max}}=10$. The G_{max} parameter was taken to be 14.0. The muffin-tin sphere radii used are 2.0, 2.4, 1.95, 2.0 a.u. (atomic unit) for Fe, Mn, Al and Si, respectively. Using the energy eigenvalues and eigenvectors at these points, the DOS was determined by the tetrahedral integration method [15]. The calculations were self-consistently converged within energy 0.1 mRy.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Structural properties of the Fe_2MnSi , Fe_2MnAl compounds and $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ alloy are computed by energy minimization procedure. In this procedure, unit cell energy of studied material is calculated as a function of variation in the unit cell volume. The calculated energy as a function of unit cell volume is fitted according to the Murnaghan's equation of state [16]. The local minimum of the fitted curve is the ground state of the studied materials. At the ground state the structural parameters are computed. The computed structural parameters for Fe_2MnSi , Fe_2MnAl compounds are given in Table 1, along with the available theoretical results [5,8,9] and experimental data [20]. It can be clearly seen that the calculated structural parameters are in excellent agreement with the experimental data and other theoretical values. The calculated equilibrium lattice constants for Fe_2MnAl and Fe_2MnSi decrease with increasing atomic number of the Z element. The calculated structural parameters of the quaternary full Heusler alloy $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ are also quoted in Table 1.

Table 1

The calculated values of the lattice parameter (\AA), bulk modulus (GPa) and its pressure derivative of Fe_2MnSi , Fe_2MnAl and the quaternary full Heusler compound $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$. Experimental and previous theoretical data are also quoted for comparison.

Compounds	$a_0(\text{\AA})$	$B_0(\text{GPa})$	B'
Fe_2MnAl	5.680	210.100	3.750
Theo. [9]	5.683[9]	200.9[9]	
Exp. [20]	5.816 [20]		
Fe_2MnSi	5.599	246.180	4.131
Theo. [5,8]	5.601[5]		
	5.59[8]	234.96[8]	
Exp. [20]	5.671 [20]		
$\text{Fe}_2\text{MnAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$	5.645	213.622	4.346

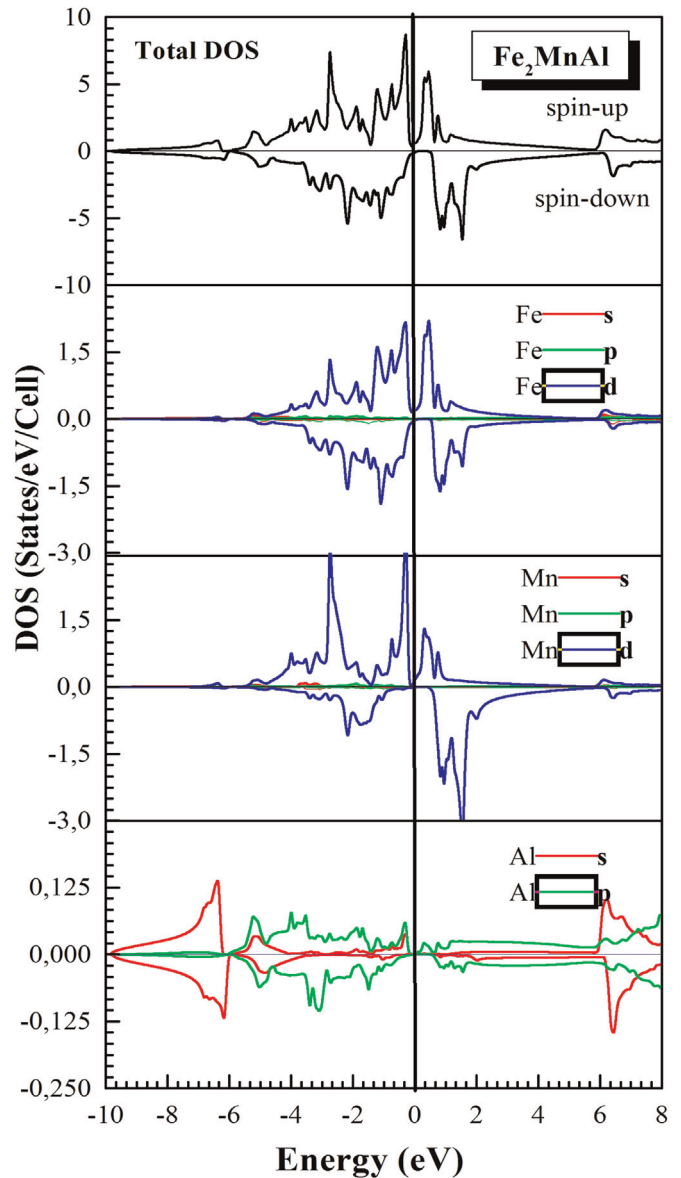


Fig. 1. Spin-dependent total and partial density of states for Fe_2MnAl .

To the best of our knowledge, there are no comparable studies about this system in literature, so we estimated the lattice constants of $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ by the Vegard's law. The listed lattice constants are $a=5.59 \text{ \AA}$ for Fe_2MnSi , $a=5.68 \text{ \AA}$ for Fe_2MnAl . In the intermediate region of these compounds, the lattice constants are estimated by the Vegard's law, i.e. $a=5.59*(1-z)+5.68*z=5.635 \text{ \AA}$.

3.2. Electronic properties

The total and partial densities of states (DOS and PDOS) for Heusler compounds Fe_2MnSi , Fe_2MnAl are illustrated in Figs. 1 and 2. From the spin-resolved bands, it is seen that the majority bands cross the Fermi level in almost all directions of high symmetry, whereas the minority bands exhibit a band gap of $E_g=0.58 \text{ eV}$ for Fe_2MnSi and 0.49 eV for Fe_2MnAl and thus confirming a Half-metallic ferromagnetic (HMF) character.

Low energy bands around -10 and -6 eV are due to the s -states of Si/Al. The bands around -5 eV are mainly caused by the p -states of Si/Al. The majority bands around Fermi level are due to

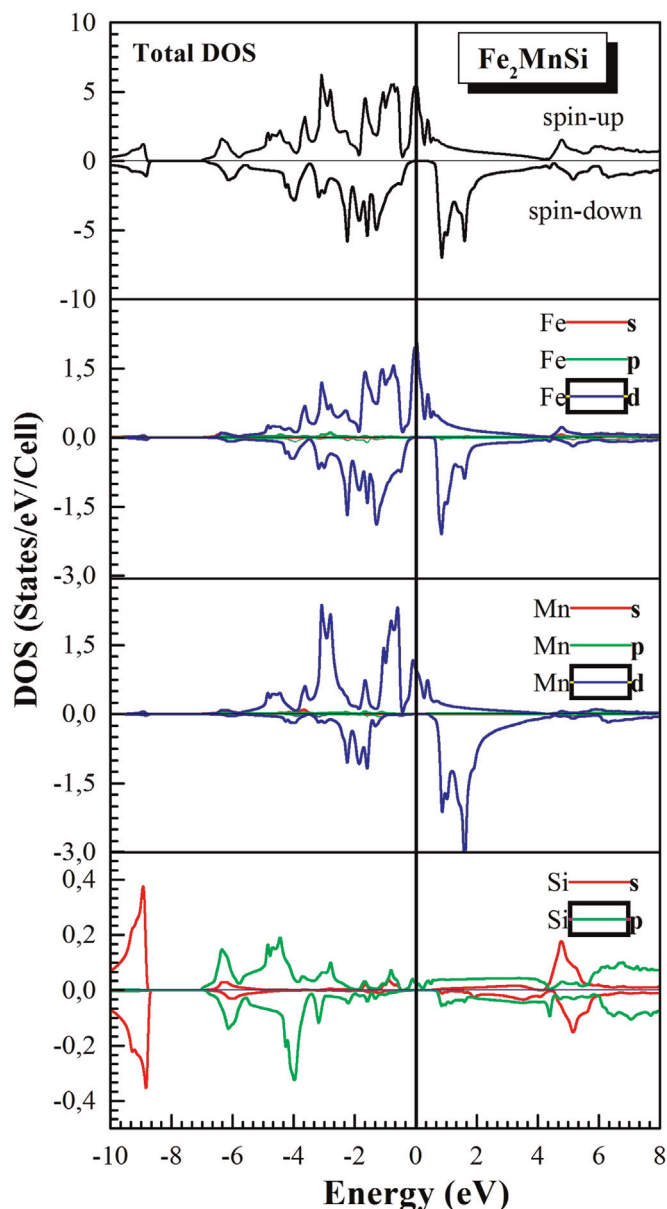


Fig. 2. Spin-dependent total and partial density of states for Fe_2MnSi .

the strong hybridization of d-states of Fe and Mn atoms. The origin of energy gap in the minority spin channel can be discussed on the basis of electron splitting. The d–d hybridization between the transition metal atoms plays an important role in the origin of energy gap in minority spin states. According to Galanakis et al. [17] the origin of the gap in the case of full-Heusler alloys is established by the hybridization between the nearest neighbors of the Mn–Mn–3d orbitals and also between the next nearest neighbors Fe–Mn–3d orbitals. It is well known that in the covalent hybridization between low-valent and high-valent atoms, the bonding hybrids are mainly localized at the high-valent transition metal atom, such as Fe, while the unoccupied antibonding states are mainly at the low-valent transition metal, such as Mn [18]. It is clear that the Fe and Mn–3d states behave quite differently. The Fe–3d states are almost completely occupied and show no exchange splitting. Therefore, the Fe atoms only have small moments and contribute little to the magnetism. The Mn–3d states extend from -4 to $+2$ eV with a clear exchange splitting appeared between the majority and minority spin states [7].

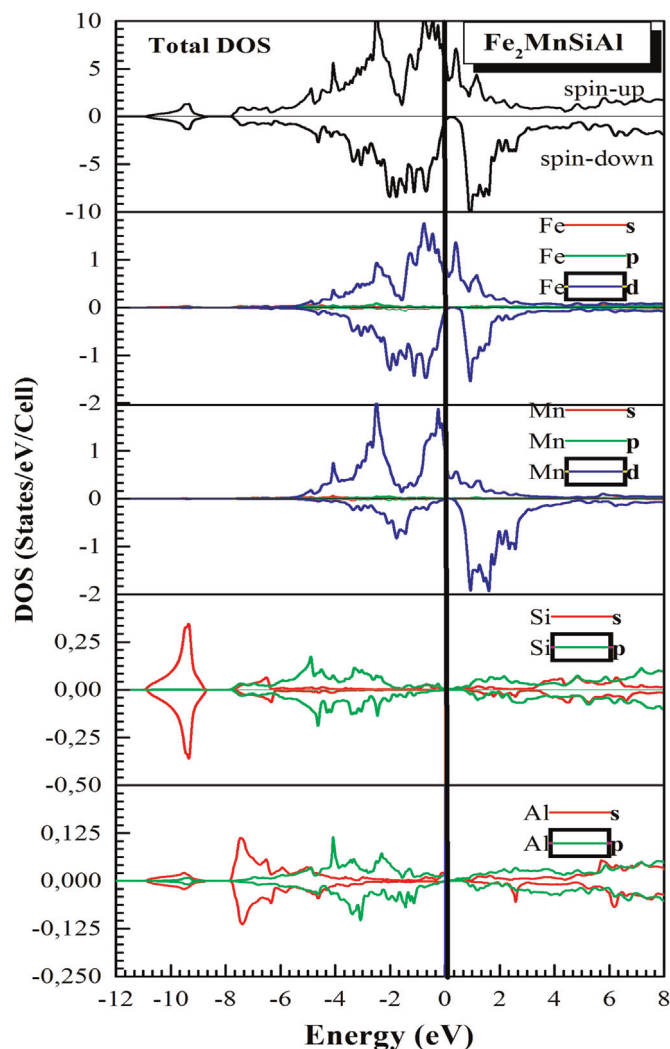


Fig. 3. Spin-dependent total and partial density of states for $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$.

Fig. 2 shows the calculated total and partial DOS of $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$. The Fermi level falls within a region of very small spin-down DOS. Our results agree with the calculations of Amari et al. [19] who studied the Co_2MnFeSi and Co_2MnGdSi quaternary alloys and those of Galanakis et al. [17] who found also a very small spin-down DOS at the Fermi level and not a real gap. According to Galanakis et al. [17], the origin of this pseudo-gap arise from the hybridization between the nearest neighbors of the M–Mn–d states and also between the next nearest neighbors Mn–Fe–d states. This quaternary alloy is nearly half-metallic. The low-energy region around -11 and -9 eV is mainly the s states of the Si atoms. The main part of the total DOS situated between -5 to $+4$ eV is chiefly governed by 3d states of Fe and Mn atoms (Fig. 3).

3.3. Magnetic properties

The calculated total and local magnetic moments for Heusler compounds Fe_2MnSi , Fe_2MnAl and $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ are listed in Table 2. We find that the total magnetic moment per formula units is an integer value $2 \mu_B/\text{f.u.}$ for Fe_2MnAl and $3 \mu_B/\text{f.u.}$ for Fe_2MnSi . The results show that the total magnetic moments come from the Mn, while the Si and Al atoms have a very small moment. Our calculated values are in good agreement with other theoretical values [8,9,21]. For $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ our results in Table 2 do not give integer number for the total moment. We note that the total

Table 2

Calculated total and local magnetic moments (in μ_B) for Fe_2MnSi , Fe_2MnAl and $Fe_2MnSi_{0.5}Al_{0.5}$. Experimental and previous theoretical data are also quoted for comparison.

	Tot	Fe	Mn	Si	Al
Fe_2MnAl	2.00	−0.06	2.06	−	−0.006
	2.00[9]	−0.15[9]	2.32[9]		−0.015[9]
	2.00[21]	−0.31[21]	2.62[21]		
Fe_2MnSi	3.00	0.01	2.41	0.06	−
	3.00[8]	0.27[8]	2.46[8]	−0.016 ^[8]	
	3.00[21]	0.20[21]	2.63[21]		
$Fe_2MnAl_{0.5}Si_{0.5}$	2.35	−0.10	2.40	0.001	−0.010

spin magnetic moments of quaternary alloy is calculated by integration over the entire cell. Therefore, it is not just the combination of the moments at the X (2 times), Y and Z sites but also include the moment of the interstitial between the sites.

4. Conclusion

Employing the full potential linearized augmented plane wave plus local orbitals (FP-L/APW+lo) based on the density functional theory, within generalized-gradient approximation we have studied structural, electronic and magnetic properties of Fe_2MnAl , Fe_2MnSi and $Fe_2MnSi_{0.5}Al_{0.5}$. Our calculated lattice constants and spin magnetic moments are in good agreement with the available theoretical and experimental data. The calculated densities of states presented in this study identify the half-metallic behavior of Fe_2MnAl and for $Fe_2MnSi_{0.5}Al_{0.5}$ indicates nearly half-metallic behavior with small spin-down electronic density of states at Fermi level.

Acknowledgments

The authors (R. K. and S. B. O) acknowledge the support by the National Plan for Science, Technology and Innovation under the research project (#ADV-1498).

References

- [1] P.J. Brown, K.U. Neumann, P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 1827–12 (2000).
- [2] (8) S. Fujii, S. Ishida, S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 63 (1994) 1881.
- [3] L. Hongzhi, Z. Zhiyong, M. Li, X. Shifeng, L. Heyan, Q. Jingping, L. Yangxian, W. Guangheng, J. Phys. D: Appl. Phys 40 (2007) 7121.
- [4] B.A. Hamad, Eur. Phys. J. B 80 (2011) 11–18.
- [5] H. Mori, Y. Odahara, D. Shigyo, T. Yoshitake, E. Miyoshi, Thin Solid Films 520 (2012) 4979–4983.
- [6] I. Galanakis, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 3089.
- [7] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, J. Morais, H.-J. Lin, H.-J. Elme, G. Schönhense, C. Felser, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 7237.
- [8] M. Pugaczowa-Michalska, A. Go, L. Dobrzynski, Phys. Status Solidi B 242 (2) (2005) 463.
- [9] S.M. Azar, B.A. Hamad, J.M. Khalifeh, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 1776–1785.
- [10] A.H. Reshak, Z. Charifi, H. Baaziz, J. Magn. Magn. Mater. 326 (2013) 210–216.
- [11] D. Nanto, D.-S. Yang, S.-C. Yu, Physica B 435 (2014) 54–57.
- [12] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat, Y. Lei, J. Appl. Phys. 114 (2013) 034901.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Vienna, Austria, 2001.
- [15] J. Rath, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 11 (1975) 2109.
- [16] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [17] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [18] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 134428.
- [19] S. Amari, R. Mebsout, S. Méçabih, B. Abbar, B. Bouhaf, Intermetallics 37 (2013) 27–31.
- [20] S. Plogmann, T. Schlatholter, J. Braun, M. Neumann, Y.M. Yarmoshenko, M. V. Yablonskikh, E.I. Shreder, E.Z. Kurmaev, A. Wrona, A. Slebarski, Phys. Rev. B 60 (1999) 6428.
- [21] Hem C. Kandpal, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, J. Phys. D: Appl. Phys 40 (2007) 1507–1523.