

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعيدة د.مولاي الطاهر

Université de Saida Dr MOULAY Tahar



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الفيزياء

Département de Physique

**Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master**

En physique

**Spécialité :des rayonnement.**

Thème

## **Etude des propriétés structurales ,électronique et magnétique de l'alliage Heusler $Ru_2MnZn$ :méthode ab-initio.**

Présenté par :

■ M<sup>elle</sup>: Nour Leïla Khoulood

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président

Mr.Amarakadda

Pr Université saïda

Examinateur

Mr. Elkeurtimohammed

MCA Université saïda

Examinateur

Mr. Zemoulimostefa

MCA Université saïda

Co-encadreur

Mme. Saadaouifatiha

MCA Université saïda

Encadreur

Mr. Bouzouira nour-eddine

MCA CU- Nour Bachir El Bayadh

**Année universitaire 2022/2023**



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saïda



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الفيزياء

Département de Physique

N° d'Ordre

**Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master**  
**Spécialité : des rayonnement**

Thème

## **Etude des propriétés structurales ,électronique et magnétique de l'alliage Heusler Ru<sub>2</sub>MnZn :méthode ab-initio**

Présenté par :

M<sup>elle</sup> : Nour Leila Khouloud

Soutenu le :

Devant les jurys composé de :

Président

Mr.Amarakadda

Pr Université saïda

Examineur

Mr. Elkeurtimohammed

MCA Université saïda

Examineur

Mr. Zemoulmostefa

MCA Université saïda

Co-encadreur

Mme. Saadaouifatiha

MCA Université saïda

Encadreur

Mr. Bouzouira nour-eddine

MCA CU-Nour Bachir El Bayadh

Année universitaire 2022/2023

## Dédicace

---

### Dédicace

A mes parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mes sœurs et frères : Nour el Houda, Kouthar, Boudkhil, Mohamed et Féras, pour leurs encouragements constants et leur soutien moral.

A mes chères amies : Soulef, Fatiha, Ashouak, Fairouz , Pour leur appui et leur encouragement.

---

### **Remerciements**

Je voudrais remercier Dieu de m'avoir donné la force de faire cet humble travail.

Je suis très heureux de montrer ma profonde gratitude à mon superviseur, Dr. Bouzouira nour-eddine, je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses suggestions et de ses conseils.

Je voudrais exprimer au Dr. Saadaoui Fatiha mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et Je la remercie de m'avoir guidé pour mener à bien ce travail de tout cœur.

Un grand merci au Pr. M. El Kourti Mohamed pour son assistance technique et ses connaissances Un univers de qualité, de gentillesse, de disponibilité et de patience.

Je tiens à m'exprimer tout mon respect à Mes parents et mes sœurs qui m'ont toujours encouragé.

**Liste des abréviations**

**DFT:** Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DensityFunctionalTheory)

**LDA:** Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation)

**GGA:** Approximation du Gradient Généralisée (Generalized Gradient Approximation)

**$E_F$ :** Niveau de Fermi (Fermi level) **DOS:** Densité d'états (Density of States)

**NM:** Non-magnétique (Non-magnetic)

**FM:** Ferromagnétique (Ferromagnetic)

**AFM :**antiferromagnétique (anti-Ferromagnetic)

**a:** Paramètre de maille (Latticeparameter)

**V:** Volume (Volume)

**Liste des tableaux**

**Tableau I.1.** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.....12

**Tableau IV.1:** Notrechoix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés Ru<sub>2</sub>MnZn. Rmt K max, RMT, Nombre d'électron Z, Configuration électronique.....51

**Tableau IV.2 ;** les positions des atomes sur les deux espaces group (225.216).....52

**Tableau IV.3.**  
structure, le Paramètre du réseau  $a_0$  (Å), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée  $B'$  .....57

**Tableau IV.4:** Moment magnétiques total et atomiques pour Ru<sub>2</sub>MnZn... 62

**Liste des figures**

**Figure.I.1.**Le nombre des matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....8

**Figure. I. 2.** La structure Heusler L21 (Full-Heusler)..... 11

**Figure. I. 3.** Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)..... 12

**Figure.I.4.** Représentation schématique de la densité d'états d'un métal, d'un semiconducteur et d'un demi-métal ..... 14

**Figure.I.5.** Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géantemagnétique..... 15

**Figure.I.6.** Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.....16

**Figure II.1 :** Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité..... 30

**Figure. III.1:** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....33

**Figure. III.2:** les fenêtres d'énergie multiple..... 45

**Figure III.3:** structure de code wien2k.....48

**figure[IV. 1] :**Structure des alliages Heusler Ru<sub>2</sub>MnZn 225 AFM.....52

**figure[IV. 2] :**Structure des alliages Heusler Ru<sub>2</sub>MnZn 225 FM.....53

**figure[IV. 3] ;**Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Ru<sub>2</sub>MnZn pour les deux espaces group. (225 et 216).....55

**figure [IV. 4] ;**Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Ru<sub>2</sub>MnZn on (FM.NM.AFM).....56

**Figure[IV. 5]. :** La densité d'états partielle de Ru<sub>2</sub>MnZn avec spin polarisé "up" (↑).....59

**FigureIV.6.**La densité d'états totale de Ru<sub>2</sub>MnZn avec spin polarisé "up" ( $\uparrow$ ) et "down" ( $\downarrow$ )..... 60

**FigureIV.7 :** La structure de bande de FeTiSb avec spin polarisé "up" ( $\uparrow$ ) dans l'approximation GGA.PBE.....61

**Figure.IV.8:** La structure de bande de Ru<sub>2</sub>MnZn avec spin polarisé "down" ( $\downarrow$ )dans l'approximation GGA.PBE..... 62

**Résumé**

Dans ce travail nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et a potentiel total (FP-LAPW), basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code de WIEN 2K, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient générale (GGA.PBE), pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage heusler  $Ru_2MnZn$ .

On a traité la stabilité structurale, on a déterminé le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée, ce qui nous a permis de signaler une nouvelle règle d'occupation de site dépendent du nombre d'électron de valence.

L'analyse de la densité d'état et le calcul de la structure de bande s'est fait pour les structures dans la phase antiferromagnétique la plus stable. On a aussi calculé le moment magnétique. Une cohérence a été montrée entre nos résultats d'autres études théoriques.

Mots clés : DFT , GGA.PBE , FP-LAPW , WIEN2K.

**Abstract**

In this work we have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane waves and total potential (FP-LAPW), based on the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2K code, by treating the exchange and correlation energy by the generalized gradient approximation (GGA-PBE), to determine the structural, electronic and magnetic properties of the Heusler alloy  $\text{Ru}_2\text{MnZn}$ .

We treated the structural stability, we determined the equilibrium parameter, the bulk modulus and its derivative, which allowed us to report a new site occupancy rule depending on the electronic number of valence.

The analysis of the density of state and the calculation of the band structure was done for the structures in the most stable antiferromagnetic phase. We also calculated the magnetic moment. Consistency was shown between our results of other theoretical studies.

Keywords: DFT, GGA-PBE, FP-LAPW, WIEN2

## ملخص

في هذا العمل أجرينا دراسة نظرية باستخدام الطريقة الخطية للموجات المستوية المعززة والجهود الكلي (FP-LAPW)، بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود WIEN2K، من خلال معالجة التبادل والارتباط بالطاقة بواسطة تقريب التدرج العام (GGA.PBE)، لتحديد الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للسبائك الوسيطة Ru<sub>2</sub>MnZn.

لقد عالجتنا الاستقرار الهيكلي، وحددنا معامل التوازن، ومعامل الانضغاطية ومشتقاته، مما سمح لنا بالإشارة إلى قاعدة جديدة لشغل الموقع اعتمادًا على عدد إلكترونات التكافؤ.

تم إجراء تحليل كثافة الحالة وحساب بنية النطاق للهيكل في الطور المغناطيسي المضاد الأكثر استقرارًا. قمنا أيضًا بحساب العزم المغناطيسي، وظهر التناسق بين نتائج الدراسات النظرية الأخرى التي أجريناها.

الكلمات الرئيسية: FP-LAPW .GGA .PBE .DFT

**Table des matières**

<b><u>Introduction générale.....</u></b>	<b><u>02</u></b>
<b><u>Chapitre I : les alliages heusler</u></b>	
I.1. Introduction.....	06
I.2. . Alliages Heusler.....	06
I.2.1. Alliages full heusler.....	08
I.2.2. Alliages half Heusler.....	09
I.2.3. . Alliages inverses Heusler.....	09
I.2.4. Alliages Heusler quaternaires.....	10
I.3. Structure cristallin.....	10
I.3.1. Structure cristallin des alliages full heusler.....	10
I.3.2. Structure cristallin des alliages half heusler.....	11
I.4. Les demi-métaux.....	13
I.5. Les applications.....	14
I.5.1. Magnétorésistance Géante (GMR).....	15
I.5.2. . Magnétorésistance Tunnel (TMR).....	16
<b><u>Chapitre II : Théorie fonctionnelle de la densité la DFT</u></b>	

II.1. Introductio.....	19
II .2. Equation de Schrödinge.....	19
II .3. L’approximation de Born Oppenheime.....	20
II.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	21
II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT.....	22
II .5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	23
II .5.1.1. Premier théorèm.....	23
II .5.1.2. Deuxième théorème.....	24
II .5.2. Les équations de Kohn et Sham.....	25
II .5.3. Approximation de la densité locale (LDA.....	26
II .5.4. Approximation du gradient généralisé (GGA ).....	27
II .5.5. L’approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ.....	28
II.6. Résolution des équations de Kohn et Sham.....	29
<b>Chapitre III : Méthode des ondes planes linéairement augmentées</b>	
III.1. Introduction.....	32
III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	32
III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)...	35
III.3.1. Principe de la méthode LAPW.....	35
III.4. Les rôles des énergies de linéarisation.....	36
III.5. Construction des fonctions radiales.....	37
III.5.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	37
III.5.2. Les fonctions radiales relativistes.....	39
III.6. Résolution de l’équation de Poisson.....	43

III.7.Amélioration de la méthode (FP-LAPW) .....	44
III.7.1. Les fenêtres d'énergie multiple:.....	45
III.7.2. Développement en orbital local:.....	<b>45</b>
III.8.Traitement des effets de spin-orbite.....	46
III .9. Le code de calcul Wienzk.....	46

#### **Chapitre IV: Résultats et discussions**

IV.1 Introduction.....	50
IV.2. Détails de calcul .....	50
IV.2.1La structure cristalline du composé Ru <sub>2</sub> MnZn .....	52
IV.2.2Optimisation des structures :.....	<b>53</b>
IV.3.Les propriétés électroniques .....	57
IV.3.1Les densités d'états.....	57
IV.3.2.Structure de bande .....	61
IV.4.Les propriétés magnétiques .....	62
Conclusion générale .....	64
Références.....	66

# *Introduction Générale*

---

### Introduction Générale

Parmi les technologies les plus importantes sur lesquelles les scientifiques travaillent et qui connaissent constamment un grand développement, les appareils électroniques et les appareils magnétique, en raison de la connaissance approfondie des propriétés physiques d'une substance les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le composent. En plus de l'attention portée aux propriétés structurales, mécaniques (élasticité, métallurgie physique), électroniques (diélectriques, semi-conducteurs, conducteurs), magnétiques et même thermodynamiques. Le plus important est l'amélioration des applications technologiques. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques.....etc. Les alliages Heusler ont été découverts par Friedrich Heusler au début du XXème siècle. Leur principale caractéristique était alors d'être un alliage ferromagnétique sans qu'aucun de leurs constituants ne le soit (le premier matériau était composé de Cu, Mn et Al ; le  $Cu_2MnAl$ ). Cet état magnétique est dû à un arrangement et une distribution particulière de certains atomes qui joue un rôle majeur sur leurs propriétés physiques.

Depuis la prédiction de la demi-métallicité de l'alliage Heusler, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux et surtout en spintronique. En passant de l'électronique basée sur le contrôle de courants de charges, électrons de charge négative et trous de charge positive, vers un nouveau concept appelé l'électronique de spin, ou spintronique, domaine émergent qui projette d'utiliser le spin des électrons comme un degré de liberté supplémentaire pour générer des fonctionnalités nouvelles et modernes. Plusieurs alliages Heusler ont été ensuite prédits par des calculs ab-initio. 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) appliquée dans le chiffrement Wien2k [1], élaborée par Hohenberg et Kohn dans les années soixante [2, 3], Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Dans le cadre de ce travail, l'étude se concentre sur les heusler  $Ru_2MnZn$ . L'ambition de cette étude est de contribuer au savoir théorique sur les alliages d'heusler.

En conséquence le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres dont une introduction générale et une conclusion ;

Pour contribuer à une compréhension des alliages heusler, nous avons choisi de présenter dans le premier chapitre sur les propriétés fondamentales des heusler et leur domaines d'application.

Le cadre théorique dans lequel a la présente étude a été conduite est étale dans le chapitre II.

Ce chapitre a pour but d'introduire les méthodes théoriques utilisées tout au long de ces travaux.

Nous commencerons par la description de l'approximation Born Oppenheimer, Hartree Fock.

Puis, afin de mettre en œuvre ces théories, nous accédons à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous enchaînerons dans le chapitre III sur la description et le développement de la méthode FP-LAPW. Celle-ci permet d'accéder à des informations sur la structure électronique des matériaux.

Le chapitre IV présente les premiers résultats obtenus sur les propriétés structurales électroniques et magnétiques de  $Ru_2MnZn$ . Nous déterminerons leur stabilité structurale dans les deux phases cubique et tétragonale puis

nous calculerons leurs structures électroniques et les propriétés magnétiques, notamment leur moment magnétique.

***Chapitre I:***  
***Les alliages Heusler***

### I.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. Dans ce chapitre, nous allons classer tous les types d'alliages Heusler apparus depuis 1903 (première découverte de Fritz Heusler) par leurs propriétés structurelles.

### I.2. Alliages Heusler

En 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un matériau ferromagnétique, sans avoir aucun élément ferromagnétique comme Fe, Co, Ni et Gd. Ainsi, ce composé connu comme alliage Heusler a été démontré pour former l'antiphase thermique limitée, qui peut être utilisé pour les matériaux à mémoire et réfrigération magnétique. Les alliages Heusler ont ensuite attiré plus d'attention de la communauté spintronique

depuis la première prédiction de la demi-métallicité sur un semi-Heusler  $\text{NiMnSb}$  par Groot et al en 1983. Les alliages Heusler sont donc connus pour être l'un des meilleurs ferromagnétiques demi-métalliques dans le but d'atteindre 100% de spin polarisation à température ambiante en raison de leur haute température de Curie et de grands moments magnétiques intrinsèques. Afin de mettre en œuvre les alliages Heusler en « spintronique », la demi-métallicité doit être maintenue sous sa forme de film mince. Cela nécessite de surmonter les défis majeurs tels que la formation de la phase entièrement ordonnée et le désordre atomique sur les surfaces [1]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux semi-conductrices ou

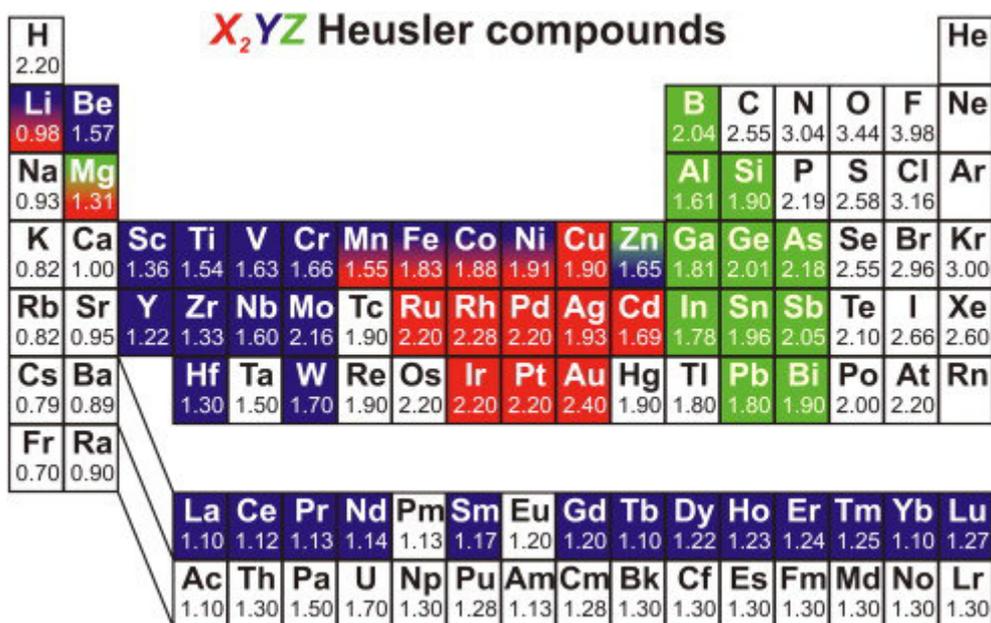
métalliques ternaires avec un mélange 1 : 1 : 1 (également connu sous nom "Semi Heusler") ou d'un mélange 2 : 1 : 1 stœchiométrie connu sous le nom du " Full-Heusler".

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [2]. Par exemple, les alliages de Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composés et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4eV en changeant leur composition chimique. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de  $TiNiSn$  [3]. Sur la base des calculs de leurs structures de bandes une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [4,5]. La grande classe de composés magnétiques  $X_2YZ$  montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnels, tels que magnéto-optiques [6], magnétocalorique [7] et les caractéristiques magnéto-structurelle [8]. L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler 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 ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure. Les composés Heusler demi métallique à base de  $Co_2$  ont un grand intérêt en raison de leurs températures Curie élevées [9] et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [10].

Les composés de Heusler ont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique est plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé Heusler ternaire a une formule générale  $X_2YZ$ , dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalinoterreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule,

tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité.

Les combinaisons possibles des éléments pouvant former ces matériaux peuvent être regroupées dans la figure 1.1. En effet, un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.



**Figurel-1:** les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique (alliages heusler)

### 1.2.1. Alliages full-Heusler :

Les alliages full Heusler ont une composition de type  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques

du groupe III, IV ou V du tableau périodique. En général, les alliages Heusler cristallisent dans la structure  $Cu_2MnAl$ , les atomes X occupent les sites  $(0,0,0)$  et  $(1/2,1/2,1/2)$ , l'atome Y occupe le site  $(1/4,1/4,1/4)$ , et l'atome de Z occupe le site  $(3/4,3/4, 3/4)$ , voir figure 1.6. Si le nombre atomique de l'atome Y est supérieure à celui de X appartenant à la même période, alors la structure inverse  $Hg_2CuTi$  est observée, les atomes X occupent le site  $(0, 0, 0)$  et  $(1/4,1/4,1/4)$ , l'atome Y occupe le site  $(1/2,1/2,1/2)$  et l'atome de Z occupe le site  $(0.75, 0.75, 0.75)$  [11].

### 1.2.2. Alliages half Heusler :

Les alliages de cette famille ont la formule générale XYZ de même composition, où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi-conducteur. Ils cristallisent dans une structure cubique ( $C1b$ ) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type  $ZnS$  par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (CFC), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z. Les positions occupées sont respectivement  $(0,0,0)$ ,  $(1/4,1/4,1/4)$  et  $(3/4,3/4,3/4)$  [11]

### 1.2.3. Alliages inverses Heusler

Les Full-Heusler inverses ont la formule  $X_2YZ$  où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite  $XA$  ou  $X\alpha$ , où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est  $Hg_2TiCu$  [12]. Plusieurs Heusler inverses ont été étudiés en utilisant des calculs

de structure électronique de premier-principe [13,14]. Dans tous les cas, la structure  $XA$  est énergétiquement préférée par rapport à la structure  $L2_1$  des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est XY-X-Z. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur  $Mn_2CoGa$  et  $Mn_2CoSn$  films ainsi que des échantillons  $Mn_3Ga$  dopés au Co [15, 16], mais des expériences sur  $Mn_2NiSb$  révèlent que l'arrangement réel des atomes sur

les différents sites peuvent être influencés par la méthode de préparation [17]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les 1000°K comme dans le cas de Cr<sub>2</sub>CoGa [18]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants demi-métalliques. L'apparence de la demi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement Slater-Pauling du moment total spin-magnétique.

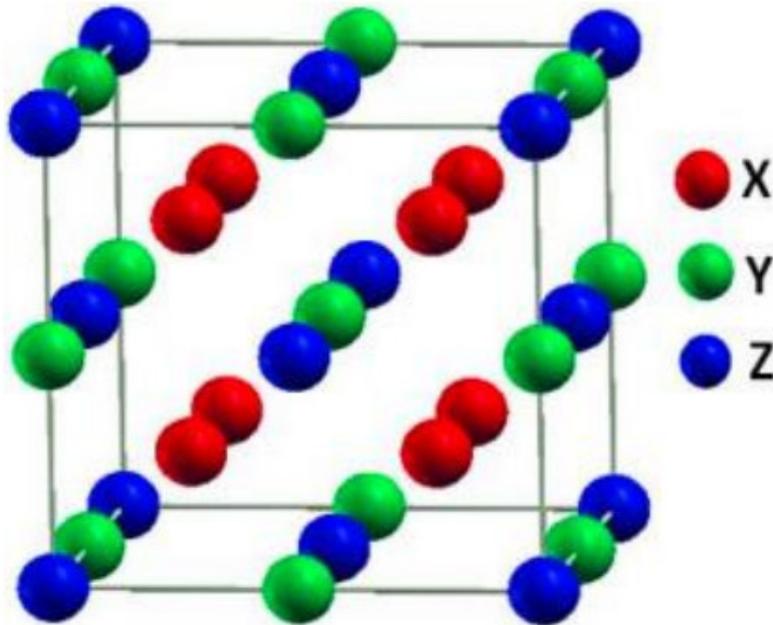
### 1.2.4. Alliages Heusler quaternaires :

Une autre famille de Heusler de type *LiMgPdSn*, également connue sous le nom de composés Heusler de type *LiMgPdSb* [19] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique (XX')YZ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centrée (CFC) est XY-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [20]

### 1.3. Structure cristalline :

#### 1.3.1. Structure cristalline des alliages full Heusler :

Selon le groupe d'espace Fm-3m (groupe d'espace N225) les alliages Heusler de type X<sub>2</sub>YZ se cristallisent avec Cu<sub>2</sub>MnAl noté souvent (L2<sub>1</sub>) comme prototype [21, 22, 23, 24], la position 8c (1/4, 1/4, 1/4) est occupée par les atomes X, quant aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure L2<sub>1</sub>, se constitue de quatre sous-réseaux CFC interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X.



**Figure. 1. 2.** La structure Heusler L21 (Full-Heusler)

Dans ce cas, la structure de type *NaCl* est formée à partir des element Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) qui occupent les sites octaédriques, quant à la structure *ZnS*, celle-ci est formée par les sites tétraédriques réservés aux atomes X. En déplaçant les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler de  $(1/4, 1/4, 1/4)$  par rapport à la cellule *Fm-3m*, la structure L21, illustrée dans la figure 1.2 peut être considérée comme une superstructure *CsCl*, parfois, il existe les exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité, on peut considérer que la combinaison de deux alliages binaire d'une structure *CsCl* forme un composé Heusler [25].

### 1.3.2. Structure cristallin des alliages halfheusler

La famille de ce type se compose selon une stœchiométrie de 1 :1 :1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique (groupe d'espace N° 216, *F-43m*) connue sous la structure *C1b*, cette dernière, est l'équivalent d'un sous réseau *ZnS* avec les positions 4a et 4c, dont les sites octaédrique 4b sont occupés [26]. L'interpénétration de trois sousréseaux cubiques à faces centrées (CFC), dont chacun est occupé par les

atomes X, Y, Z [26], ce cas de figure caractérise ce type de structure. Les positions de Wyckoff sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4)

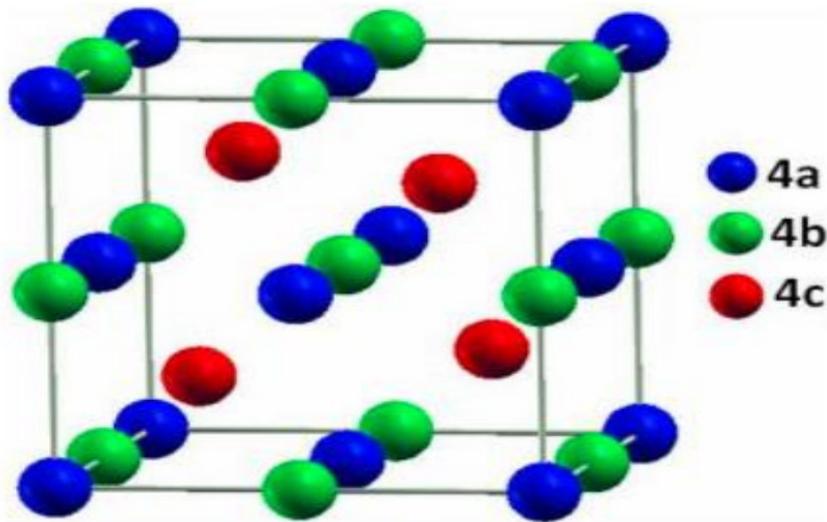


Fig. 1. 3. Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)

Trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (C1b) peuvent être associés, le Tableau présente ces différentes possibilités.

**Tableau I.1.** Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

Les atomes	X	Y	Z
1 arrangement	4a	4b	4c
2 arrangement	4b	4c	4a
3 arrangement	4c	4a	4b

Les arrangements atomiques cités précédemment, dépendent de deux facteurs, l'un est la différence de taille entre les atomes, alors que l'autre est de type des interactions interatomiques. Souvent, la structure C1b est détaillée par le prototype *MgAgAs*, mais la plupart des alliages demi-Heusler

n'ont pas de coïncidence avec ce prototype, la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, qui sont souvent cités dans la littérature par le prototype  $MgAgAs$  [27]

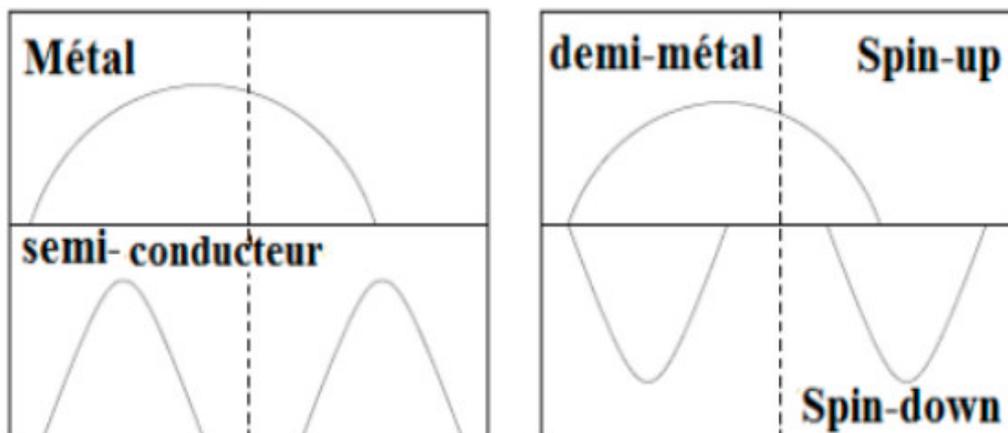
Il faut préciser que ce matériau  $MgAgAs$  cristallise en effet avec un ordre atomique autre que la plupart des autres composés demi-Heusler, le ce fait, une situation exceptionnelle se présente dans le prototype lui-même dont  $MgCuSb$  est l'exemple [27,28]

### 1.4. Les demi-métaux

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [29]. Les matériaux demi-métalliques sont métalliques pour une direction de spin (up ou down) et en même temps semi-conducteurs pour l'autre direction de spin, le matériau ferromagnétique conventionnel présente une densité d'états électroniques au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up :  $N(E_F) \uparrow$ ) et de spin minoritaires (down :  $N(E_F) \downarrow$ ). On peut alors définir la polarisation  $P$  en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression :

$$P = \frac{N \uparrow(E_F) - N \downarrow(E_F)}{N \uparrow(E_F) + N \downarrow(E_F)}$$

Les matériaux demi-métalliques ont une polarisation en spin de 100% et des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Le décalage des bandes se traduit par un plus grand nombre de moments magnétiques électroniques dans une direction et donc par une aimantation spontanée. Il en résulte aussi que les électrons de spin majoritaire et ceux de spin minoritaire conduisent le courant en parallèle avec des mobilités différentes, c'est la base générale des effets d'électronique de spin. Une représentation schématique de la densité d'états d'un demi-métal par rapport à un métal et un semi-conducteur est représentée sur la <sup>figure 1.4.</sup>



**Figure.1.4.** Représentation schématique de la densité d'états d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un demi-métal [30].

### 1.5. Les applications :

Les applications Tout d'abord commencer en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert [31] et de Peter Grunberg [32], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. Cet effet était observé dans une structure composée des multicouches ferromagnétiques et il est réellement le point de départ de la spintronique qui peut se décrire comme une électronique qui contrôle non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons, simultanément afin de traiter et sauvegarder les informations. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936 [33], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [34, 35]. Aujourd'hui la spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel Magneto Résistance) et

l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

### 1.5.1. Magnétorésistance Géante (GMR) :

Magnétorésistance Géante (GMR) La magnétorésistance est un phénomène qui a été découvert en 1857 par William Thomson elle correspond à la variation de la résistance électrique en présence d'un champ magnétique à la fin des années 1980, soit après 130 ans de recherches théoriques et applications relatives à la magnétorésistance, de tels appareils de mesure, détecteurs, et capteurs ont vu le jour après cette découverte L'effet GMR est un effet quantique qui est observé dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro [2]. Ces systèmes se composent d'un empilement de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche conductrice non-magnétique.

Les matériaux les plus couramment utilisés pour les électrodes ferromagnétiques sont le Fer, le Cobalt et leurs alliages, tandis que le cuivre et le chrome sont utilisés pour la couche nonmagnétique.



Fig. 1.5. Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.

L'effet GMR correspond à une différence de résistance électrique suivant l'orientation relative des aimantations dans les deux électrodes où la

résistance au passage des électrons d'une électrode à l'autre est plus élevée si les deux électrodes ont leur aimantation antiparallèle l'une par rapport à l'autre que si leur aimantation est parallèle.

### 1.5.2. Magnétorésistance Tunnel (TMR) :

La magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique et elle est similaire à la magnétorésistance géante. Les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [2], ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera et al sur des empilements  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ , que la TMR a connu un regain d'intérêt. La TMR a une structure semblable à celle des vannes de spin mais, à la différence que la couche séparatrice est une fine couche de matériau isolant appelée barrière tunnel (par exemple en alumine d'épaisseur 1,5nm) et donc il peut être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière et pour qu'il soit possible l'épaisseur de cette ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètre.



**Figure.I.6.** Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ (jonctions magnétiques tunnels) [36, 37, 38], permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. La magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel, sont les

premières manifestations de la spintronique. Cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le domaine de la microinformatique. Cela se reflète évidemment dans le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur moderne basées sur ce principe qui ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs ce qui augmente leurs capacités de manière immense pouvant atteindre le Téraoctet.

D'autres applications ont vu le jour. Ainsi la MRAM (Magnetic Random Access Memory) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes comme la rapidité, et la non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les MRAM permet de remplacer les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Et en contrairement aux mémoires DRAM, l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile consomme beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles car il n'a pas besoin d'un rafraîchissement constant des données grâce aux propriétés des alliages Heusler qui possèdent une température de Curie élevée ce qui les rend intéressants, du côté de leur stabilité thermique pour leurs applications dans des dispositifs, donc un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques, les ordinateurs portables par exemple.

***Chapitre II:***  
***La Théorie de la Fonctionnelle***  
***de la Densité***

### II.1 Introduction :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (DensityFunctionalThéory) est l'une des méthodes quantiques les plus déterminantes pour les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons en interaction autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

La théorie DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La DFT est aussi utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. En 1998, Walter Kohn (1923-) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour «son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité»[39].

### II .2 Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé de  $N$  électrons de coordonnées  $r_i$  et de masse  $m_e$  et charge  $e$  et  $N$  noyaux de coordonnées  $R_n$  et de nombre atomique  $Z_n$  de masse  $m_n$ , l'équation de Schrödinger s'écrit [40]

$$H \Psi = E \Psi \quad (II.1)$$

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

Où  $T_{net}T_e$  représentent l'énergie cinétique des noyaux et les électrons

$V_{n-n}$ ,  $V_{n-e}$  et  $V_{e-e}$  Représentent l'énergie potentiel : noyau-noyau ; électron-noyau ; électron

Avec :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 R_i}{M_n} \quad (11.3)$$

$$V_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{M_n} \quad (11.4)$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{(R_i - r_i)} \quad (11.5)$$

$$V_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (11.6)$$

$e$  : la charge de électron.

$m$  : la masse de électron.

$M$  : la masse de noyau.

$r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

$R_i, R_j$  : définissent les positions des noyaux (i) et (j) respectivement.

$Z_i$  : sont les nombre atomiques des noyaux (i) et (j) respectivement.

$$H = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (11.7)$$

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et ceci est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé. La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps .pour affranchir ces difficultés il faut envisager différentes niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

### 11.3 L'approximation de Born Oppenheimer :

Suivant l'approximation de Born et Oppenheimer [42], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne

prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies

$$H = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (11.8)$$

$$H_e = T_e + V_e - e + V_e - n \quad (11.9)$$

L'équation de Schrödinger et donc réécrite de façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (11.10)$$

Alors :

$$\left[ \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (11.11)$$

Avec  $\Psi_e$  et  $E_e$  l'état propre et l'énergie propre du système de N électrons. La fonction d'onde s'écrit de la forme suivante

$$(\{R_i, r_i\}) = X(R) \phi(r_i \cdot R_i) \quad (11.12)$$

Où  $x(R)$  est la fonction d'onde nucléaire et la fonction d'onde électronique correspond aux positions  $[R_j]$  des noyaux fixes, ou les positions  $R$  sont des paramètres fixés. Si on remplace les équations (1.11) et (1.12) dans l'équation (1.10), on obtient :

$$H_e \phi(\{r_i, R_i\}) = E_e \phi(\{r_i, R_i\}) \quad (11.13)$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux :

$$E = E_e + E_n \quad (11.14)$$

#### II.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock :

La complexité de résoudre l'équation (1.13) est due aux interactions électron-électron qui empêche la séparation de cette équation en n équations électroniques. L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de

Schrödinger proposée par Hartree[43] Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée[44].

$$\Psi = (\psi(r_1)\psi(r_2)\psi(r_3) \dots \psi(r_n)) \quad (II.15)$$

L'approximation Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes[2] :

→ La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée.

→ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde[40].

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [45] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.8) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde par un déterminant de Slater[2]

$$\Phi(r_1 r_2 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (II.16)$$

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétriques par rapport à l'échange. Où  $(1/\sqrt{N!})$  est un facteur de normalisation.  $\Phi$  Représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin-orbite.

### II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

L'équation de Schrödinger traitée précédemment et écrite en fonction de la fonction d'onde ne contient toutes les informations du système mais elle ne

peut pas être directement mesurée à cause de nombre élevé des interactions. Pour résoudre ce problème en passe de fonctionnelle de la fonction d'onde de la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelée la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux Hohenberg et Kohn.

### 1.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [47] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

#### 1.5.1.1 Premier théorème:

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique  $\rho(r)$  du système. Comme  $\rho(r)$  détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système. On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Étant donné que  $\rho(r)$  est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si  $N$  est le nombre d'électrons du système, on a que:

$$\int \rho(r) \cdot dr = N \quad (11.17)$$

Connaissant la densité électronique  $\rho$  d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale. Celle-ci peut s'écrire sous la forme:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(r) dr + V_{e-e}[\rho] \quad (11.18)$$

où  $E_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.  $E_{\text{HK}}[\rho]$  est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets inter électroniques elle est indépendante du potentiel externe, et elle est

donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de  $[\rho]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations

### II.5.1.2. Deuxième théorème :

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie  $E_v[\rho]$ . Pour une densité électronique d'essai  $(r)$ , telle que  $(r) \geq 0$  et  $\int \rho(r) \cdot dr = N$ , on a toujours  $E_v[\rho] < E_v[\rho]$ . La condition pour qu'une fonctionnelle telle que admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

La relation  $E_v = 0$  est donc vérifiée si :

$$\delta E_v = \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} d\rho dr = 0 \quad (II.19)$$

$$\delta E_v / \delta \rho = 0 \quad (II.20)$$

La résolution du problème consiste des lors à chercher à minimiser  $E_v$  avec la contrainte.

$\int \rho(r) \cdot dr = N$  On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange. Soit :

La contrainte devient  $G[\rho] = 0$ , et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire  $A[\rho]$  telle que :

$$A[\rho] = E_v[\rho] - \mu G[\rho] \quad (II.21)$$

Où c'est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0 \quad (II.22)$$

soit;

$$\delta \{E_v[\rho] - \mu[\int \rho(r) dr - N]\} = 0 \quad (II.23)$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de  $A[\rho]$  ;

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \quad (11.24)$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de  $\delta A[\rho]$ , il vient :

$$\delta A[\rho] = \int \left[ \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \quad (11.25)$$

$$\int \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr \quad (11.26)$$

et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle  $\frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho}$ . d'après l'équation 1.19 il vient :

$$\frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho} \quad (11.27)$$

En remplaçant cette dernière équation de l'expression (1.26). on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho} \quad (11.28)$$

où la quantité  $\mu$  est appelée « potentiel chimique » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle FHK, et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

### 1.5.2 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [48] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $E_V[\rho]$  pour le système interactif (dû à l'introduction du terme de l'échange et de la corrélation) peut être définie par l'expression suivante ;

$$E_V[\rho] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (11.29)$$

Où est l'énergie cinétique du système sans interaction, désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{XC}$  le terme qui coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{ext}[(r)]$  inclut l'interaction des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $Exc[\rho]$ . L'équation de Kohn-Sham s'écrit :

$$H_{KS}Q_i = E_i Q_i \quad (11.30)$$

$$H_{KS} = T_0 + \left[ \frac{V_{-H} + V_{-XC} + V_{ext}}{V_{eff}} \right] \quad (11.31)$$

$$\rho(r) = 2 \sum_i \frac{f_i}{Q_i} \quad (11.32)$$

Le facteur 2 précédant la sommation sur les états  $i$  rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le terme  $f_i$  correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ( $0 \leq f_i \leq 1$ ). Le terme d'échange-corrélation est donné par la dérivée de la fonctionnelle.

$$V_{xc} = \frac{dE_{xc}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (11.33)$$

### 11.5.3 Approximation de la densité locale (LDA) :

La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur dépendant a priori de plusieurs paramètres (densité électronique, énergie cinétique...). Cette dépendance est complexe et auparavant, seule la fonctionnelle du système du gaz uniforme d'électrons était bien connue. Par conséquent, les premières fonctionnelles d'échange corrélation utilisées étaient celles de ce gaz d'électrons qui approchaient localement la fonctionnelle du système réel. Ainsi, dans le cadre de cette approximation, nous pouvons écrire ;

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] dV^3 \quad (11.34)$$

Où  $\epsilon_{xc}^{LDA}$  est l'énergie d'échange corrélation par électron pour un gaz homogène. L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation,

LDA) consiste à choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de la densité

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_{xc}^{gaz}[\rho(r)] \quad (11.35)$$

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit ;

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta[\rho(r)]\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} = \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{d\epsilon_{xc}^{LDA}}{d\rho} \quad (11.36)$$

La première méthode de la fonctionnelle densité qui décrit avec succès un système réel, fut introduite par Dirac et Slater [49] L'idée fut de remplacer le terme d'échange Hartree-Fock par la fonctionnelle d'échange locale définie par :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right) \rho(r)^{3/4} \quad (11.37)$$

Enfin, Ceperley et Adler [50], et plus récemment Ortiz et Ballone [51], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique.

#### II.5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

On utilise pour la LDA le modèle du gaz d'électron uniforme. Cependant, de manière générale la densité n'est pas uniforme, et on peut introduire une prise en compte de ces variations en utilisant les méthodes dites GGA (pour Generalized Gradient Approximation, approximation du gradient généralisé). On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. L'énergie ne dépend plus alors de la seule densité mais aussi de la variation de celle-ci.

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) E_{xc}[\rho, \nabla\rho] dr \quad (11.38)$$

Ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques. Les plus utilisées sont celles proposées par Perdew (P86) [52], Becke (B88) [53], Perdew et Wang (PW86 et PW91) [54,55] et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sous sa forme initiale [56] ainsi que sous sa forme modifiée [60]. La fonctionnelle d'échange-corrélation reste la seule

approximation liée à la DFT, même si sa qualité s'améliore constamment avec par exemple l'apparition de fonctionnelles non locales [58]. La partie échange est calculée sur la même base que pour la LDA, mais en ajoutant un facteur d'amélioration  $f(\zeta)$  dépendant du gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] f(\zeta) dr \quad (11.39)$$

$$\text{Avec ; } f(\zeta) = \frac{|\nabla\rho|^2}{[2(3\pi)^2]^{1/2} n^{5/2}} \quad (11.40)$$

Les GGA semi-empiriques obtiennent de très bons résultats pour les systèmes particuliers comme les petites molécules, mais échouent dans ce cas-là à reproduire le comportement des électrons délocalisés d'un gaz d'électron homogène (comme par exemple dans un métal). La deuxième méthode est moins spécialisée mais plus robuste est la GGAPBE [59,56] que nous utiliserons dans nos calculs. Nous avons vu qu'il était possible de réduire le problème de plusieurs électrons interagissant à un problème à une particule dans un potentiel effectif. Cependant, malgré cette simplification, l'étude des propriétés d'un cristal, même nanoscopique, serait impossible si l'on devait simuler le comportement indépendant du millier ou plus d'atomes qui le composent. On peut surmonter ce problème en effectuant les calculs sur un système périodique, qui serait donc virtuellement infini. On utilise pour cela notamment le théorème de Bloch [57].

### II .5.5 L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

il a été constaté que les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur l'énergie gap comparée à celle expérimentale. Cette sous-estimation peut aller jusqu'à 50%. Dans le but d'avoir des résultats proches de ceux trouvés expérimentalement. Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée initialement par Becke et Johnson [54], modifié mBJ ou aussi potentiel TB : Tran-Blaha, Cette nouvelle a été récemment publiée par Tran et Blaha [55] Il s'agit du potentiel mBJ « modifié Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) Elle a été implémentée de manière cohérente

ou self consistent dans le code ab initio Wien2K [49]. Cette nouvelle version du potentiel d'échange est basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale et de l'orbitale (FP-LAPW+ LO) pour résoudre les équations Kohn-Sham pour les systèmes périodiques. Le potentiel BJ modifié (*mBJ*) proposé par Tran et Blaha se présente sous la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mbl}(r) = cCU_{x,\sigma}^{mbl}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12\sqrt{c}}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (II.41)$$

Où :

$C$  ; est un nombre fractionnaire réel

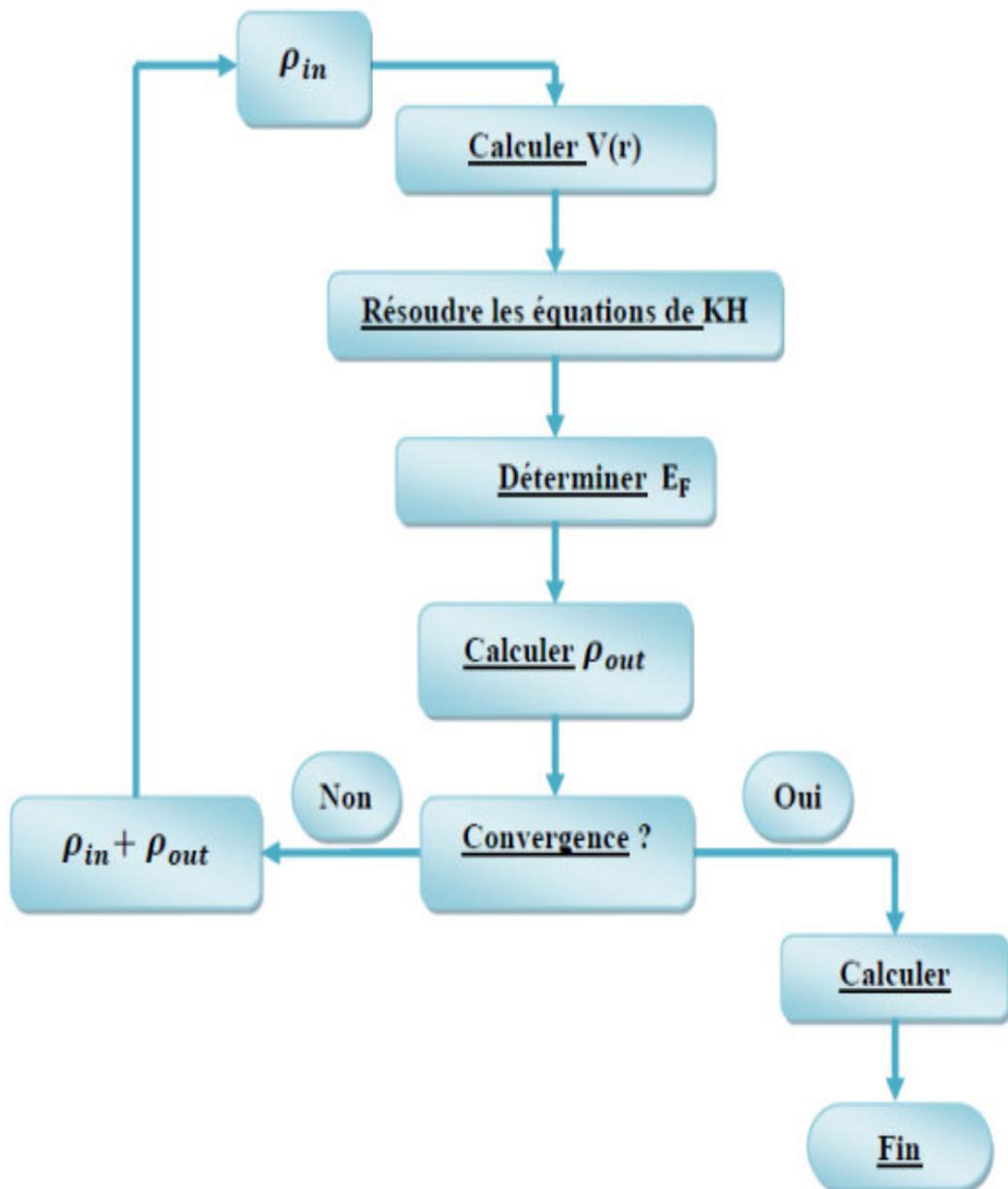
$U_{x,\sigma}^{mbl}(r)$  est l'énergie potentielle d'échange de Becke et Roussel (BR),

$(r)$  la densité électronique,  $t(r)$  la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha)

## II.6 Résolution des équations de Kohn et Sham :

Pour résoudre l'équation de Kohn- Sham nous devons définir le potentiel de Hartree  $V_H$  et le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{XC}$  donc il faut déterminer la densité électronique qui est elle-même dépend de la fonction d'onde [46]. Ce problème est résolu en utilisant l'algorithme suivante ;

1. Définir une densité électronique initiale d'essai  $\rho(r)$  .
2. résoudre l'équation de kohn-sham en utilisant la densité d'essai  $\rho(r)$  pour trouver la fonction d'onde d'une seule particule  $\phi_i(r)$  .
3. calculer la densité électronique  $\rho_{KS}(r)$  en utilisant la fonction d'onde définie dans l'étape précédente.
4. comparer la densité électronique  $\rho_{KS}(r)$  avec la densité d'essai  $\rho(r)$  si elles sont égales donc la densité  $\rho_{KS}(r)$  est la densité électronique de l'état fondamentale dans ce cas on peut calculer l'énergie totale, sinon on recommence par l'étape 2 donc ce processus est une méthode répétitive auto-cohérente qui permet de résoudre les équations de Kohn- Sham [46]



**Figure II.1:** Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité

***Chapitre III:***  
***La méthode des ondes planes***  
***augmentées linéarisées***  
***(FP-LAPW)***

### III.1. Introduction:

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [59], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW

### III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

En 1937, Slater [60] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. Pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger nous considérons un cristal représenté par un réseau de sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques. Dans cette sphère le potentiel cristallin est remplacé sa moyenne sphérique périodique  $V(r)$  (approximation muffin-tin). Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égale à sa valeur moyenne  $V_0$  (zéro muffin – tin

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & r \leq r_0 \\ 0 & r \geq r_0 \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Avec  $r=|r|$

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure (III.1)).

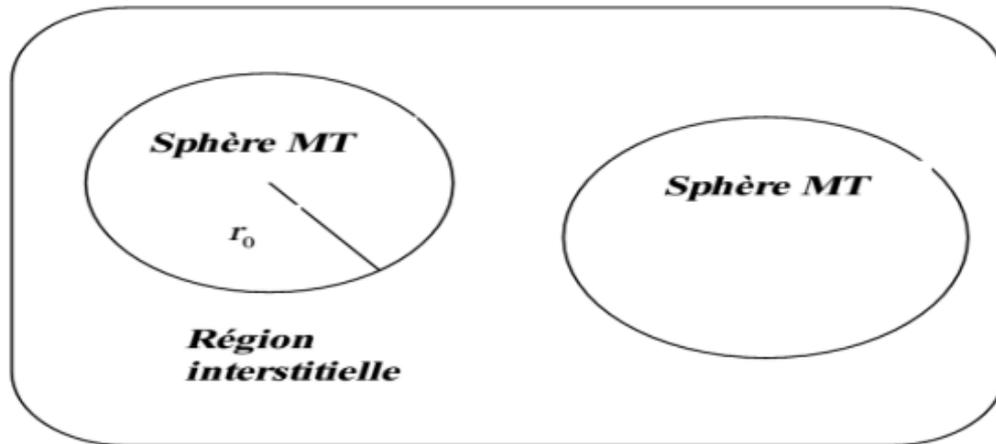


Fig. (III.1) : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0(I) \\ \sum_{Lm} A_{Lm} U_{Lm}(r) Y_{Lm}(r) & r < r_0(MT) \end{cases} \quad (III.2)$$

où :

$r_0$ : Représente le rayon de la sphère muffin-tin.

$\Omega$ : est le volume de la cellule élémentaire.

$G$ : est le vecteur du réseau réciproque .

$C_G$  est  $A_{Lm}$  les coefficients du développement en harmonique sphériques

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques.

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

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L(L+1)}{r^2} + V(r) - E_L \right\} U_L(r) = 0 \quad (III.3)$$

Où ;

$E_L$ : paramètre d'énergie.

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

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [61]. Comme le montre l'équation suivante ;

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (III.4)$$

$U_1$  et  $U_2$ : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

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

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction  $E(r)$  à la surface de la sphère MT, les  $A_{Lm}$  coefficients doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [62], nous trouvons que :

$$A_{Lm} = \frac{4\pi i^L}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_L(V_L)} \sum_G C_G J_L((K + G)r_0) Y_{Lm}^*(K + G) \quad (III.5)$$

$J_L$ ; La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r_0$  est son rayon, Ainsi les  $A_{Lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie  $E_L$  sont des coefficients variationales dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie  $E_L$ . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_L$  est égale à la bande d'énergie indiquée par G. ceci signifiait que les bandes d'énergie ne

peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction qui apparaît dans l'équation (III.4) est dépendante de, et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [63], ainsi que celui de Koelling [64]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi(r)$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_L(r)$  de leurs dérivées  $U_L'(r)$  par rapport à l'énergie.

### III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

#### III.3.1. Principe de la méthode LAPW:

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_L(r)Y_{Lm}(r)$  et leurs dérivées  $U_L'(r)Y_{Lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{L(L+1)}{r^2} + V(r) - E_L \right\} rU_L = rU_L'(r) \quad (III.6)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0(L) \\ \sum_{Lm} [A_{Lm} U_L(r) + B_{Lm} U_L'(r)] Y_{Lm}(r) & r < r_0(L) \end{cases} \quad (III.7)$$

Où:

$A_{Lm}$ : sont des coefficients correspondant à la fonction.

$B_{Lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_L$  [62] comme suit :

$$U_L(E, r) = U_L(E_L, r) + (E - E_L)U_L'(E_L, r) + O((E - E_L)^2) \quad (III.8)$$

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

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre  $(E - E_L)^2$ ,  $(E - E_L)^4$  respectivement. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet respectivement. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_L$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_L$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_L'$  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.

#### III.4. Les rôles des énergies de linéarisation $E_L$ ;

Les fonctions  $U_L$  et  $U_L'$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. 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 semicœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_L$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_L$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers 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.

### III.5. Construction des fonctions radiales:

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_L(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie
- Les coefficients  $A_{Lm}$  et  $B_{Lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire  $L_{max}$  et pour la représentation du cut-off  $G_{max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_s$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que  $R_s G_{max} = L_{max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour compris entre 7 et 9.

On note aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales : les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

#### III.5.1 Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_L(r)$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe  $E_L$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{L(L+1)}{r^2} + V(r) - E_L \right\} rU_L(r) = 0 \quad (\text{III.9})$$

Où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie  $eE_L$  donne l'équation différentielle suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{L(L+1)}{r^2} + V(r) - E_L \right\} rU_L(r) = rU_L(r) \quad (\text{III.10})$$

Où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie  $eE_L$  donne l'équation différentielle suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{L(L+1)}{r^2} + V(r) - E_L \right\} rU_L(r) = rU_L(r) \quad (\text{III.10})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT

$$\int_0^{r_0} [rU_L(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III.11})$$

$U_L$  est une solution homogène de l'équation inhomogène(III.11) de la forme:

$$hU_L'' - EU_L = U_L \quad (\text{III.12})$$

En utilisant la condition de normalisation Equation (III.11),il apparait immédiatement que la fonction  $U_L(r)$  et sa dérivée  $U_L'(r)$  sont orthogonales :

$$\int_0^{r_0} r^2 U_L(r) U_L'(r) dr = 0 \quad (\text{III.13})$$

La fonction  $U_L(r)$  est normalisée :

$$N_L = \int_0^{r_0} [rU_L(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III.14})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$r_0^2 [U_L'(R_S)U_L(R_S) - U_L(R_S)U_L'(R_S)] = 1 \quad (\text{III.15})$$

Avec

$$U_L' = \frac{\partial U_L(E, r)}{\partial r}$$

$$U_L'' = \frac{\partial U_L(E, r)}{\partial E}$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_L(r)$  et  $U_L'(r)$  Avec cette normalisation on peut développer  $U_L(r)$  sous forme

$$U_L(E + \delta) = U_L(E) + \delta U_L'(E) + \dots \|U_L'\| \|E_L - E\| \leq 1 \quad (\text{III.16})$$

Avec ce choix, la norme de  $U_L'(r) \|U_L(r)\|$  indique l'ordre de la grandeur de l'énergie  $E_L$  En particulier, selon Anderson [7] les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables quand :

$$\|U_L\| \|E_L - E\| \leq 1$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

1-On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.

2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).

3-On réduit la taille de la sphère, donc, on réduit la norme de la dérivée.

Les deux premières options sont les plus utilisées  $U_L'(r)$ .

### III.5.2. Les fonctions radiales relativistes:

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste. Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II-9) et (II-10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [66] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (Roskey [67], Wood et Boring [68] Tekeda [69], Macdonald et al [70]). L'Hamiltonien de Dirac pour une seule particule est donné par:

$$H_D = c\alpha\rho + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (III.17)$$

où  $c$  ; est la vitesse de la lumière  $\rho$  est l'impulsion,  $V(r)$  est la partie sphérique du potentiel,  $m$  est la masse de l'électron et les deux matrices  $\alpha$  et  $\beta$  sont données par

$$\alpha \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \beta \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (III.18)$$

Si  $\Psi$  sont les vecteurs propres de  $H_D$ , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions

$$\Psi = \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (III.19)$$

$\phi$  est appelé la grande composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la petite. L'équation de Schrödinger conduit à :

$$C(\sigma\rho)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (III.20)$$

$$C(\sigma\rho)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2) \quad (III.21)$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma\rho)\left(\frac{\varepsilon-v}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma\rho)\phi + v\phi = \varepsilon\phi \quad (III.22)$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon-v}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon-v}{2mc^2} \quad (III.23)$$

Avec

$$\rho V = V\rho - i\hbar\nabla V \quad (III.24)$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma\rho) = (\sigma\nabla\rho) + i\sigma[\nabla, \rho] \quad (III.25)$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\phi$

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon-v}{2mc^2}\right)\frac{\rho^2}{2m} - v\right] - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, \rho]\phi) = \varepsilon\phi \quad (III.26)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation devient :

$$\left[\frac{\rho^2}{2m} + V - \frac{\rho^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{8m^3c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(L.S)\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (III.27)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, les deux derniers proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme,  $\Psi$  n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\Psi_{ku} = \begin{bmatrix} g_k & \chi_{ku} \\ if_k\sigma r & \chi_{ku} \end{bmatrix} \quad (III.28)$$

et les fonctions  $f_k$  et  $g_k$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{K-1}{r}\right) f_k \quad (III.29)$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g_k = -\frac{k+1}{r} g_k + 2Mc f_k \quad (III.30)$$

Où

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (III.31)$$

K: le nombre quantique relativiste.

$\chi_{ku}$ : représente les deux composantes spin-orbite.

m et c, la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (II.29) et (II.30) donne :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{-1}{2M}\right) \left[ g_k'' + \frac{2}{r} g_k' - \frac{L(L+1)}{r^2} g_k \right] - V \cdot g_k' / 4M^4 C^2 + V_{gk} \frac{k+1}{r} V \cdot g_k' / 4M^4 C^2 \\ & = E g_k \end{aligned} \quad (III.32)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k (k=l ou k=-(l+1)) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par Koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al [71]. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g_k \quad (III.33)$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (II.30):

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mc^2}(K + 1)g_k \quad (III.34)$$

A partir de l'équation (II.34), on négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g_k$  par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi_L' = -\frac{2}{r} \phi_l + \left[ \frac{L(L+1)}{2Mc^2} + \frac{1}{c}(V - E) \right] g_l \quad (III.35)$$

Dans la quelle on a remplacé l'indice k par l. Les équations (II.33) et (II.34) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (II.28) devient :

$$\Psi_{K\mu} \cong \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -i \left( -\phi_l + \frac{g_l \chi_{k\mu}}{2Mc r} \right) \sigma_r \chi_{ku} \end{bmatrix} \quad (III.36)$$

et l'équation (II.35) écrite avec les nombres quantiques  $l, m$ :

$$\Psi_{lm} = \begin{bmatrix} i \\ \frac{1}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot l \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (III.37)$$

où  $\chi_s$  est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas). Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III.34) (III.35) Louks [72] définit les fonctions suivantes :

$$p_L = V g_L \quad (III.38)$$

$$Q_L = V C \phi_L$$

Qui donne:

$$p'_L = 2M Q_L + \frac{1}{r} p_L \quad (III.39)$$

$$Q'_L = -\frac{1}{r} Q_L + \left[ \frac{L(L+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_L \quad (III.40)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivantes :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} [L(L+1) + 1 - (2Z/C)^2]^{1/2} - 1 \quad (III.41)$$

Le terme de spin-orbite  $\left( \frac{V}{4M^2 C^2} \right) (K+1)P$  est alors ajouté à l'équation (II.39). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$P'_L = 2(M \cdot Q_L + M Q'_L) + \frac{1}{r} P_L \quad (III.42)$$

$$Q'_L = -\frac{1}{r} Q_L \left[ \frac{L(L+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P'_L \left[ \frac{L(L+1)}{2M^2 r^2} \right] P'_L \quad (III.43)$$

Les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_L, Q_L$  et  $\phi_L$ . Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice

(pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité  $U_L^2$  est remplacée dans l'équation (III.11) de normalisation par le terme  $g^2 f^2$ .

### III.6. Résolution de l'équation de Poisson:

Dans l'équation de Kohn et Sham. le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire). À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien. On a:

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi p(r) \quad (III.44)$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [73] et Weinert [74] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

1-la densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur

2-Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur. La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$P[\vec{r}] = (G)e^{iG.V} \quad (III.45)$$

Et les ondes planes  $e^{iG.V}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $J_L$

$$\int_0^R r^{l+2} J_L(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{L+3} J_L(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{L,0} & G = 0 \end{cases} \quad (III.46)$$

$$e^{iG.V} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (III.47)$$

Où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  son rayon.

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) k_v(r) \quad (III.48)$$

Ou;  $V_{PW}$ :Le potentiel interstitiel.

Soit

$$k_v(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (III.49)$$

Donc

$$V_{PW} = \sum_{lm} C_{lm} T_{lm}(r) \quad (III.50)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^r dr' r'^{l+2} p_v(r') + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} p_v(r') - \frac{r^2}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} p_v(r') \} \quad (III.51)$$

ou  $p_v(r')$ : sont les parties radiales de la densité de charge.

### III.7.Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation .

Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [75,76] et les éléments des métaux de transition [77-78]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

### III.7.1. Les fenêtres d'énergie multiple:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (III.2). Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions et sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de va

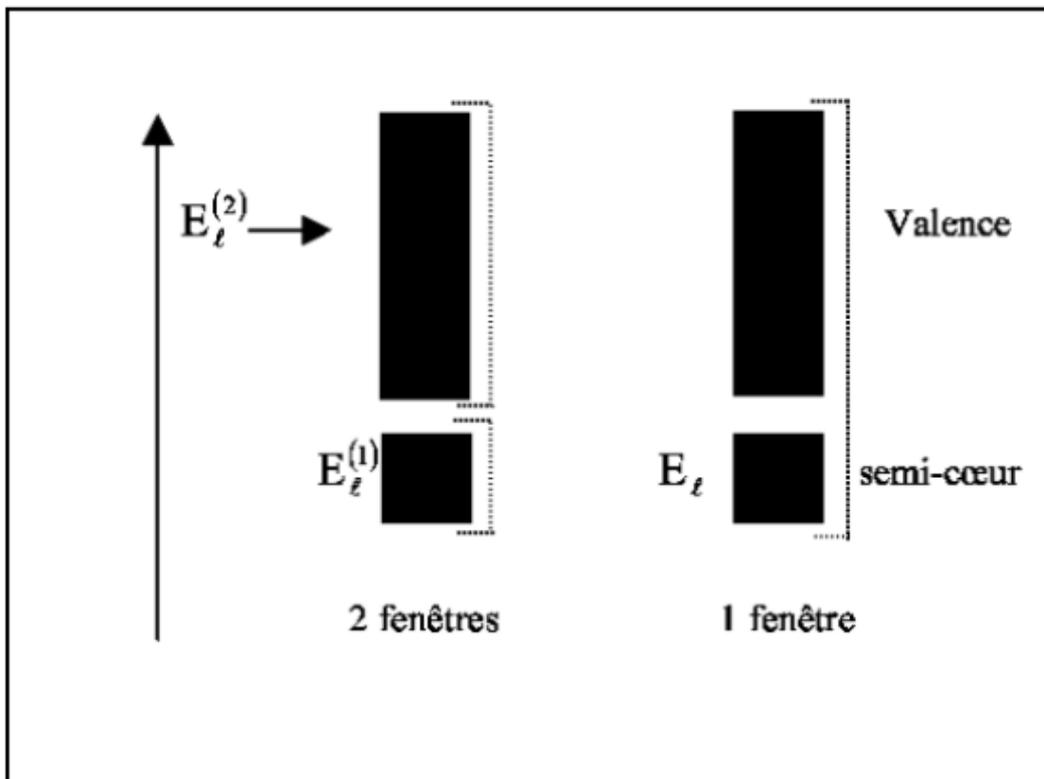


Figure. (III.2): les fenêtres d'énergie multiple

### III.7.2. Développement en orbital local:

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda[79], Perta [80], smrka [81], Shaughnessy82] et Singh [83] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante ;

$$\phi_{lm}=[A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U'_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U'_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (III.52)$$

ou  $C_{lm}$ : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients

### III.8.Traitement des effets de spin-orbite:

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques. Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\langle \varphi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = \sum_{lm} A_{lm}^*(G) A_{lm}(G) \langle U_G^\sigma | H^{so} | U_{G'}^{\sigma'} \rangle \quad (III.53)$$

$$+ B_{lm}^*(G) A_{lm}(G)$$

$$+ A_{lm}^*(G) B_{lm}(G)$$

$$+ B_{lm}^*(G) B_{lm}(G)$$

Avec

$$\langle \varphi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma u (\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \cdot LY_{lm} \chi_{g'}') \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2MC} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dv}{dr} \quad (III.54)$$

Ou  $P_l$  est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$  et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

### III .9. Le code de calcul Wienzk :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le codeWienzk [68]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul autocohérent sont :

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW<sub>0</sub>** : Génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW<sub>1</sub>** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW<sub>2</sub>** : Calcul les densités de valence.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

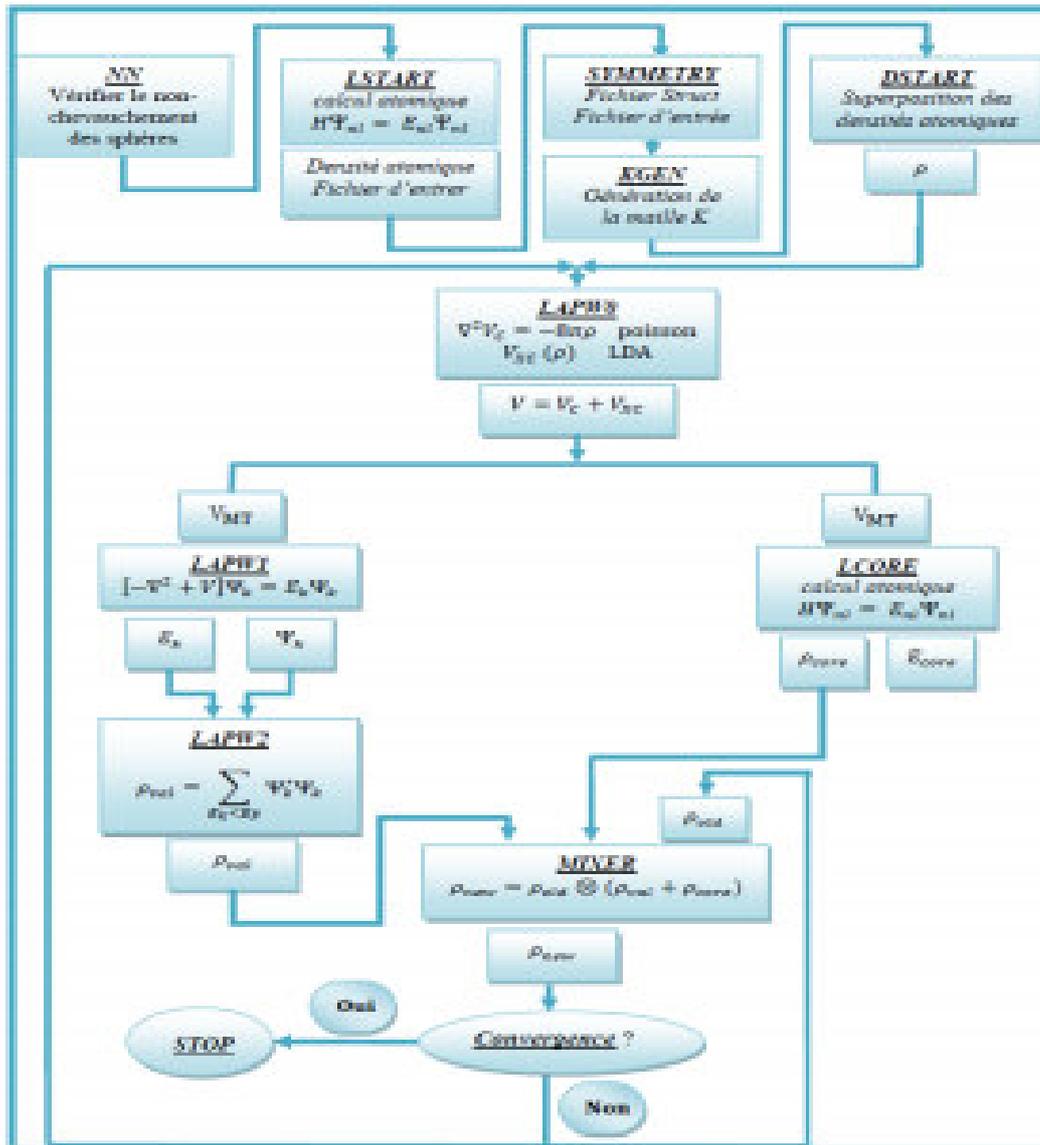


Figure III.3: structure de code wienzk

***Chapitre IV:***  
***Résultats et discussions***

### IV.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétique des alliages heusler de type  $Ru_2MnZn$ . A l'égard des développements récents dans la physique de la matière condensée beaucoup d'efforts ont été déployés afin d'obtenir de bon résultats pour une meilleur compréhension du comportement des matériaux. Pour cela la simulation joue un rôle très important dans les études des propriétés des matériaux. L'intérêt est de minimiser les dépenses des expériences coûteuse dangereuse ou même inaccessibles au laboratoire et elle permet aussi de modéliser les phénomènes difficiles ou impossible à réaliser expérimentalement. [84] notre travail est basé sur des calculs ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétique.

### IV.2. Détails de calcul :

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide de code de calcul de structure Electronique et magnétique ab-initio WIEN2K [85]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel totale (FP-LAPW). Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisé GGA.PBE, paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [86].

Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions:

- (1) - les sphères (Muffin-tin sphères) de rayon  $R_{mt}$ .
- (2) - la région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques multipliées par la fonction radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cut off (rayon de coupure  $L_{max}=10$ ) et en série de Fourier dans la région interstitielle.

La première étape consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

Les valeurs de  $Rmt$  [Rayon du Sphère de muffin-tin, données en unité atomiques ( $u.a$ )]. Que nous avons utilisées représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères:

(1)- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).

(2)- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

$K max$  : Le vecteur d'onde maximum dans le réseau réciproque (vecteur d'onde pour les ondes planes).

$Gmax$  : est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges. Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale  $E_{tot}$  des composés  $Ru_2MnZn$  en fonction des paramètres  $Rmt$  et  $K max$  et en fonction du nombre de point  $K$  dans la zone réduite de Brillouin (irréductible).

Le calcul à été effectué d'une façon auto-cohérent, en utilisant l'approximation GGA.PBE pour le potentiel d'échange-corrélation [87]

le nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin opté dans le calcul est de 1000 k-points.

$Ru_2MnZn$	$Rmt$ $K max$	$Rmt$	Nombre d'électron $Z$	Configuration électronique
Ru	8	2.30	44	$[kr]4d^75s^1$
Mn	8	2.30	25	$[Ar]3d^54s^2$
Zn	8	2.30	30	$[Ar]3d^{10}4s^2$

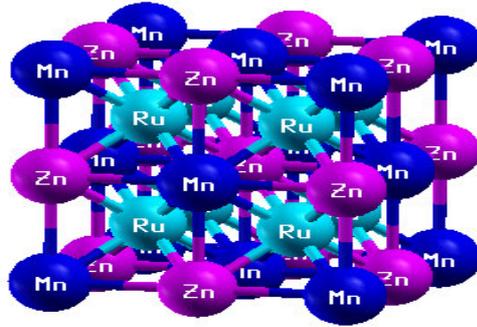
**Tableau IV.1:** Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés  $Ru_2MnZn$ .  $Rmt$   $K max$ ,  $RMT$ , Nombre d'électron  $Z$ , Configuration électronique.

Dans cette structure la maille primitive contient 4 atomes occupant les positions suivantes ;

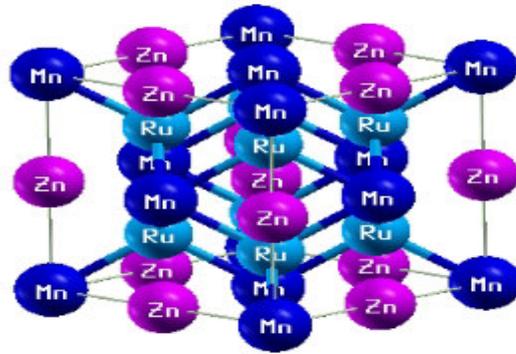
<b>Ru<sub>2</sub>MnZn</b>	<b>216</b>	<b>225</b>
<b>Ru</b>	(0.0.0) (0.25,0.25,0.25)	(0.25,0.25,0.25)
<b>Mn</b>	(0.5,0.5,0.5)	(0.0.0)
<b>Zn</b>	(0.75,0.75,0.75)	(0.5,0.5,0.5)

**Tableau IV.2** ; les positions des atomes sur les deux espaces groupes (225.216)

IV.2.1 La structure cristalline du composé  $\text{Ru}_2\text{MnZn}$  :



**figure**[IV. 1] :Structure de l' alliage Heusler  $\text{Ru}_2\text{MnZn}$  225 AFM.



**figure[IV. 2]** :Structure de l' alliage Heusler  $Ru_2MnZn$  225 FM.

#### IV.2.2 Optimisations des structures :

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$ , nous avons consisté à déterminer  $a_0$ , pour cela, on calcule l'énergie totale  $E_{tot}$  (eV) pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis on ajuste les points  $E_{tot}$ (eV) calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan's donnée par :

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

Où ;

$E_0$  ; représente l'énergie correspondante au volume  $V_0$

$B$ ; Le module de compressibilité qui est déterminé par la courbure de la courbe de l'équation (.1.) selon l'équation.(2.).

$B'$ ; La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression qui est déterminée par l'équation (.3.).

$V_0$ ; est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre du réseau  $a_0$  à l'état fondamental.

$$B = B_0 = \left( V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0}$$

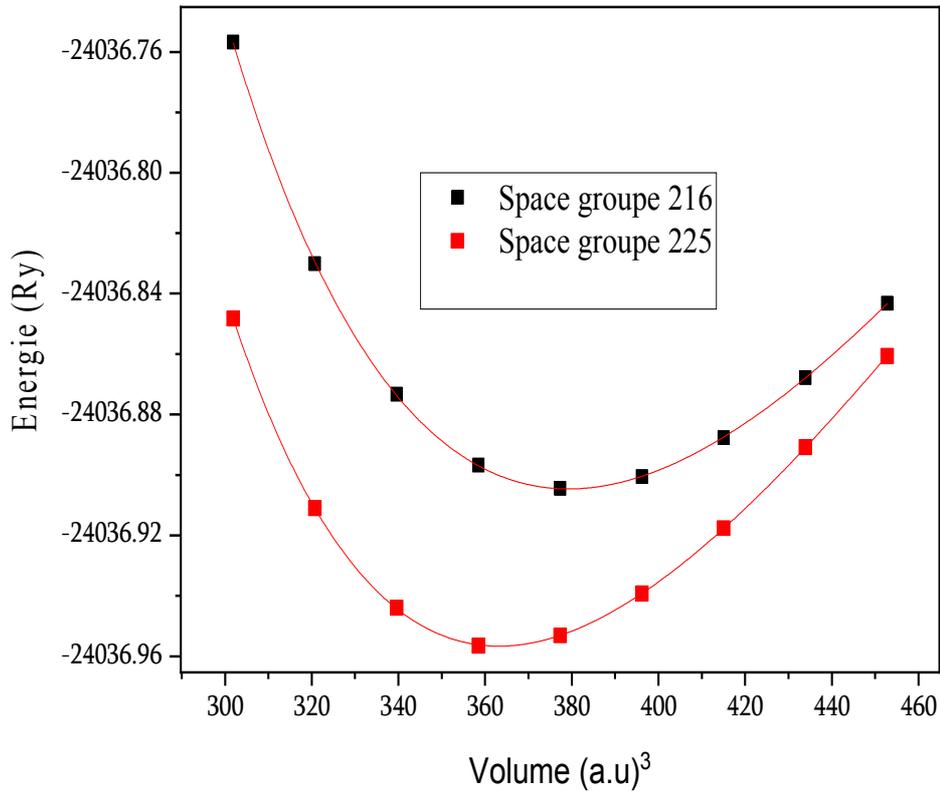
$$B' = \frac{\partial B}{\partial P}$$

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre I ce alliage avec la formule  $X_2YZ$  ou  $X$  et  $Y$  des métaux de transitions, et  $Z$  est un élément appartenant aux colonnes (III.IV.V) du tableau périodique peuvent se cristalliser dans deux configurations cubiques.

Lorsque l'élément  $X$  est moins électropositif que  $Y$ , l'alliage cristallise dans la configuration bien connue de group d'espace  $225$ .

Lorsque l'élément  $X$  est plus électropositif que  $Y$ , l'alliage cristallise dans la configuration bien connue de group d'espace  $216$ .

Les deux espaces groups sont représentées sur le figure [IV. 2]



**figure[IV.3]**;Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Ru<sub>2</sub>MnZn pour les deux espaces groupes. (225 et 216)

L'espace groupe la plus stable est donnée par le minimum de courbe  $E=f(V)$  il donne la variation de l'énergie en fonction du volume pour Ru<sub>2</sub>MnZn dont

l'espace group 225 est la plus stable.

La structure la plus stables est due aux minimum de la courbe  $E=f(V)$  il donne la variation de l'énergie en fonction du volume pour Ru<sub>2</sub>MnZn pour les trois structures NM,FM,AFM qui sont représentées sur le figure [IV. 3]

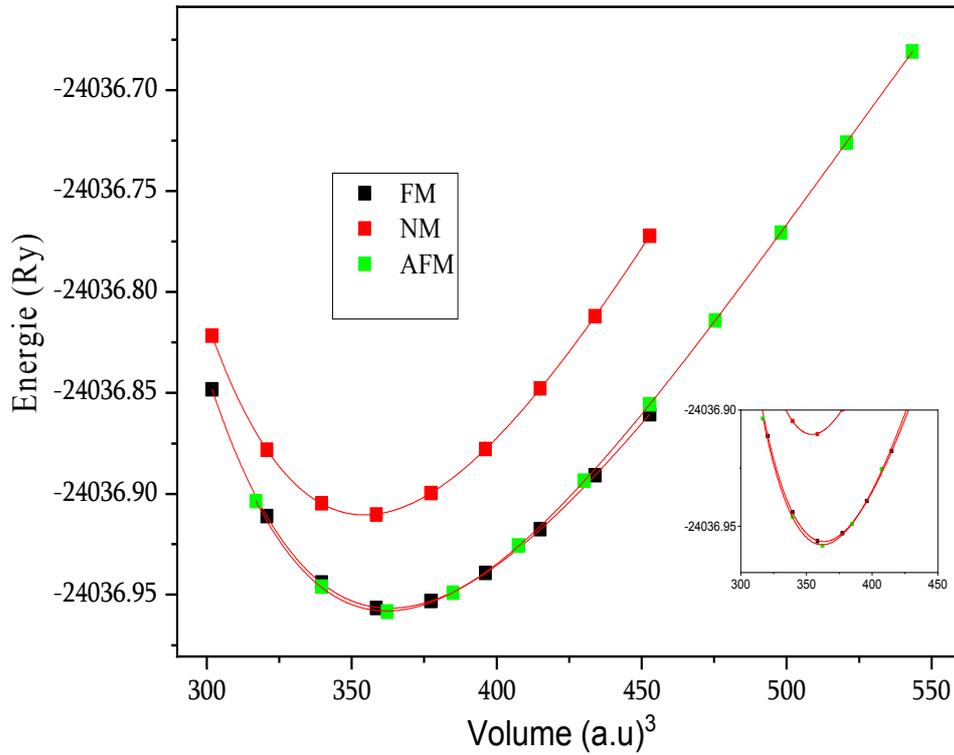


figure [IV.4];Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Ru<sub>2</sub>MnZn en phases (FM.NM.AFM)

Alors ;

La structure la plus stable est : la phaseAFM.

Les valeurs des propriétés structurales à l'équilibre tel que les paramètres des réseaux. le module de compressibilité et sa dérivée pour les deux espaces groupes dans les trois configurations non magnétique et ferromagnétique et antiferromagnétique sont résumées dans le **tableaux** [IV. 3]

Alliage	Structure	$a_0$	$B$	$B'$
Ru <sub>2</sub> MnZn	NM	5.9878	215.5218	5.3025
Ru <sub>2</sub> MnZn	FM	5.9874	208.1862	5.4126
Ru <sub>2</sub> MnZn	AFM	5.9875	213.4186	5.3569

**Tableau IV.3** le Paramètre du réseau  $a_0$  (Å), module de compressibilité

$B$  (GPa), et sa dérivée  $B'$

### IV.3. Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent la structure de bandes caractérisée par la valeur d'énergie du gap, la densité d'états (DOS) pour spécifier la contribution de chaque atome et enfin la densité de charge qui indique la nature des liaisons cristallines.

#### IV.3.1 Les densités d'états

nous avons procédé au calcul des densités d'états totales pour comprendre d'une façon générale la structure électronique d'un composé en détail en tenant compte de la polarisation en spin (les spin up et down) celle-ci nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre orbitales et atomes.

La densité d'état totale (DOS) et partielle (PDOS) a été calculée et tracée en utilisant l'approche GGA.PBE pour le composé Ru<sub>2</sub>MnZn.

La polarisation de spin d'un composé heusler au niveau de fermi ( $E_F$ ) peut être définie comme suit :

$$P(E_F) = \frac{P \uparrow (E_F) - P \downarrow (E_F)}{P \uparrow (E_F) + P \downarrow (E_F)}$$

Ou  $P \uparrow (E_F)$  et  $P \downarrow (E_F)$  sont la densité d'états résolues en spin au niveau de fermi ( $E_F$ ) pour le spin majoritaire et minoritaire respectivement.

Pour une polarisation de spin 100%, il faut que soit  $P \uparrow (E_F)$  ou  $P \downarrow (E_F)$  soit égale à zéro. Dans cette condition, le matériau contient des électrons entièrement polarisés capables générer un courant polarisé. dans notre cas, ce matériau est une métallique pour les porteurs minoritaires (spin down) avec  $P \downarrow (E_F)$  égale à zéro .ce qui confirme la polarisation totale en spin de ce composé.

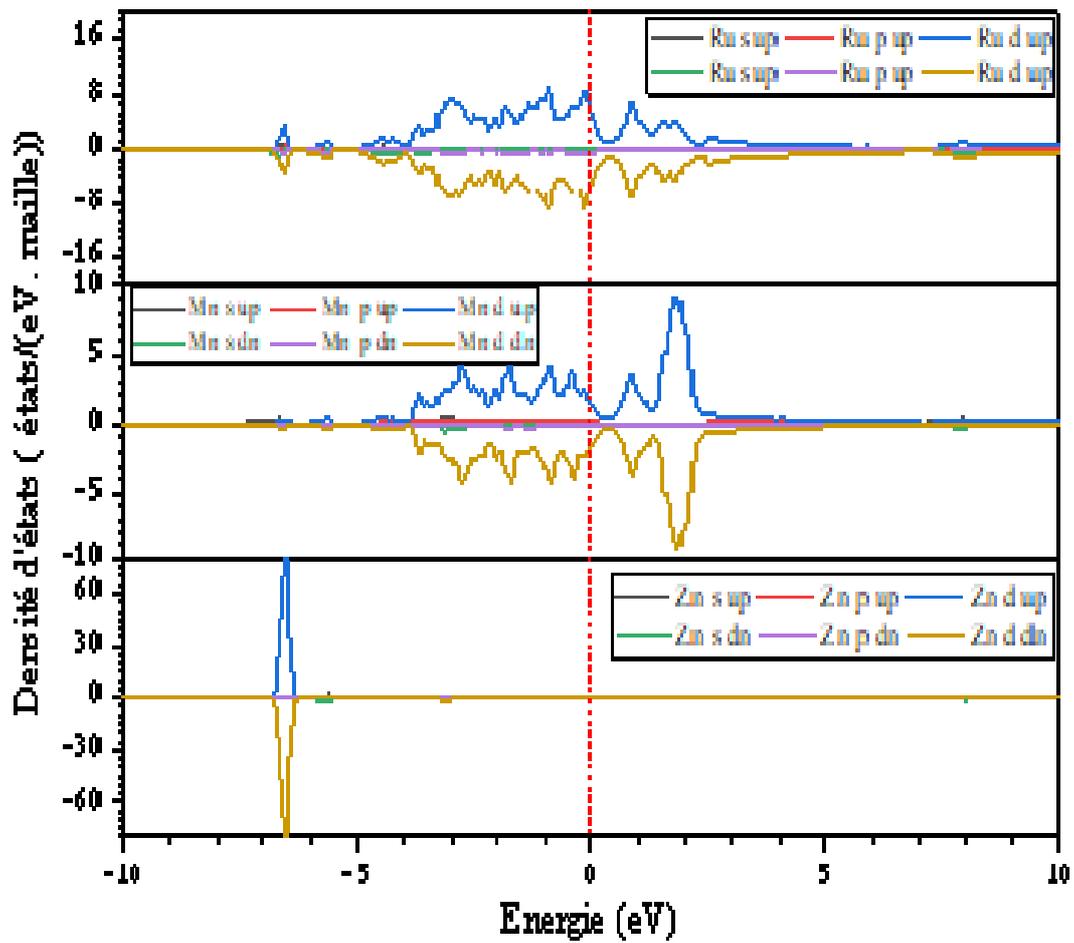
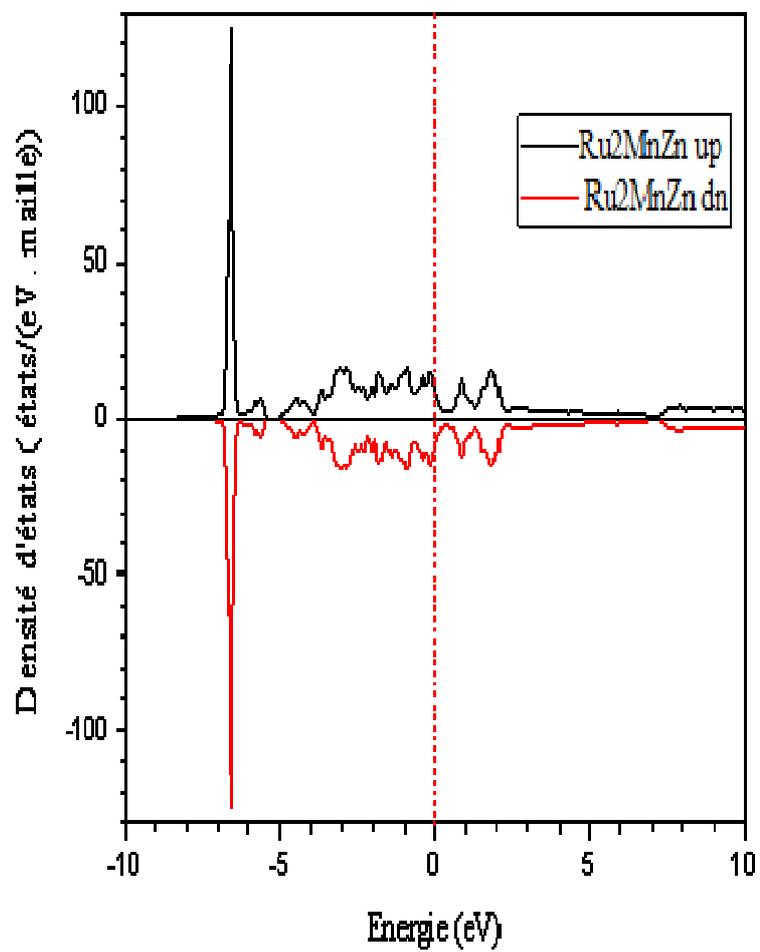


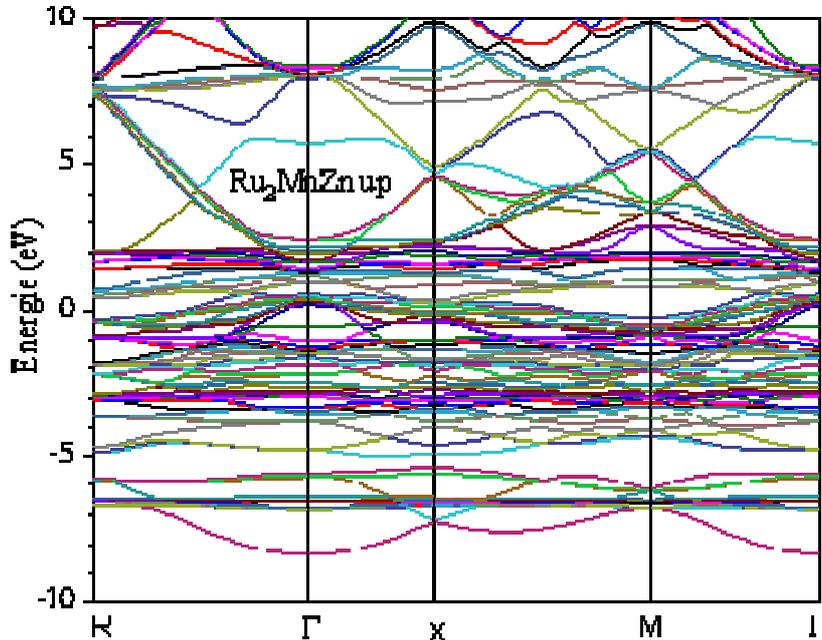
Figure IV.5. : La densité d'états partielle de Ru<sub>2</sub>MnZn avec spin polarisé "up" (↑)



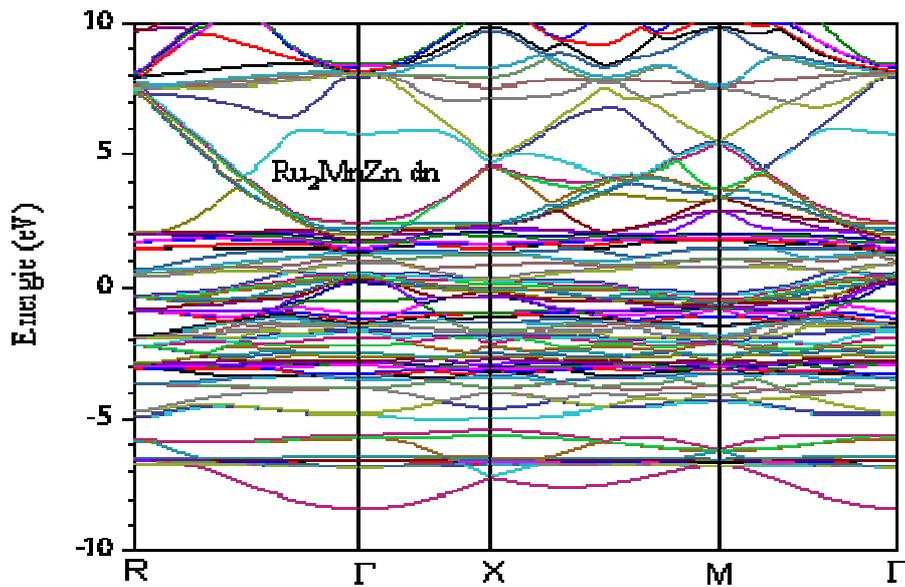
**Figure IV.6.** La densité d'états totale de Ru<sub>2</sub>MnZn avec spin polarisé "up" (↑) et "down" (↓).

### IV.3.2. Structure de bande

La plupart des différentes propriétés des matériaux sont liées directement aux propriétés électroniques. L'étude des propriétés électroniques d'un matériau est une étape importante, elle permet de bien comprendre sa nature et préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) ainsi que la nature des liaisons entre les atomes qui constituent le solide. Cette étude peut nous fournir des informations sur les différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. La bande d'énergie est une représentation des valeurs d'énergie pour un électron en fonction de vecteur d'onde  $k$  dans l'espace réciproque. Le gap d'énergie est défini comme la différence entre le maximum de la bande de valence en un point précisé et le minimum de la bande de conduction au même point ou un autre. En utilisant les paramètres d'équilibre obtenus précédemment, les structures de bandes électroniques  $Ru_2MnZn$  sont calculées à des différents points de symétrie en utilisant l'approximation GGA.PBE



**Figure IV.7** : La structure de bande de  **$Ru_2MnZn$**  avec spin polarisé "up" ( $\uparrow$ ) dans l'approximation GGA.PBE



**Figure.IV.8:** La structure de bande de Ru<sub>2</sub>MnZn avec spin polarisé "down" (↓) dans l'approximation GGA.PBE

#### IV.4. Les propriétés magnétiques :

Après la détermination de la stabilité magnétique, nous avons effectué un calcul avec spin polarisé ferromagnétique à l'équilibre statique qui permis d'obtenir les valeurs des moment magnétique total et partiels que nous avons reporté sur le Tableau

Alliage	M(Ru)	M(Ru)	M(Mn)	M(Zn)	M(tot)
<b>Ru<sub>2</sub>MnZn</b>	0.00001	0.00001	2.54109	0.00776	0.00776

**Tableau[IV. 4] :** Moment magnétiques total et atomiques pour Ru<sub>2</sub>MnZn.

# *Conclusion générale*

## Conclusion

L'objectif de ce travail était de présenter une étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'une classe d'alliages appelés les alliages Heusler. Cela en se basant sur la théorie de la fonctionnelle en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW).

Nous avons porté notre attention sur l'étude d'une classe bien précise de la famille des alliages Heusler de type  $X_2YZ$ . Une étude par la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques a été présentée.

En premier lieu nous avons déterminé les propriétés structurales afin de pouvoir prédire les autres propriétés de cet alliage. Un calcul systématique a été effectué afin d'obtenir le paramètre de réseaux, le module de compressibilité et leur dérivée première pour l'alliage.

Les résultats montrent que l'espace groupe la plus stable est le groupe 225 après la structure super celle AFM.

Les calculs des propriétés électroniques sont présentés dans les densités d'état et Structures des bandes, nous indiquant que nos composites présentent des comportements métalliques au niveau de Fermi lors des calculs de spin-orbite, en utilisant (GGA .PBE), en revanche,  $Ru_2MnZn$  présente un comportement métallique.

Dans les canaux de spin down (porteurs minoritaires) les structures de bande traversent le niveau de Fermi dans une très petite mesure, un comportement qui se rapproche d'un matériau métallique.

Les propriétés magnétiques sont estimées en raison de calcul des moments magnétiques locaux de chaque atome ainsi que le moment magnétique total. Le moment magnétique total calculé est un entier, avec une valeur de  $0\mu_B$ .

Finalement notre étude est une plateforme théorique pour les expérimentateurs pour réaliser ce matériau et l'utilisé dans le domaine Le la spintronique.

## Référence

- [1] C. Felser, A. Hirohata, Heusler Alloys Properties, Growth, Applications, Springer, New York, 2016.
- [2] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew Chem Int Ed* 46 (2007) 668.
- [3] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl Phys Lett* 86 (2005) 082105.
- [4] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, *Nat. Mat* 9 (2010) 541.
- [5] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, *Nat Mat* 9 (2010) 546.
- [6] P. G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, *Appl Phys Lett* 42 (1983) 202.
- [7] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, *Nat Mat* 4 (2005) 450.
- [8] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, *Nature* 439 (2006) 957.
- [9] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 032503.
- [10] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, *Phys Rev B* 81 (2010) 140402.
- [11] C. Felser, G.H. Fecher, *spintronics*, springer (2013)
- [12] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [13] K. Zdogan, Ü. I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, L34 (2009)
- [14] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 2945 (2011)
- [15] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. Wojcik, *Phys. Rev. B* 83, 174448 (2011)

- 
- [16] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 99, 222510 (2012)
- [17] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl. Phys. 42, 095001 (2009)
- [18] I. Galanakis, E. Saüsöoglu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011)
- [19] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009)
- [20] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)
- [21] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [22] F. Heusler, Verh DPG 5 (1903) 219.
- [23] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
- [24] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
- [25] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv: vol 1 (2011) 3855
- [26] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein – group III condensedmatter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.
- [27] P. Villars, L.D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; vol 1-3 (1991) 3258.
- [28] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391.
- [29] R. A. de Groot and F. M. Mueller, Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, (1983).
- [30] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B, voll. 66, no. 17, (2002).
- [31] M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, PhysRevLett 61 (1988) 2472.
- [32] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, PhysRevLett 57 (1986) 2442.

- [33] N. F. Mott, *Prac Roy. Soc. A*153 (1936)699.
- [34] A. Fert et I. A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1190, *J. physique* 32 (1978), C1 46, *J. phys. F.*6(1976)849.
- [35] B. Loegel, F. Gautier, *J. phys. Chem. Sol.*32(1971) 2723.
- [36] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J ApplPhys* 42 (2003) L419.
- [37] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, *ApplPhysLett* 85 (2004) 79.
- [38] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, *ApplPhysLett* 94 (2009) 142504.
- [39] M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical methods*, Cambridge University Press, (2004).
- [40] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [41] M. Born and J.R. Oppenheimer. *Ann.Phys*, 87 :457, 1927
- [42] P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs*. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975)
- [43] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [44] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [45] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930).
- D.S.SHOLL,J.A.STECKEL,*Density Functional Theory:A Practical Introduction* .Wiley(2009).
- [46] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136 :864, 1964.
- [47] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev*, 140 :B1133, 1965.
- [48] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev*, 140 :B1133, 1965.
- [49] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).

- [50]. D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [51]. G. Ortiz et P. Ballone. Phys. Rev. B, 50(3), (1994).
- [52]. J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822 (1986), *ibid*, 34, 7406 (1986) .
- [35]. A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)
- [54]. J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986), 40, 3399 (1989).
- [55]. J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992) .
- [56]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [57]. P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [58]. J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82, 2544 (1999), 82, 5179 (1999).
- [59] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [60] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [61] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [62] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semi conductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN: Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [63] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [64] M.Z. Huang, W. Y. Ching, J. Phys. Chem Solids. 46. 977 (1985).
- [65] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993)
- [66] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [67] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [68] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B 18, 2701 (1978).

- [69] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [70] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [71] D.D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [72] T. L. Loucks, «The augmented Plane Wave Method» Benjamin, New York (1967).
- [73] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [74] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [75] W. Kohn, Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [76] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [77] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [78] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [79] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [80] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [81] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [82] G.R. Evans, M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [83] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [84] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, , ISBN :3-9501031-1-2, 2001
- [85] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K
- [86] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996)
- [87] G.Vaitheeswaran, V.Kanchana, M.Rajagopalan .J , phys. Chem. So 64 ,15-26 (2003).

