

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en Physique

Spécialité : PHYSIQUE
Option : Physique des matériaux

Par
Aissaoui Noura

Intitulé

**Etude des Propriétés Structurales, Electroniques et Magnétiques
de l'Alliage Half-Heusler LiCaC**

Soutenu le 24/05/2018 devant le jury composé de :

Président	M. Zemouli Mostafa.	MCA (U. Saida)
Rapporteur	M. Abada Ahmed.	MCB (U. Saida)
Examineur	Mme. Khelfaoui Friha.	MAA (U. Saida)
Examineur	Melle. Saadaoui Fatiha.	Docteur (U. Saida)

Année Universitaire : 2017 – 2018

Remerciements

Je remercie mon dieu qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

A notre promoteur monsieur Abada Ahmed qui m'ai encadré pour réaliser ce projet. je lui reconnaisse son entière disponibilité, ses précieux conseils et son aide durant toute la période de travail.

Mes plus sincères remerciement aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de jurer ce travaille, Ma profonde gratitude à monsieur Zemouli Mostafa, Mme Khelfaoui Friha et Mme Fatiha Saadaoui, d'avoire bien voulu faire partie de ce jury.

Je remercie Monsieur Marbouh Norredine pour ses conseils et aides scientifiques.

Je remercie tous mes collègues et tous mes amies qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :
A mon meilleur exemple ma mère
Yamina.
A l'âme de mon père Mohammed
(Allah yarhmah).
A mes frères.
A mes sœurs.
A mes amies.
A toute ma famille
Et à tous ceux qui ont donné une
contribution ceux de réalisation de ce
mémoire.

Noura

Tableau des Matière

Sommaire

Introduction générale	02
Références	04
Chapitre I : L'intérêt des demi-métaux	05
I.1 Introduction.....	06
I.2 Electronique de spin (spintronique).....	07
I.3 Magnétorésistance.....	08
I.3.1. Magnétorésistance géante (GMR).....	08
I.3.2. Magnétorésistance à jonction tunnel (TMR).....	09
I.4 Demi-métallicité des alliages Heusler.....	11
I.4.1 Introduction.....	11
I.4.2. Définition d'un matériau Demi-métallique.....	13
I.4.3. Les composées Heusler.....	14
I.4.4. Le Magnétisme et les alliages de Heusler.....	15
I.4.5. Le ferromagnétisme Demi métallique.....	16
Référence	18
Chapitre II : Aperçue sur le cadre théorique (DFT)	20
II.1 Introduction.....	21
II.2 Approche ab-initio.....	21
II.2.1. Equation de Schrödinger d'un cristal.....	21

Tableau des Matière

II.2.2.Approximation de Born-Oppenheimer.....	22
II.2.3.Approximation de Hatree.....	23
II.2.4.Approximation de Hartree-Fock.....	25
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	26
II.3.1.Théorie de Hohenberg-Kohn.....	26
II.3.2.Equation de Kohn-Sham.....	28
II.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	30
II.3.4. Approximation de la densité locale (LDA).....	31
II.3.5. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	34
II.4 Résolution des équations de Kohen-Sham.....	34
Références.....	37
Chapitre III : Ondes planes augmentées linéarisées.....	39
III.1 Introduction.....	40
III.2 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	40
III.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	41
III.2.2. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW).....	44
III.3 Rôles des énergies de linéarisation.....	45
III.4 développement en orbitales locales.....	46
III.4.1. Méthode LAPW+LO.....	46
III.4.2. Méthode APW+LO.....	47

Tableau des Matière

III.5 Concept de la méthode FP-LAPW.....	49
III.6 Le code Wien2K.....	50
III.6.1. Description générale du Code Wien2K.....	50
III.6.2. Algorithme du WIEN2K.....	51
Références.....	53
Chapitre IV : Résultats et discussions.....	55
IV.1 Introduction.....	56
IV.2 Les détails de calcul.....	58
IV.3 Propriétés structurales.....	59
IV.4 Propriétés électroniques.....	62
IV.4.1. Structures de bandes.....	62
IV.4.2. Densité d'états électroniques.....	65
IV.5 Propriétés magnétiques.....	69
IV.6 Effet de distorsion.....	70
Références.....	73
Conclusion générale.....	75

Table des figures

Figure I-1 Concept d'applications des composants spintronique.

Figure I-2 Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre

Figure I-3 Schémas des b quantique électron tunneling à travers une barrière de l'oxyde, (b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant

Figure I-4 Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semiconducteur.

Figure I-5 schéma d'un matériau semi-métallique ferromagnétique.

Figure I-6 (a) composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X₂YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Figure I-7 Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarized), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique demi-métallique, et (e) un corps demi-métallique ferrimagnétique.

Figure II-1 Interdépendance des équations de Kohn-Sham

Figure II-2 Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

Figure III-1 Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

Figure III-2 Organigramme des programmes du code Wien2K

Figure IV-1 Les alliages full-Heusler X₂YZ ont la structure L₂₁ formée de quatre réseaux cfc interpénétrés. Les alliages Half-Heusler XYZ ont la structure Cl_b qui est similaire à la structure L₂₁, sauf qu'un des deux éléments X est manquant.

Figure IV-2 Energie total calculée en trois phase (α , β et γ) en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM).

Figure IV-3 Energie totale calculée pour LiCaC en fonction du volume pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique(FM).

Figure IV-4 Structure de bandes calculée au paramètre d'équilibre du LiCaC pour des spins minoritaires.

Figure IV-5 Structure de bandes calculée au paramètre d'équilibre du LiCaC des spins majoritaires.

Figure IV-6 Densités d'états totales pour le composé LiCaC.

Figure IV-7 Densités d'états partiels de l'atome Li.

Figure IV-8 Densités d'états partiels de l'atome Ca.

Figure IV-9 Densités d'états partiels de l'atome C.

Figure IV-10 Moment magnétique total en fonction de paramètre de maille.

Figure IV-11 Moments magnétiques partiels en fonction de paramètre de maille.

Liste des tableaux

Tableau IV-1 Représente les trois faces à (cfc) ou trois phases α, β et γ .

Tableau IV-2 Les valeurs des paramètres de maille a (\AA) pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM), la différence d'énergie entre les deux ΔE (eV), le volume V_0 . Le module de compression B (GPa) et sa dérivée B' dans l'état ferromagnétique et l'énergie de cohésion E_{coh} (eV).

Tableau IV-3 Les valeurs calculées des gaps G_{Maj} et G_{HM} en (eV).

Tableau IV-4 les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiels.

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction Générale

Introduction Générale

L'électronique classique repose sur une des propriétés de l'électron, la charge électrique. Cependant, cette électronique se heurte à des problèmes de miniaturisation, puisqu'il existe une limite physique qu'il n'est pas possible de franchir sans repenser le concept de cette électronique.

Ces dernières années, les chercheurs se sont orientés vers une nouvelle discipline appelée l'électronique du spin ou spintronique dont en plus de la charge des électrons, leur spin est aussi pris en considération pour agir sur la mobilité des électrons et ouvrir un champ d'application sur la miniaturisation des systèmes de stockage et la détection de l'information.

La spintronique a eu un grand succès en 1980 pour la multiplication considérable de la capacité de stockage des disques durs.

La révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semi-conducteurs. La possibilité de combiner, la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique), à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur) [1, 2, 3], devrait ouvrir la voie à une génération des composants électroniques ou optoélectroniques « intelligents » combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce.

Les matériaux magnétiques à base de la phase cristallographique $C1_b$ particulièrement, les alliages demi-Heusler ont un grand intérêt pour les théoriciens et les expérimentateurs, car ils ont d'abord été considérés par Heusler [1.4]. Les alliages plein et demi Heusler ont exposé un effet de mémoire de forme magnétique, la super-élasticité induite par le champ magnétique et les changements à l'aimantation induite par la grande tension, ont récemment fait l'objet très attractif de recherches actuelles [5-6].

Cependant pour développer ce genre de technologie, il est nécessaire d'étudier de façon plus approfondie ce type de matériaux.

Introduction Générale

Dans ce mémoire, nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'alliage LiCaC, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où le traitement du potentiel d'échange et de corrélation est fait par l'approximation GGA avec la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2K.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre présente l'intérêt des demi-métaux.

Le deuxième chapitre est destiné au fondement de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le troisième chapitre présente la méthode FP-LAPW (full potential (linearized) augmented plane wave plus local orbitals) dans le code Wien2k.

Enfin le quatrième chapitre résume nos résultats leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques disponibles en littérature.

Introduction Générale

Références :

- [1] S.A. Wolf, et al., Science 294,1488 (2001).
- [2] H. Ohno, Science 281, 951 (1998).
- [3] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004).
- [4] M.J. Otto, R. A. M. Van Woeden, P. J. van der Valk, J. Wijngaard, C. F. van Bruggen, C. Haas and K. H. J. Buschow, J. Phys: Condens. Matter 1, 2341(1989).
- [5] GA Prinz, Science, 282 (5394), 1660-1663 (1998).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 864,136 (1964).

Chapitre I

L'intérêt des demi-métaux

I.1 Introduction

L'électronique de spin est un domaine des nanosciences qui a vu le jour grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988. C'est une technique, qui contrairement à l'électronique classique, exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations.

L'électronique consiste à utiliser des charges électriques pour capter, transmettre et exploiter de l'information, mais au-delà de sa charge, chaque électron possède un moment magnétique (le spin).

Aujourd'hui, ce phénomène est utilisé dans les vannes de spin. Ces dispositifs composés de deux couches ferromagnétiques (électrode) séparées par un espace métallique (barrière) possèdent une résistance électrique qui varie en fonction de la configuration magnétique des électrodes.

Les vannes de spin en jonctions tunnel magnétiques (TMR) sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération de composants spintroniques car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel à température ambiante.

Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement.

Les demi-métaux caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi, ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM).

Les briques de base des vannes de spin et des jonctions tunnel magnétiques sont les couches minces ferromagnétiques. L'amélioration de ces dispositifs doit naturellement passer par l'amélioration des films utilisés. Théoriquement, l'utilisation de certains alliages Heusler, tels que $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ ou Co_2MnSi , dans ces dispositifs de spintronique réduirait la consommation énergétique par l'utilisation

d'un courant électrique de plus faible intensité. Cependant, pour développer ce genre de technologie, il est nécessaire d'étudier de façon plus approfondie ce type de matériaux.

I.2 Electronique de spin (spintronique):

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon (Figure I.1) [1-2]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique.

En outre ; le spin de l'électron peut être relié à l'optique par l'intermédiaire de la hélicité du photon qui permet un transfert beaucoup plus rapide des données. La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport dépendant du spin électronique [3-4].

L'effet de GMR déjà a été employé pratiquement dans des têtes du lecteur de disque dur (HDD). La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel (TMR) était également une étape importante. On l'a découverte plus tôt que l'effet de GMR mais n'a pas été réalisé à la température ambiante que récemment [5-6]. Le futur TIC exigera un taux élevé de transfert des données à travers la fibre optique. Une grande partie de ce transfert rapide des données est due à la diode laser, qui dépend essentiellement de l'efficacité de cet isolant optique. Cet isolant est constitué d'un semi-conducteur magnétique dilué DMS qui est le premier DMS utilisé dans les effets magnéto-optique [7].

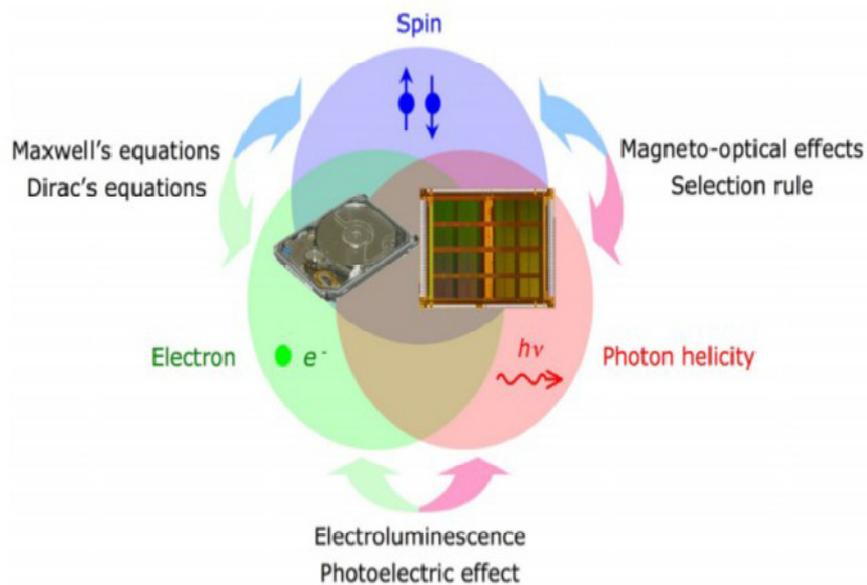


Figure I-1 Concept d'applications des composants spintronique [8].

I.3 Magnéto-résistance

I.3.1 Magnéto-résistance géante(GMR) :

- Principes fondamentaux :

En 1988, Baibich et al ont trouvé une importante diminution de la résistance dans une structure [Fe (3 nm)/Cr (0,9 nm)] sous l'application d'un champ magnétique.

Un changement de 50 % a été découvert à l'aide $(R_{max}-R_{min})/R_{max}$ à 4.2 K, comme illustré à la figure I.2 [9].

Depuis lors, les structures en multicouches pour la GMR ont été largement étudiées [10]. En raison de l'amélioration des techniques d'épitaxie ou de préparation, la structure du GMR a été simplifiée à des couches minces en sandwich composé d'une couche ferromagnétique (FM)/non magnétique (NM)/FM.

L'effet GMR dépend de la diffusion dépendante du spin, comme décrit l'équation ci-dessous. La résistance présente un minimum (R_{min}) lorsque l'aimantation dans les couches ferromagnétiques voisines sont alignées parallèlement, alors qu'il

présente un maximum (R_{max}) avec un alignement antiparallèle. Un rapport GMR est donc défini comme :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{min}} \quad (I.1)$$

Dans le cas d'une structure à trois couches simples, typiquement un rapport GMR à la température ambiante est d'environ 10%. En 1997, il a été signalé qu'une couche nano-oxyde, insérée entre la couche ferromagnétique et une couche antiferromagnétique, augmente le rapport GMR en raison de la réflexion spéculaire [11].

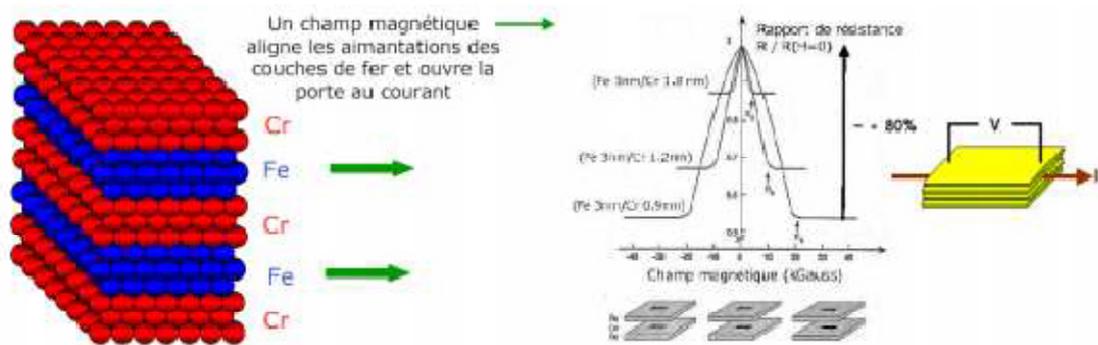


Figure I-2 Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.

I.3.2 La magnétorésistance à jonction Tunnel (TMR):

- Principes fondamentaux :

Jullière, pour la première fois a trouvé une magnétorésistance de 14 % dans les jonctions de Fe/GeO/Fe à 4.2 K [12], comme le montre schématiquement la figure I-3. Ces jonctions sont les mêmes que les structures GMR avec la couche métal non magnétique, remplacée par une barrière de l'oxyde .TMR nécessite une

configuration où le courant est perpendiculaire au plan des couches minces (CPP) pour éviter une conduction ohmique à travers les couches métalliques.

- Origine:

Théoriquement, un ratio TMR est compris dans une limite de diffusion à être semblable au ratio GMR :

$$\frac{R^{AP}-R^P}{R^P} = \frac{2P_{FM1} P_{FM2}}{1-P_{FM1} P_{FM2}} \tag{I.2}$$

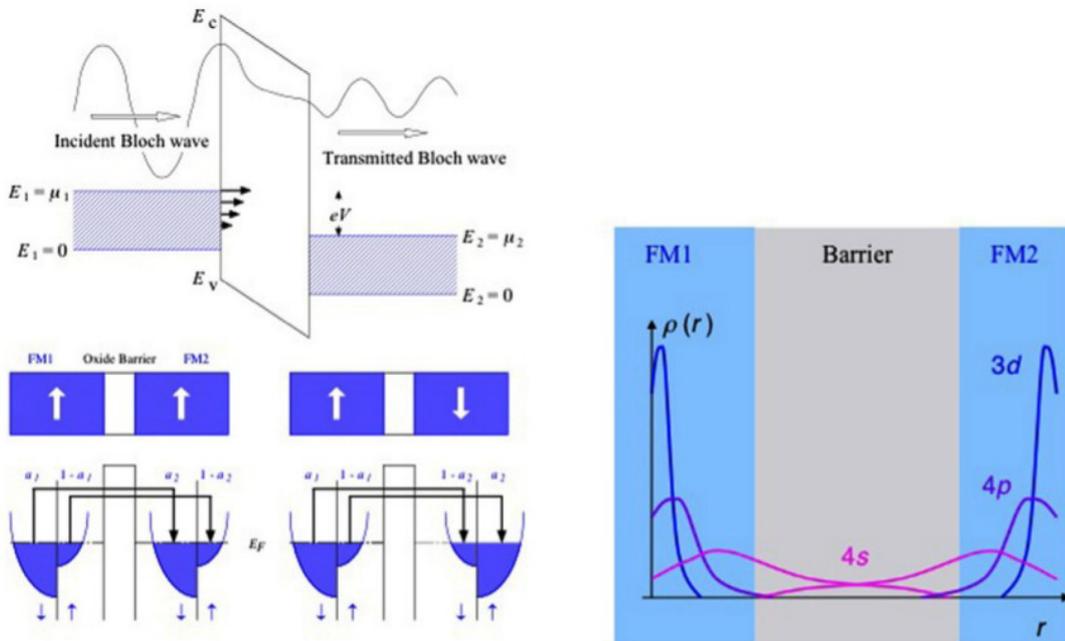


Figure I- 3 Schémas des b quantique électron tunneling à travers une barrière de l'oxyde, (b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant.

où PFM1 et PFM2 sont la polarisation de spin de la couches FM1 et FM2 couches, respectivement, lesquels sont définis comme :

$$\mathbf{P} \equiv \frac{N\uparrow - N\downarrow}{N\uparrow + N\downarrow}$$

La conductance dans les configurations parallèle (GP) et antiparallèle (GAP) sont obtenues en utilisant la DOS à E_F pour les deux couches ferromagnétiques.

Remarque :

Ici, nous identifions quelques grandes questions qui doivent être surmontées pour concevoir un nouveau dispositif spintronique et de faire avancer les technologies actuelles, en particulier dans leur rapidité et efficacité. Parmi ces questions, on comporte le point suivant :

Le Transfert des sources de Spin comme les Semi-conducteur Magnétiques, la demi-métallicité ferromagnétique, les alliages de Heusler, pérovskites, rutilés, spinelle, les matériaux avec une anisotropie perpendiculaire.

Notre travail porte sur une dès ces questions c'est les alliages de Heusler.

I.4 Demi-métallicité des alliages de Heusler**I.4.1 Introduction**

En 1903, les alliages Heursler ont une catégorie particulière de composés intermétallique nommés d'après Friedrich Heusler. Ces alliages sont classés en deux familles, ce classement est en fonction de leur composition chimique, la première famille est la famille " Full-Heusler". Les alliages, appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , 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 ou Al. La deuxième famille est la famille des "Half-Heusler". Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ.

La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z).

Plusieurs alliages Heusler ont été ensuite prédits par des calculs ab-initio tels que les alliages qui contiennent le Cobalt (Co) et qui sont des candidats prometteurs pour les applications de spintronique en raison de leur haute température de Cuire.

Le tableau I.1 représente une vue d'ensemble des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

X_2YZ Heusler compounds

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

Tableau I-1 Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [13]. Par exemple, les alliages Heusler non magnétiques 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 0-4 eV en changeant leur composition chimique. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [14]. Sur la base des calculs de leur 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 [10,12].

La grande classe de composés magnétiques X_2YZ montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnels, tels que magnéto-optique [15], magnétocalorique [16] et les caractéristiques magnéto-structurelles [17].

L'intérêt majeur de certains alliages Heusler que nous décrirons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présentent une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande 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 (Figure I.4) [18].

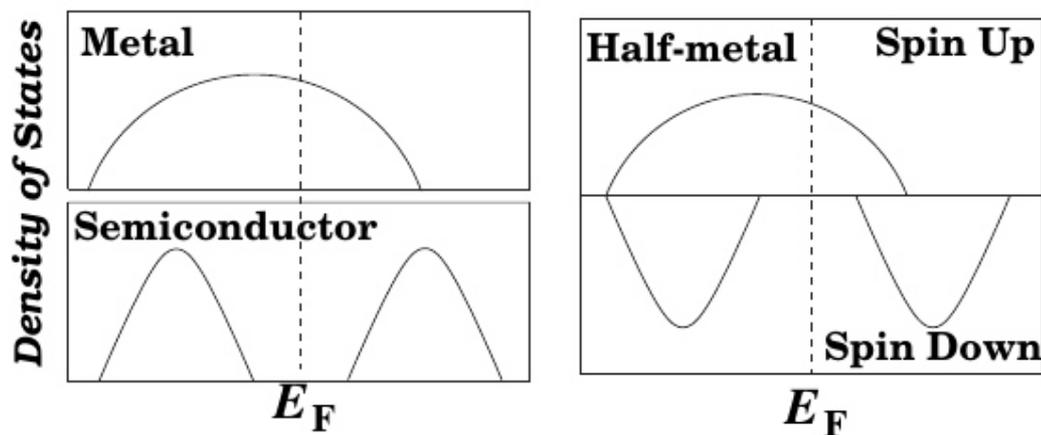


Figure I-4 Représentation schématique de la densité d'états pour un demi- métal, métal et semi-conducteur

I.4.2 Définition d'un matériau demi-métallique :

Dans les années 1980, De Groot et al [11] sont les premiers qui ont postulé l'existence de ce nouveau type de matériau demi-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de Fermi à l'intérieur de l'intervalle d'énergie de la densité d'états pour une orientation de spin mais possèdent un caractère métallique pour l'autre orientation de spin, cela signifie qu'une polarisation entre les spins se produit au niveau de Fermi. Cette polarisation (P) peut être définie comme suit:

$$P = \frac{N^{\downarrow}(E_F) - N^{\uparrow}(E_F)}{N^{\downarrow}(E_F) + N^{\uparrow}(E_F)} \dots \quad (I.3)$$

Depuis son introduction par De Groot et ses collègues, la notion de demi-métallité ferromagnétique a suscité un grand intérêt. Un demi-métallique ferromagnétique idéale n'a qu'une seule direction de spin pour la conduction : la

structure de bande en spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre présente un gap au niveau de Fermi. En raison du gap pour un sens de spin, théoriquement la densité d'états à une polarisation en spin égale à 100 % au niveau de Fermi. Ce gap est observé pour la densité d'états dans une direction des spins au niveau de Fermi, par exemple les spins majoritaires, de sorte que $N^{\downarrow}(E_F) = 0$, mais dans l'autre direction des spins minoritaires $N^{\uparrow}(E_F)$ est non nulle (Figure I.5). Cela provoque également une polarisation en spin égale à 100%.

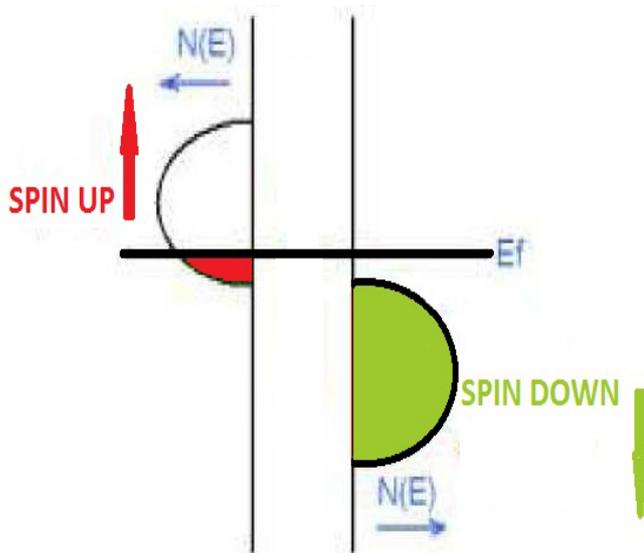


Figure I-5 Schéma d'un matériau demi-métallique ferromagnétique.

I.4.3 les composées Heusler :

Dans le passé, les composés de Heusler sont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique soit 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 par un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. 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, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [5,21]. Les exceptions sont les composés, dans lequel un élément peut définitivement être défini pour être plus électropositif, par exemple LiCu_2Sb et YPd_2Sb [6]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

I.4.4 Le Magnétisme et les alliages de Heusler :

Les alliages de Heusler ont attiré la communauté scientifique en 1903, lorsque F. Heusler découvrait ses propriétés ferromagnétiques [1,22]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée comme structure cubique à faces centrées [6,23]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés dans les années 1970 [24,25]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans MnNiSb par de Groot et al. [26] et dans Co_2MnSn par Kübler et al. [27] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique, comme indiqué sur la figure I-6.

Dans les composés Heusler X_2YZ , la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure I.6) [26]. En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X_2YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.

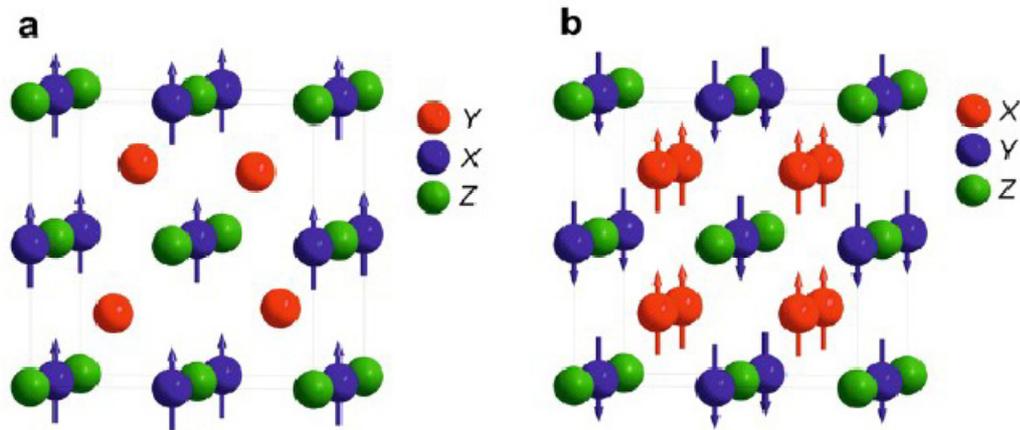


Figure I-6 (a) Composé Half-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X_2YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler d'ordre ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I.4.5 Ferromagnétisme demi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leur structure électronique qui dépend de l'orientation du spin, certains matériaux Heusler sont métalliques ainsi que des propriétés isolantes en même temps selon l'orientation du spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [26,27]. De Groot et all. ont développé un système de classification du ferromagnétisme demi-métalliques en trois groupes distingués [28].

La figure .I.7. présente une illustration schématique de la densité d'états (DOS) (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable. (d) un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

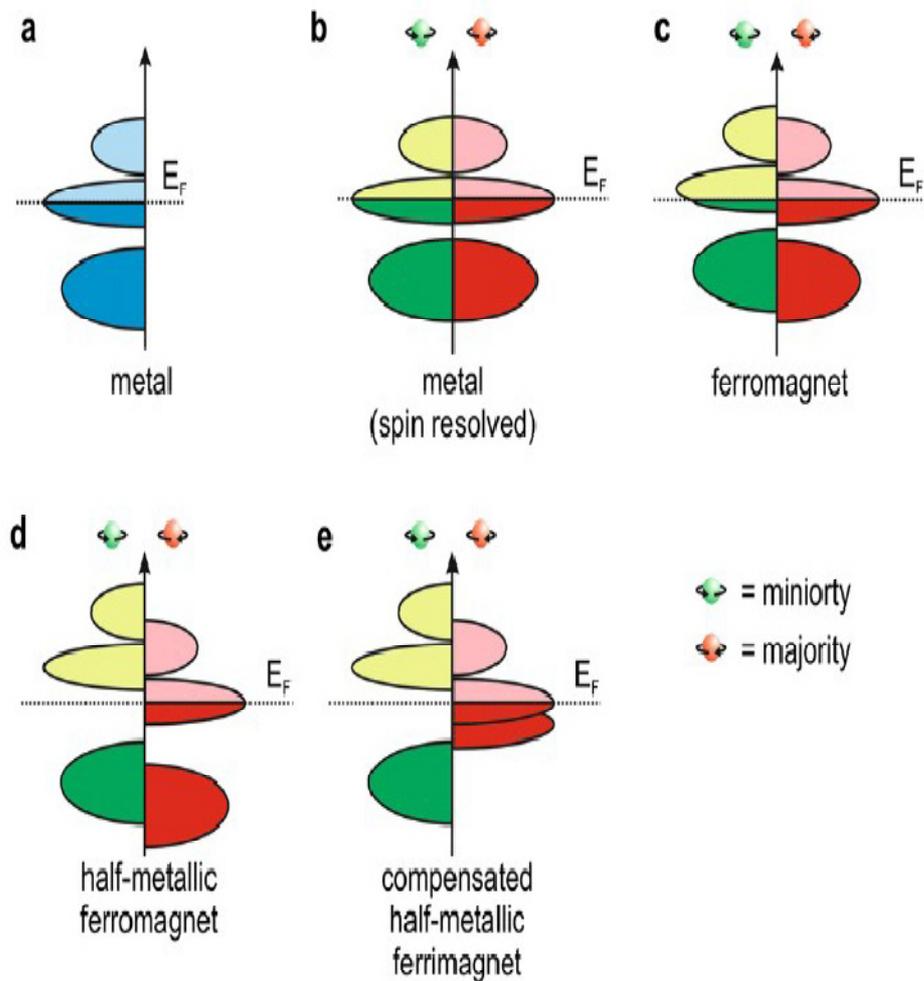


Figure I-7 Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique demi-métallique, et (e) un corps demi-métallique ferrimagnétique.

Références

- [1] M.Ziese and M. J. Thornton (ed) Spin Electronics (Berlin: Springer) (2001).
- [2] G A Prinz Science 282 1660 (1998).
- [3]. H C Torrey Phys. Rev. B 104 563(1956).
- [4]. P M Levy Solid State Phys. 47 367 (1994).
- [5]. P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers. Phys. Rev. Lett. 57 2442 (1986).
- [6]. N F Mott. Proc. Phys. Soc. 47 571 (1935).
- [7]. J Q Xiao, J S Jiang and C L Chien. Phys. Rev. Lett. 68 3749 (1992).
- [8]. R J Jr Soulen et al. Science 282 85 (1998).
- [9]. M N Baibich, J M Broto, A Fert, F N Van Dau, F Petroff, P Etienne, G Creuzet, A Friederich and J Chazelas. Phys. Rev. Lett. 61 2472 (1988).
- [10]. U Hartmann (ed). Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin: Springer) (2000).
- [11]. A Yamaguchi, T Ono, S Nasu, K Miyake, K Mibu and T Shinjo. Phys. Rev. Lett. 92 077205 (2004).
- [12]. M Jullière. Phys. Lett. A 54 225 (1975).
- [13]. M Johnson IEEE Spectrum 37 33 (2000).
- [14]. P.J Webster, J Phys Chem Solids 32 1221 (1971).
- [15]. Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163 . J S Moodera and R H Meservey Spinpolarized tunnelling Magnetoelectronics ed M (2004).
- [16]. H Munekata, H Ohno, S von Molnar, A Segmoller, L L u Chang and L Esaki. Phys. Rev. Lett. 63 1849 (1989).

- [17]. G Schmidt and L W Molenkamp, Electrical spin injection: spin-polarized transport from magnetic into non-magnetic semiconductors *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation* ed D D Awschalom et al (Berlin: Springer) p (2002).
- [18]. I. Galanakis and P. H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, *Lect. Notes Phys.* 676, 1–39 (2005).
- [19]. V. A. Chernenko, V. A. L'vov, R. Mullner, G. Kosterz and T. Takagi: *Phys. Rev. B* 69 134410 (2004).
- [20]. S A Crooker, J J Baumberg, F Flack, N Samarth and D D Awschalom. *Phys. Rev. Lett.* 77 2814 (1996) .H Ohno, Ferromagnetic III–V semiconductors and their heterostructures *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation* ed D D Awschalom et al (Berlin: Springer) p (2002).
- [21]. S S P Parkin, N More and K P Roche, *Phys. Rev. Lett.* 64 2304 (1990) .
- [22]. C Chappert, A Fert and F N van Dau *Nature Mater.* 6 813 (2007).
- [23]. S. Brooks, J.M Williams, *Phys. Stat Sol A* 32 413 (1975).
- [24]. P.J Webster, *J Phys Chem Solids* 32 1221 (1971).
- [25]. R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys Rev Lett* 50 2024 (1983).
- [26] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev B* 28 1745 (1983).
- [27]. C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J Appl Phys* 91 8340 (2002).
- [28]. P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K Andersen, *Phys. Rev B* 49, 16223 (1994).

Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle de la

Densité

DFT

II.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins, presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ont joué un rôle important dans la physique du matériau.

II.2 Approches ab-initio

II.2.1 Equation de Schrödinger d'un cristal

La description non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger qui permette à l'aide le problème générale d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces (ions-électrons) a partir des lois de la mécanique quantique :

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

Tel que : E est l'énergie totale du système, décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal.

H est l'opérateur hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électriques d'interaction (ions-électrons).

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge de particules (ions-électrons) [2].

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II-2})$$

Avec :

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{e-n} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\mathbf{H} = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \quad (\mathbf{x})$$

La solution de l'équation (x) conduit à la résolution d'un problème à N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport $M_n / m_e \approx 1800$, cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale du

système $\psi_R(\vec{R}, \vec{r})$ peut, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $\psi_R(\vec{r})$ [4].

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (\text{II-3})$$

Dans le cadre de cette approximation nous pouvons alors considérer les électrons qui seront traités de façon adiabatique [3]. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies. Les conséquences de cette double simplification peuvent mesurer l'évolution des termes contenus dans l'Hamiltonien total du système (équation I.2 et I.3) et le nouvel Hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation II-4 et II-5) [5, 6, 7].

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \dots \quad (\text{II-4})$$

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-5})$$

II.2.3. Approximation de Hartree :

Cette approximation est due à Douglas Hartree en 1928 [8,9], qui consiste à supposer que chaque électron du système poly-électronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est ainsi décomposée en un produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [10]:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \dots \quad (\text{I-6})$$

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun d'eux se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger relative à une particule, appelée équation de Hartree [11], s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \dots \quad (\text{II-7})$$

$$\text{où : } \hat{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \dots \quad (\text{II-8})$$

$V_{ext}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, $V_i(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [12]. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons $\tilde{\rho}_j$ associée à chaque électron. Cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron.

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II-9})$$

La densité d'électrons $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ dans l'équation (II-8) est donnée par

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-10})$$

Somme étendue aux N_e états mono-électroniques occupés.

En substituant les équations (II-8), (II-9) et (II-10) dans (II-7), s'obtient l'équation de Hartree pour un système mono-électronique:

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-11})$$

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$, donné par la relation (II-9), qui en détermine les fonctions d'onde mono électroniques $\psi_i(\vec{r})$ est exprimé en termes de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II-10). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent [10].

Pour trouver une solution auto cohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono électroniques occupés N_e mis en jeu est très grand, la densité mono électronique $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ est supposée égale à la densité électronique totale $\tilde{\rho}(\vec{r})$.

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{j=0}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-12})$$

II.2.4. Approximation de Hartree-Fock :

En 1930 Fock [13] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (II-7) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de Pauli, car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. La fonction d'onde électronique de l'anti-symétrisation s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II-13})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock [14] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée « déterminant de Slater » [15].

$$\psi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-14})$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

La fonction ψ donnée par l'équation (II-14) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [16] :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j \neq 1}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \sum_{j \neq 1}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r})$$

(II-15)

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [17].

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Une autre manière de formuler et de résoudre le problème de la structure électronique du solide est d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de Hohenberg et Kohn [18] qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique. Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [19.20] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en r . Cette quantité est définie de la façon suivante [21] :

$$\rho(\vec{r}_1) = N \iint_{\text{tout l'espace}}^N \psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II-16})$$

$$\text{Et : } N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-17})$$

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

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [9]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1:

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{found}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{found} .

$$E = E[\rho_{found}] = F_{HK}[\rho_{found}] + \int V_{e-N}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II-18})$$

$$\text{Avec : } F_{HK}[\rho_{found}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II-19})$$

Où : $F_{HK}[\rho_{found}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn

T_ρ : L'énergie cinétique.

V_ρ : L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{found}(\mathbf{r})$.

$$E(\rho_{found}) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II-20})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E | \rho_{test} \rangle \geq E_{found} = \langle \psi_{found} | H | \psi_{found} \rangle \quad (\text{II-21})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant.

II.3.2 Equation de Kohn-Sham :

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [10] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{found}(\mathbf{r})$.

L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (K.S) $V_{eff}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-22})$$

Avec $V_{Hartree}(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree qui définie par :

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II-23})$$

Et V_{xc} le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-24})$$

Dans cette expression (II.23) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - T_{found}[\rho] \quad (\text{II-25})$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{found} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \begin{cases} H\psi_j = E_j\psi_j \\ \rho_{found}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\psi_{found}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 \end{cases} \quad (\text{II-26})$$

Par le problème plus simple :

$$E' \begin{cases} H_{ks}\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}\right)\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{found}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (\text{II-27})$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

On a résoudre une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N_e états φ_j .

On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II-1). Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens

physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

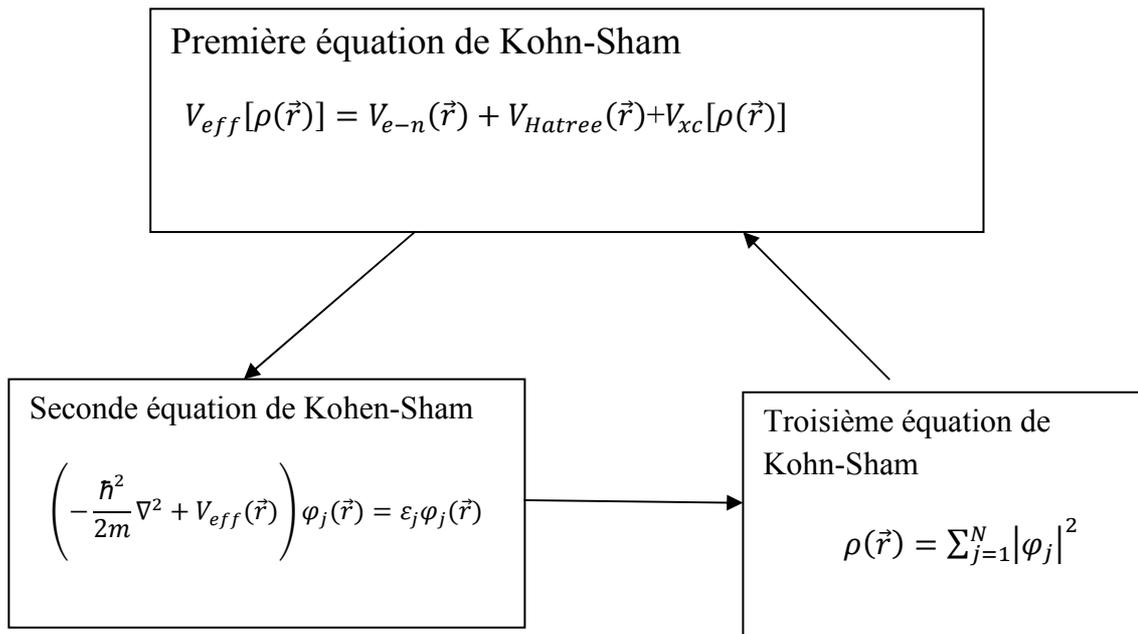


Figure II-1 Interdépendance des équations de Kohn-Sham

II.3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule

que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

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

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

II.3.4. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ [10] (Eq. II-22 et II-25) :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (\text{II-28})$$

Où $\varepsilon_{XC}(\rho)$, désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. II-24) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (\text{II-29})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}^{LDA}(r) \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II-30})$$

La résolution auto cohérente des équations (II.30) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

La fonction $\varepsilon_{XC}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (\text{II-31})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [22] :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II-32})$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_C(\rho)$ sont disponibles par les calculs de Monte- Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [27]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique, de $\varepsilon_C(\rho)$ [22].

Il existe ainsi différentes paramétrisations, numériques ou analytiques, de $\varepsilon_C(\rho)$. L'une d'elles est plus connue des utilisateurs de programmes de diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [26].

Utiliser l'approximation de la densité locale (Eq.II.28) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des

portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune $\varepsilon_C(\rho)dr$ électrons, puis étendue sur tout l'espace les contributions individuelles $\varepsilon_C(\rho)\rho(r) dr$. On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [28, 29] et ceux de Moruzzi et al. (1978) [30] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

N.B : Bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [31] proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{X\alpha}(r)\right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II-33})$$

Avec le potentiel local X_α

$$V_{X\alpha}(r) = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3}{\pi}\rho(r)\right)^{1/3} \quad (\text{II-34})$$

Dans l'expression (II.32), α désigne un paramètre initialement égal à 1, qui par la suite, a été évalué de façon autocohérente pour tous les atomes neutres (Schwarz, 1972 [32]). Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être vue comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (\text{II-35})$$

La dérivée fonctionnelle de (II-35) donne le potentiel de l'équation (II-34).

II.3.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

c'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$.

C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [12]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ qui représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-36})$$

Où $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

L'utilisation des fonctionnelles de types GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

II.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (II-31) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-37})$$

Où les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij}

pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations autocohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II-2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_j S)C_j = 0 \quad (\text{II-38})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-30). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-39})$$

i représente la ième itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut présenter ce cycle par le schéma ci- après :

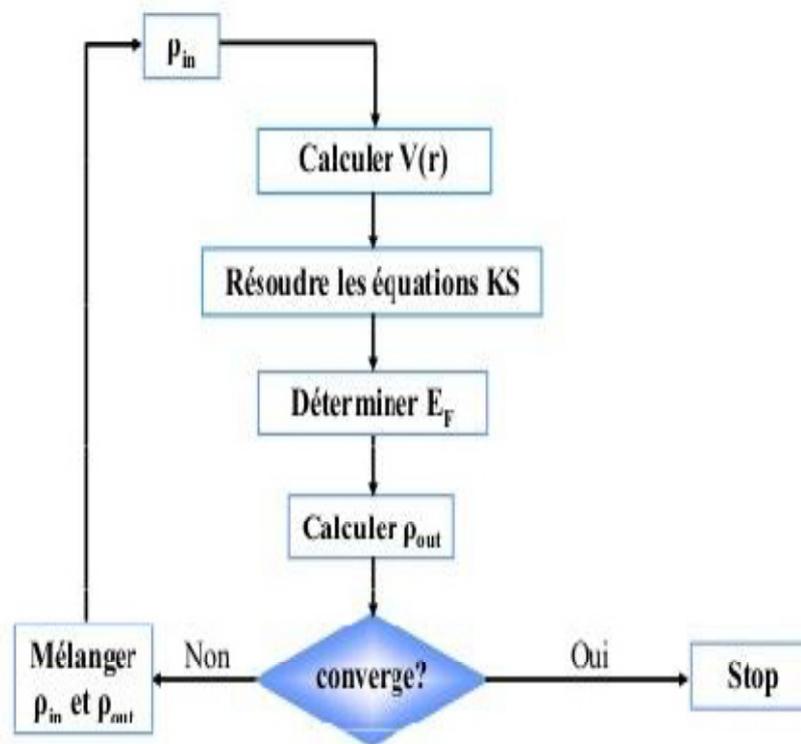


Figure II-2 Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

Références

- [1] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714 (1929).
- [2] E. Schrodinger, Ann. Phys,79. 489, (1926) ; E.Schrodinger, Ann. Phys.79, 361, (1926).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457 (1927).
- [4] Yves Quéré, physique des matériaux, paris (1988).
- [5] Ulrich Rossler, Solid State Theory "An Introduction", Springer (2004).
- [6] Jens P Dahl, Introduction to the Quantum World of Atoms and Molecules, World Scientific (2001).
- [7] Michael Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics", Dover Publications (2003).
- [8] Hans A. BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin, (1964).
- [9] John C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1. McGrawHill, (1960).
- [10] M. Lannoo, J. Phys, 44,1355. (1983).
- [11] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [12] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, edition ellipse, Paris (1986).
- [13] V.A. Fock, Z. Phys , 15,126 (1930).
- [14] V. Fock, Z. Phys. 61,126 (1930); 62, 795 (1930).
- [15] J. C Slater, Phys. Rev, 34,1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [16] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [17] E.P. Wigner, Trans. Faraday. Soc. 34, 678 (1938).

- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [19] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 140 (1965).
- [20] C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [21] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145, 561 (1966) .
- [22] D. M. Ceperley and B.J.Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980) .
- [23] L. Hedin and B .I .Lundqvist . J .Phys. C: Solid state Phys. 4, 2064 (1971).
- [24] R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New-York, (1989).
- [25] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45:566-569, (1980).
- [26] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid state Phys, 4:2064-2083, (1971).
- [27] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground- and excited-state properties of Lif in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 16:2901-2926, (1977).
- [28] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 15:5049-5065, (1977).
- [29] V. L. Moruzzi,J. F. Janak, and A. R. Williams. Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon, New York (1978).
- [30] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. Phys. Rev.81:385-390, (1951).
- [31] K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter a for the free atoms H to Nb. Phys. Rev. B, 5:2466-2468, (1972).
- [32] [Http:// en. Wikipedia. Org/wiki/Density functional theory.](http://en.Wikipedia.Org/wiki/Density_functional_theory)

Chapitre III

*Méthode des ondes planes augmentées
linearisées*

III.1 Introduction

Comme la plupart des méthodes de calcul utilisant la théorie de la densité (DFT), la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) [1-2] est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème.

La méthode FP-LAPW utilise un potentiel complet qui est généré automatiquement, contrairement aux autres méthodes basées sur la DFT et qui utilisent un pseudo-potentiel qu'il faut choisir dès le départ. La méthode FP-LAPW s'est avérée performante pour les calculs des propriétés physiques de matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons.

III.2 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électrons et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

III.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Salter expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [1-2-3]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [4] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron.

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de région figure (III-1) :

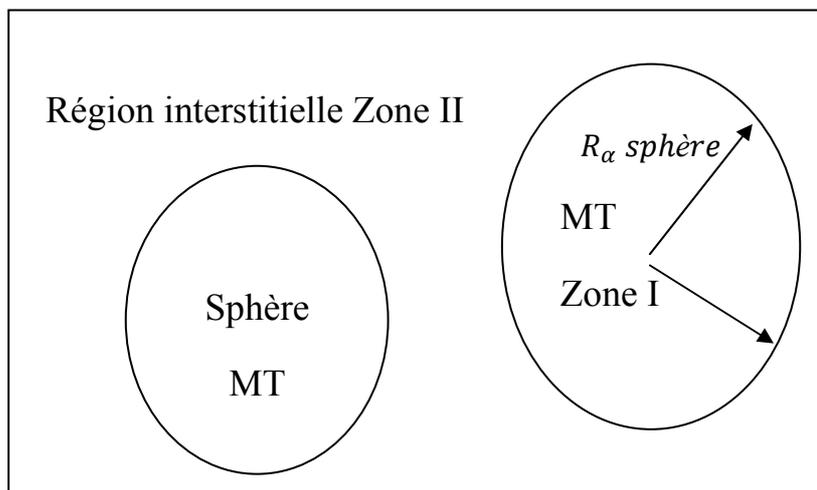


Figure III-1 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

I- Des sphères «Muffin-Tin » (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .

II- Une région interstitielle restante .notée (I), ou le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \quad (I) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \quad (S) \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Où : R_α représente le rayon de la sphère MT.

Ω le Volume de la cellule (maille élémentaire).

C_G, A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques

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

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [5] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{III-3})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, alors que

les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2} U_1(\alpha)} \sum_G (|K + G| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G). \quad (\text{III-4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

Les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients vibrationnels de la méthode APW. les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des planes augmentées (APW_G).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équations de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G.

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ présente dans l'équation (III-3). Suivant la valeur du paramètre E_L , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [6] et par Andersen [7].

Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.2.2 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

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

$$\left\{ \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E \right) r \dot{U}(r) = r U(r) \right. \quad (\text{III-5})$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité des ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'ondes ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III} - 6)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction d'onde $\varphi(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. Si l'énergie E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0(E - E_l)^2. \quad (\text{III-7})$$

Où $0(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l^4)$.

Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valences dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [8] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs N-1 dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [9] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

III.3. Rôles des énergies de linéarisation

Les fonctions $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ 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 semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l .

Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l la solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant,

cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, 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.4 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [10]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [11,12] et les métaux de transition [13,14]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.4.1.Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base.

Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [13] a donné ces orbitales, notée « LO » sous forme d'une

combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(r, E_l) + C_{lm}(r, E_l) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locales est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.4.2.Méthode APW+LO

Jusqu'ici n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère muffin tin. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelé "semi cœur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales locales (Local Orbital : LO) sont introduites dans la base LAPW. Une orbitale locale est définie par :

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [14] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelé « APW+LO » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'état la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+LO » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l Y_{lm}(r, E_l) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+LO peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+LO et le reste avec une base LAPW [15].

III.5. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisés à potentiel total (Full Potentials Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [16] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potentiel ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-11})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k V \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-12})$$

III.6. Le code Wien2K

III.6.1. Description générale du Code Wien2K

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P, Schwarz K+Sorintin P et Trickey S.B. dans *Comput. Phys. Commun.* (1990). Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées par la suite (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Nous avons utilisé la version WIEN2K qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de convivialité [17]. Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles [18] :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomique, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures ferromagnétique, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

III.6.2. Algorithme du WIEN2K :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-(L) APW, implémentée dans le code Wien2K [19]. Le code Wien2K consiste en différents programmes indépendants (figureIII-3) qui sont liés par C.Shell Script :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre 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 bande, 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 self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valences pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entre et de sortie.

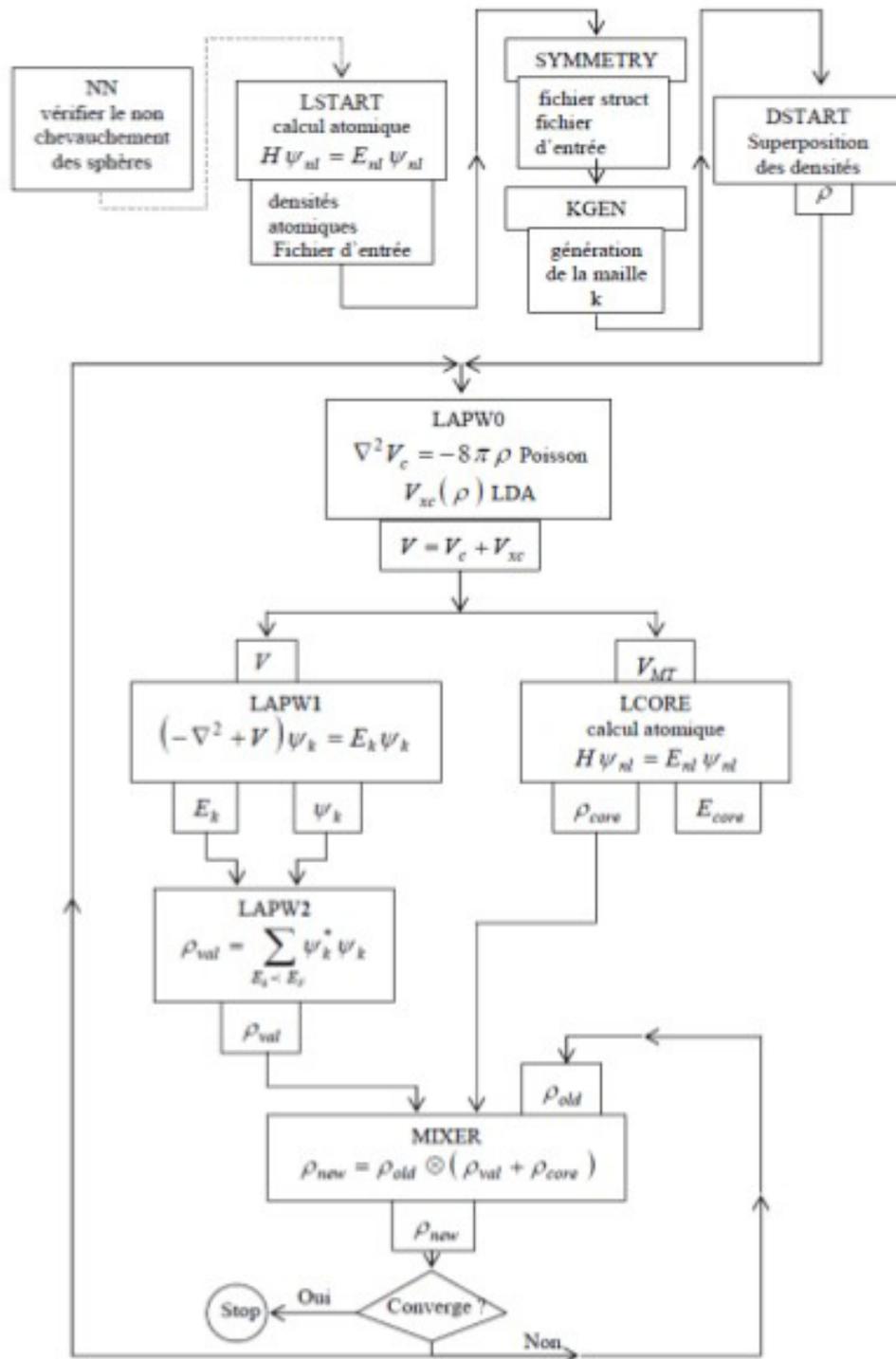


Figure III.2 : Organigramme des programmes du code Wien2K

Références

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. 51,846 (1937).
- [2] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1. 35 (1937).
- [3] T. Loucks. The Augmented Plane Wave Methode, Benjamin, NewYork (1967).
- [4] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, 19, 35 (1982).
- [5] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041 (1975).
- [6] D. D. Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [8] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, 661 (1979).
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B 44, 6388 (1991).
- [10] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [11] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [12] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B46, 5849(1992).
- [13] D. Singh, Phys. Rev. B43, 6388 (1991).
- [14] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [15] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 46, 195134 (2001).
- [16] D. R. Hamann, phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [17] Zahia Ayat, Thèse de magister, univesité d'Ouargla (2006).

[18] User's guide, wien2k 12.1 Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz (release 30.08.2012).

[19] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

Chapitre IV

Résultats

Et

Discussions

IV-1 Introduction

Il existe deux familles distinctes de composés Heusler: la première avec une stœchiométrie 2: 1: 1 et l'autre avec la composition 1: 1: 1, montrées sur la figure IV-1.

La première famille a la formule générale X_2YZ qui se cristallise dans la structure $L2_1$ (Fm-3m, groupe spatial n° 225) avec Cu_2MnAl comme prototype [1, 2].

Elle est formée de quatre réseaux cubiques à faces centrées, dans lequel les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Y occupe le site B (1/4, 1/4, 1/4) et l'atome de Z occupe le site D (3/4, 3/4, 3/4).

La deuxième famille concerne les alliages dits half Heusler qui cristallisent, généralement, dans la structure $C1_b$ (F-43m, groupe spatial n° 216) avec $MgAgAs$ comme prototype. Ils ont une structure non-centrosymétrique de type XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z représente un élément non magnétique du groupe III, IV, V dans le tableau périodique.

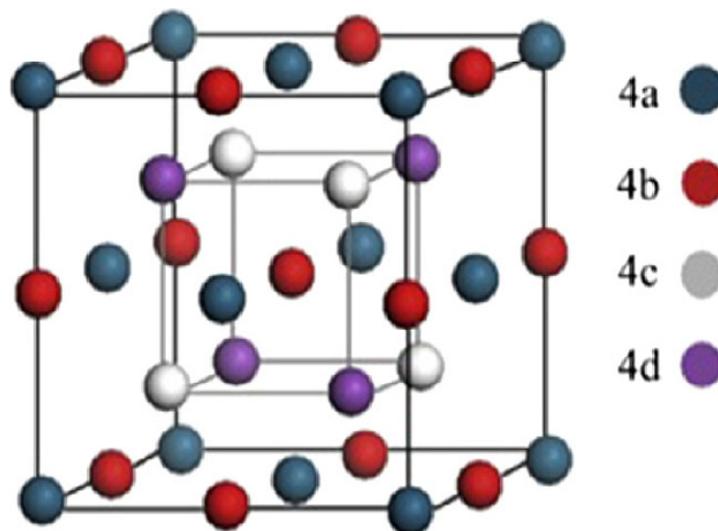


Figure IV-1 Les alliages full-Heusler X_2YZ ont la structure $L2_1$ formée de quatre réseaux cfc interpénétrés. Les alliages Half-Heusler XYZ ont la structure $C1_b$ qui est similaire à la structure $L2_1$, sauf qu'un des deux éléments X est manquant.

La structure half Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois sous réseaux cubique à faces centrées (cfc) [3]. En principe, trois arrangements atomiques non équivalents α, β et γ sont possibles dans ce type de structure. Ces phases sont résumées dans le Tableau IV.1 avec les positions 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

Table IV.1 : Occupation des sites inéquivalents au sein de la structure du type $C1_b$ pour les phases α, β et γ .

	4a	4b	4c
Phase α	Y	X	Z
Phase β	Z	Y	X
Phase γ	X	Z	Y

Dans notre travail, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'un alliage half Heusler XYZ qui ne contient pas de métaux de transition où X est un métal alcalin, Y est un alcalin terreux et Z est un élément non métal. Cet alliage est le composé LiCaC.

La première partie de ce chapitre consiste à déterminer la structure la plus stable entre les phases magnétique et non magnétique. La seconde consiste à étudier les propriétés électroniques, à l'équilibre, à savoir la structure de bande et la densité d'états. La dernière partie est consacrée aux propriétés magnétiques telles que les moments magnétiques et l'effet de distorsion.

IV.2 Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage LiCaC, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec full potentiel (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K [4], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA)[5].

Dans la méthode (FP-LAPW), la maille élémentaire est divisée en deux régions : (I) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT, (II) la région interstitielle (la région qui reste). Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) $l_{max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{mt} * K_{max}=8$ (où R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

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

Les rayons de muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (*u.a*), doivent :

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

2-éviter le chevauchement des sphères (muffin-tin).

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ auto-cohérent. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un cutoff $l_{max} = 10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développées en ondes planes avec une coupure à $R_{mt} * R_{max} = 8$.

Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de zone de Brillouin une grille [14x14x14] avec 84 points spéciaux, correspondant à 3000 points dans la zone de Brillouin.

Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de la densité de charge soit inférieure à 10^{-5} . Pour le développement de la base FP-LAPW, nous avons choisi des sphères muffin tin centrées sur les atomes avec les rayons correspondants :

$R_{mt}(\text{Li})=2$ Bohr, $R_{mt}(\text{Ca})=2.10$ Bohr et $R_{mt}(\text{C})=2$ Bohr

IV.3 Propriétés structurales

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état ferromagnétique (FM).

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à $T=0\text{K}$) à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [6] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{IV-1}).$$

Où E_0 l'énergie à l'équilibre, B_0 et B'_0 sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression. V_0 est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

L'énergie de cohésion des solides est également calculée afin d'étudier la stabilité physique de la phase. C'est une mesure de la force qui lie l'ensemble des atomes à l'état solide. L'énergie de cohésion dans une phase donnée est définie comme la différence entre l'énergie totale de la phase particulière et la somme des énergies atomiques totales des atomes constituant le cristal :

$$E_{coh}(XYZ) = E_{tot}(XYZ) - [E_{tot}(X) + E_{tot}(Y) + E_{tot}(Z)] \quad (IV-2)$$

Où $E_{tot}(XYZ)$ se réfère à l'énergie totale des alliages. $E_{tot}(X)$, $E_{tot}(Y)$ et $E_{tot}(Z)$ sont les énergies totales des constituants élémentaires purs.

Afin de trouver la phase la plus favorable dans la structure demi-Heusler, l'énergie totale est minimisée selon trois arrangements atomiques α , β et γ . L'optimisation de l'énergie totale révèle que le composé a une énergie plus faible dans la phase α par rapport aux deux autres phases β et γ . Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV.2.

La figure IV.3 montre la variation de l'énergie totale pour les deux phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) en fonction du volume dans la configuration α . Il est clair que pour l'alliage étudié, l'état FM est l'état le plus stable présentant une énergie plus basse que l'état NM.

Les valeurs des paramètres de maille a , la différence d'énergie ΔE entre les états (NM) et les états (FM), le module de compression B , sa dérivée B' et l'énergie de cohésion E_{coh} dans la phase α sont regroupées dans le tableau IV-2.

Composé		$a(\text{\AA})$	$V_0(a.u.^3)$	$B(\text{GPa})$	B'	$\Delta E(\text{meV})$	$E_{coh}(\text{eV})$
LiCaC	FM	5.858	339.270	50.248	3.691	175.173	-9.881
		5.66 ^[7]		55 ^[7]			
	NM	5.854	338.566	46.665	3.680	146 ^[7]	-8.62 ^[7]

Tableau IV-2. Les valeurs des paramètres de maille a (\AA) pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM), la différence d'énergie ΔE (eV), le volume V_0 , le module de compression $B(\text{GPa})$ et sa dérivée B' et l'énergie de cohésion $E_{coh}(\text{eV})$ dans l'état ferromagnétique.

A partir du tableau IV-2, on remarque que notre paramètre de maille est supérieur à celui donné par la référence [7]. Cette différence entre les deux valeurs est due aux approximations utilisées sachant que la GGA surestime le paramètre de maille par rapport au LDA. Le module de compression B décroît en ordre inverse du paramètre de réseau puisque B est proportionnel à V_0^{-1} où V_0 est le volume de la maille élémentaire. Notre valeur est légèrement inférieure à celle du résultat théorique.

On peut constater aussi que la valeur de l'énergie de cohésion est négative ce qui signifie l'existence et la stabilité physique du composé étudié. Elle montre un bon accord avec le résultat théorique disponible.

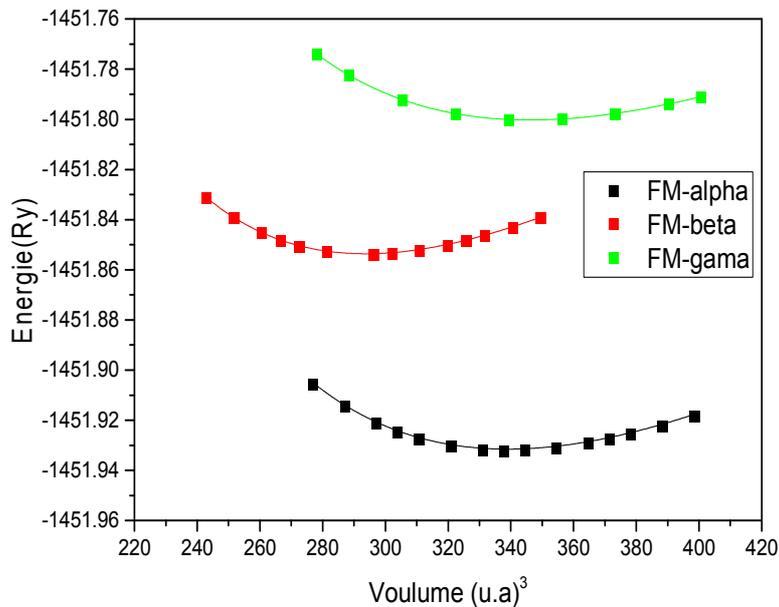


Figure IV-2 Energies totales calculées en trois phase (α , β et γ) en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM).

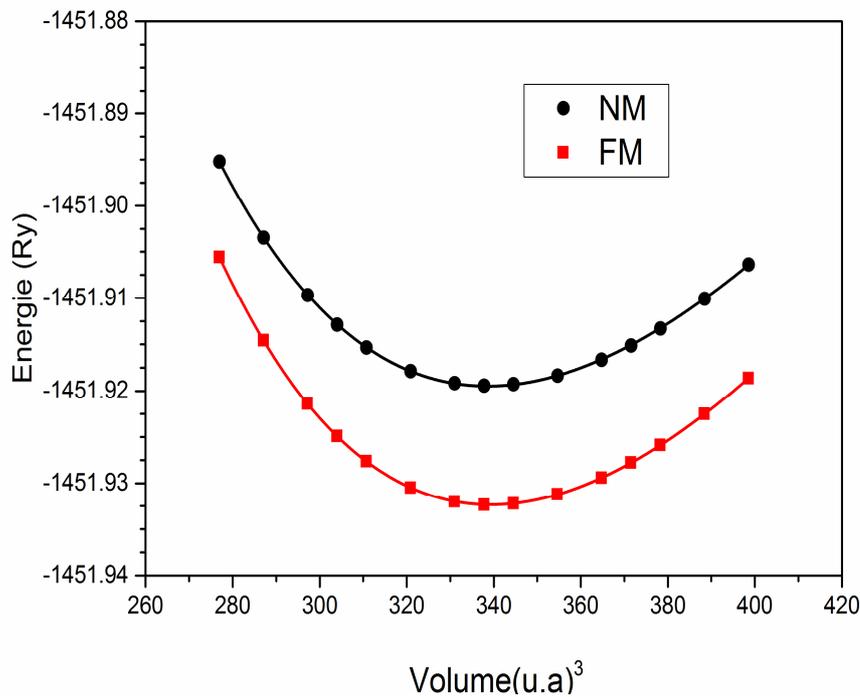


Figure IV-3 Energie totale calculée pour LiCaC en fonction du volume pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique(FM).

IV.4 Propriétés électroniques

IV.4.1. Structures de bandes

Afin de mieux comprendre le phénomène de demi-métallicité dans l'alliage LiCaC, nous avons essayé d'étudier les structures de bande électronique.

A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, grâce à cette relation on peut tirer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap (E_g), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence.

Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal et métal.

On va calculer les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les bandes majoritaires et minoritaires de l'alliage LiCaC. Les principaux caractères de nos résultats sont similaires à plusieurs autres calculs de structure électronique pour les alliages Heusler demi-métalliques [8,9].

Les figures (IV.4) et (IV.5) montrent les bandes d'énergie du composé LiCaC dans les directions des spins minoritaires et majoritaires respectivement.

Dans la figure IV-5, il est bien clair que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires révèle que l'alliage possède un gap d'énergie direct G_{MAJ} de valeur 2.17 eV indiquant la nature semi-conductrice au niveau de Fermi. Ce gap d'énergie se produit entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction au point X. Le gap half-métallique G_{HM} est déterminé comme le minimum entre la plus basse énergie de bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue de la bande de valence de spins majoritaires. La valeur du gap G_{HM} est 0,67 eV. On a regroupé les valeurs des gaps G_{MAJ} et G_{HM} dans le tableau IV-3. On peut constater que notre gap est légèrement inférieur à celui de la référence [7] calculé par la LDA tout en sachant que la GGA sousstime les valeurs des gaps.

Tandis que la structure de bande électronique dans la direction des spins minoritaires est fortement métallique et cela peut être constaté dans l'intersection des bandes avec au niveau de Fermi. La figure IV-4 montre qu'il y'a un chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence au niveau de l'énergie de Fermi. Par conséquent, on peut déduire que le composé est un vrai demi-métal ferromagnétique (DMF).

Pour les deux bandes de spins, la région d'énergie basse autour de -8 eV est constituée essentiellement des états $2s$ de l'atome C et les bandes de valence supérieures proches au niveau de Fermi sont dues à la forte hybridation des états $2p$ de l'atome C et les états $3d$ de l'atome Ca. En plus, les bandes au-dessus de 2 eV pour les deux chaînes de spins sont principalement formées par les états d de Ca.

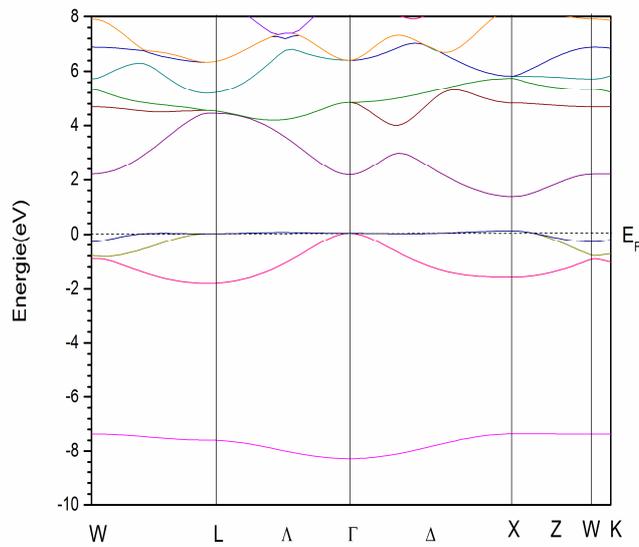


Figure IV-4 Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du LiCaC pour des spins minoritaires.

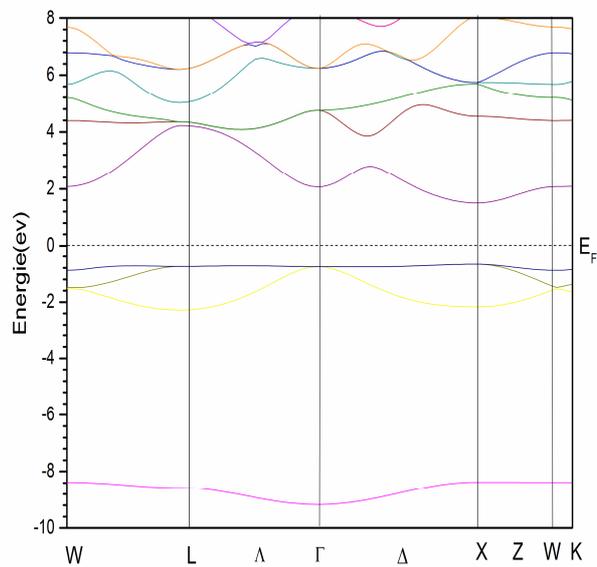


Figure IV-5 Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du LiCaC des spins majoritaires.

Composé	Energie du gap G_{Maj} (eV)		Energie du gap G_{HM}	
	Nos calculs (GGA)	Autre calcul (LDA)	Nos calculs (GGA)	Autre calcul (LDA)
LiCaC	2.17	2.27 ^[7]	0.67	0.53 ^[7]

Tableau IV-3 Les valeurs calculées des gaps G_{Maj} et G_{HM} en (eV).

IV.4.2. Densité d'états électroniques (DOS)

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 les structures de bandes et les densités d'états.

Afin de comprendre l'origine du caractère demi-métallique dans le composé LiCaC, les densités d'états (DOS) totales et partielles polarisées en spin sont calculées et reportées sur les figures (IV-6, IV-7, IV-8 et IV-9).

Il est clair à partir de ces figures que notre composé a un caractère magnétique très prononcé; ceci est visible grâce à la non symétrie des états de spins majoritaires et minoritaires. Le composé présente également un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins « up » tandis que le volet de spins minoritaires présente un caractère métallique où le niveau de Fermi traverse les états de spin « dn ». Ceci confère au matériau une polarisation très importante au niveau de Fermi.

Comparant la DOS avec la structure de bande figure (4, 5), pour les deux directions de spin, la bande la plus basse autour de -8 eV correspond à l'état 2s de l'atome C. Les trois bandes au dessous du niveau de Fermi proviennent principalement des états 2p hybridés de l'atome C avec les états 3d de l'atome Ca.

Elles sont entièrement remplies dans les états de spins majoritaires et présentent donc une nature semi-conductrice; tandis que dans les états de spin minoritaires, elles sont partiellement remplies et traversent le niveau de Fermi présentant une nature métallique. Cela peut être expliqué par les arrangements électroniques; il y a sept électrons de valence dans le composé qui contribuent à la formation de la liaison et au magnétisme (Li : $2s^1$; Ca : $4s^2$; C : $2s^2, 2p^2$); deux d'entre eux occupent les états C-2s dans les états d'énergie les plus bas. Trois des cinq électrons de valence restants occupent la majorité des états spin 2p de C, ce qui donne les trois bandes de spin majoritaires complètement remplies. Au même temps, les deux électrons restants occupent partiellement les trois bandes de spin minoritaires les plus basses en laissant un trou, ce qui fournit un moment magnétique de $1\mu_B/f.u$ (par unité de formule). A partir des figures des DOS partielles, on remarque que la bande de valence provient principalement des états p de l'anion avec un mélange partiel des états d du cation. En plus, les bandes au-dessus de 2 eV pour les deux voies de spins sont principalement formés par les états d de Ca.

Le mécanisme principal menant à l'apparition du gap demi-métallique dans le composé half-Heusler LiCaC est l'hybridation des fonctions d'ondes de l'état d du cation (Ca) avec les fonctions d'ondes de l'état p de l'anion (C). Ce mécanisme de demi-métallicité dans les systèmes s-p est différent de celui à base de métal de transition, pour lequel leurs états élevés de spin sont alignés ferromagnétiquement via le mécanisme d'échange double ou par le mécanisme d'échange p-d.

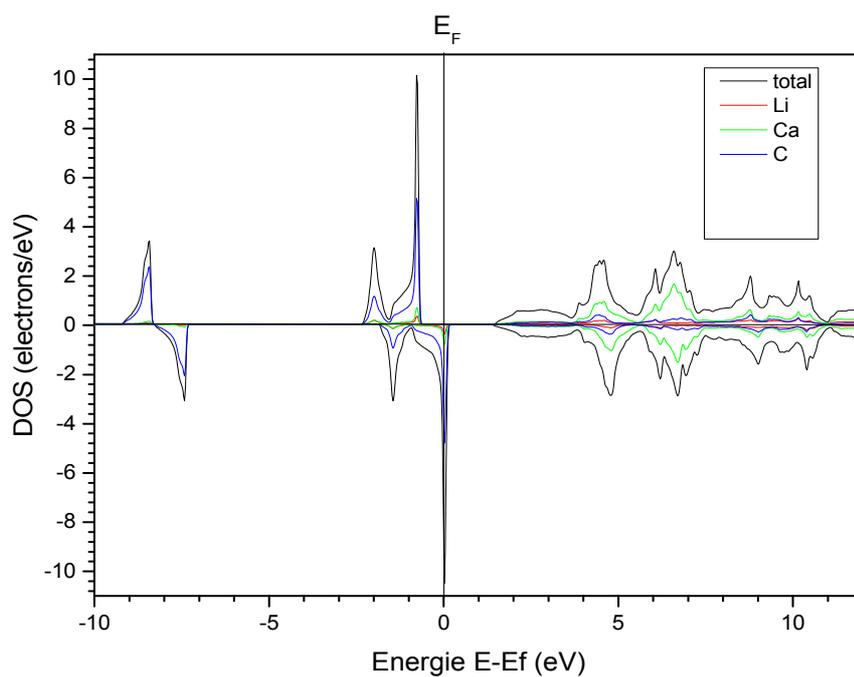


Figure IV-6 Densités des états totales pour le composé LiCaC

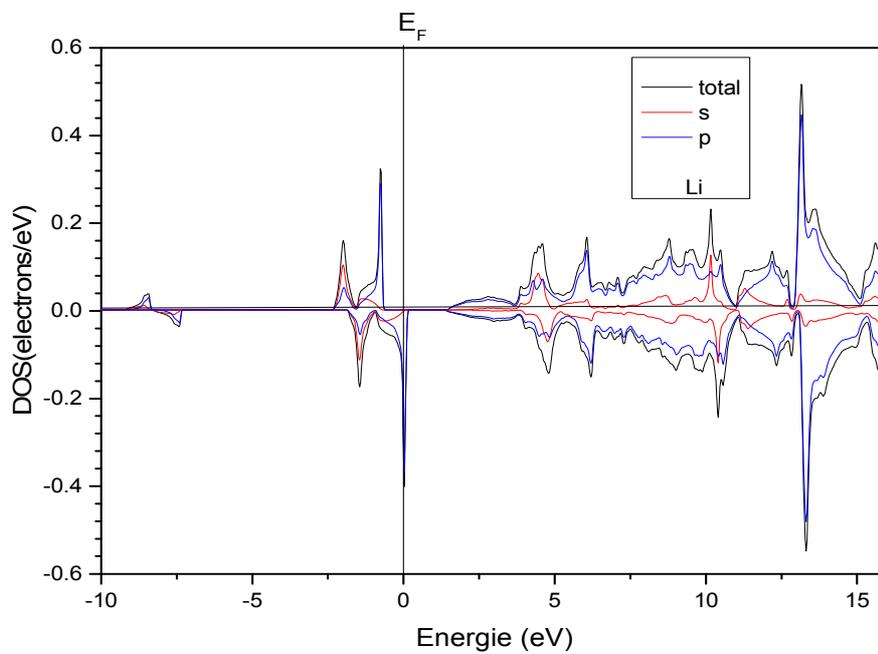


Figure IV-7 Densités des états partiels de l'atome Li

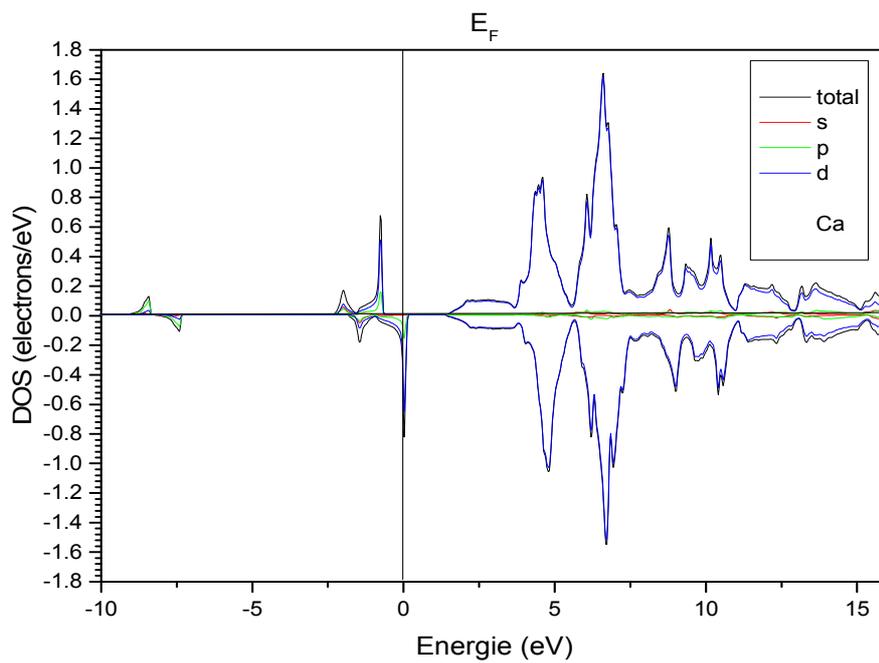


Figure IV-8 Densités des états partiels de l'atome Ca

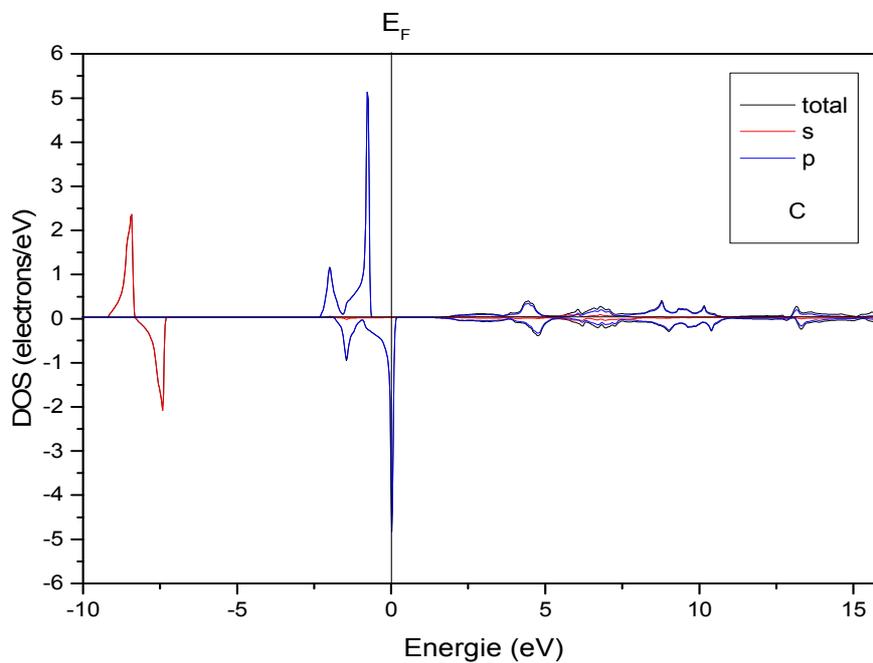


Figure IV-9 Densités des états partiels de l'atome C

IV-5 Propriétés magnétique

Dans les composés demi-métalliques, le moment magnétique total de spin par unité de formule est un nombre entier (en μ_B) puisque l'énergie de Fermi E_F est dans la bande interdite (le gap) et le nombre total des électrons de valence de spin « up » par unité de formule N_{tot}^\uparrow est un nombre entier.

Le nombre total des électrons de valence par unité de formule, doit être également un nombre entier, ainsi il suit que le nombre total d'électrons de valence de spin «dn» $N_{tot}^\downarrow = Z_{tot} - N_{tot}^\uparrow$ est un nombre entier. Ainsi le moment magnétique est :

$$\begin{aligned} M_{tot} &= (N_{tot}^\uparrow - N_{tot}^\downarrow)\mu_B \\ &= (N_{tot}^\uparrow - N_{tot}^\downarrow + N_{tot}^\uparrow - N_{tot}^\uparrow)\mu_B \end{aligned}$$

$$M_{tot} = (2N_{tot}^\uparrow - Z_{tot})\mu_B \text{ est un nombre entier.}$$

Ceci est une condition nécessaire mais non suffisante pour la demi-métallicité [8].

$$M_{tot} = (8 - Z_{tot})\mu_B \quad (IV-3).$$

Pour le composé LiCaC

$Z_{tot} = 7$ (Li: $2s^1$; Ca: $4s^2$; C : $2s^2, 2p^2$) et Eq (IV-3) prédit un moment magnétique de $1\mu_B$, en bon accord avec nos résultats ab-initio.

La propriété HM du composé LiCaC est confirmée à partir du nombre entier du moment magnétique total de $1,00 \mu_B$ par unité de formule. En d'autres termes, ce composé présente une polarisation de spin de 100% autour du niveau de Fermi à son volume d'équilibre.

Les moments magnétiques total et partiels calculés dans les sphères de muffin tin et dans le site interstitiel des atomes Li, Ca et C ainsi que d'autres résultats sont représentés dans le tableau IV-4.

Les résultats obtenus montrent que notre composé possède un moment magnétique

total égal à $1\mu_B$ avec μ_B est le magnéton de Bohr. Cette valeur est répartie au niveau des différents atomes et la région interstitielle.

Composé	M_{total}	M_{Li}	M_{Ca}	M_{C}	M_{inter}
LiCaC	1.00000	0.01475	0.04596	0.63907	0.30023
	1.00 ^[7]	0.07 ^[7]	0.11 ^[7]	0.82 ^[7]	-0.01 ^[7]

Tableau IV-4 les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiel du composé LiCaC.

De ce tableau, on ne constate que la contribution principale aux moments magnétiques

provient des électrons p de l'anion C alors que les moments des autres atomes sont faibles. Une contribution considérable au moment magnétique provient de site interstitiel.

Dans ce composé, le HM est principalement induit par une polarisation de spin des états 2p de C légèrement hybridés avec des états 3d de Ca. Bien que l'atome Ca fournisse un petit moment magnétique au moment magnétique total, il joue un rôle essentiel dans l'origine du magnétisme.

IV.6 Effet de distorsion

Les calculs sont étendus pour étudier la robustesse de la demi-métallicité par rapport à la constante de réseau car la distorsion du réseau à l'interface entre le film et le substrat peut souvent se produire lorsque les matériaux doivent être développés comme films épitaxiaux ou hétérostructures.

La variation du moment magnétique total en fonction du paramètre de réseau est calculée pour le composé LiCaC et elle est représentée sur la figure IV-10. D'après cette figure, il faut noter que le moment magnétique total reste constant avec la

compression et l'expansion des paramètres de maille par rapport à celui d'équilibre jusqu'à ce qu'il soit comprimé à une valeur critique de $5,47 \text{ \AA}$. Par conséquent, la demi-métallicité du composé LiCaC est conservée par une compression de 6.54 % et une expansion du paramètre de maille à 5.50%.

La figure IV-11 montre les moments magnétiques partiels du composé LiCaC. On remarque que les moments de spins partiels des atomes Li, Ca et C sont peu sensibles à la variation du réseau tels que les valeurs des moments magnétiques partiels des atomes Li et Ca diminuent légèrement avec l'accroissement des paramètres de maille. Cette diminution est compensée par augmentation légère du moment magnétique de C, pour garder le moment magnétique total fixe dans la maille élémentaire. Par conséquent, les atomes du composé LiCaC sont en arrangement ferromagnétique.

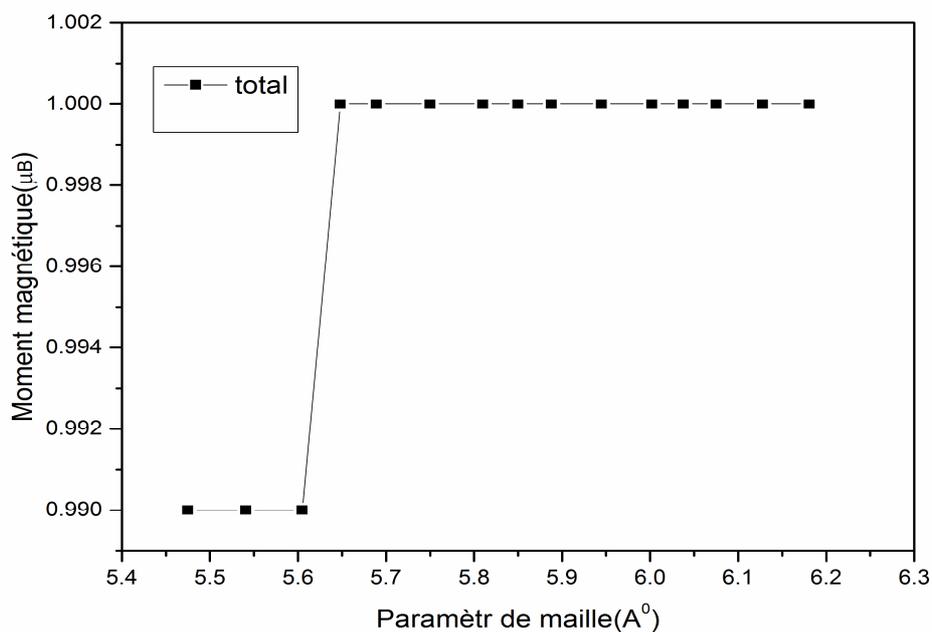


Figure IV-10 Moment magnétique total en fonction des paramètres de maille.

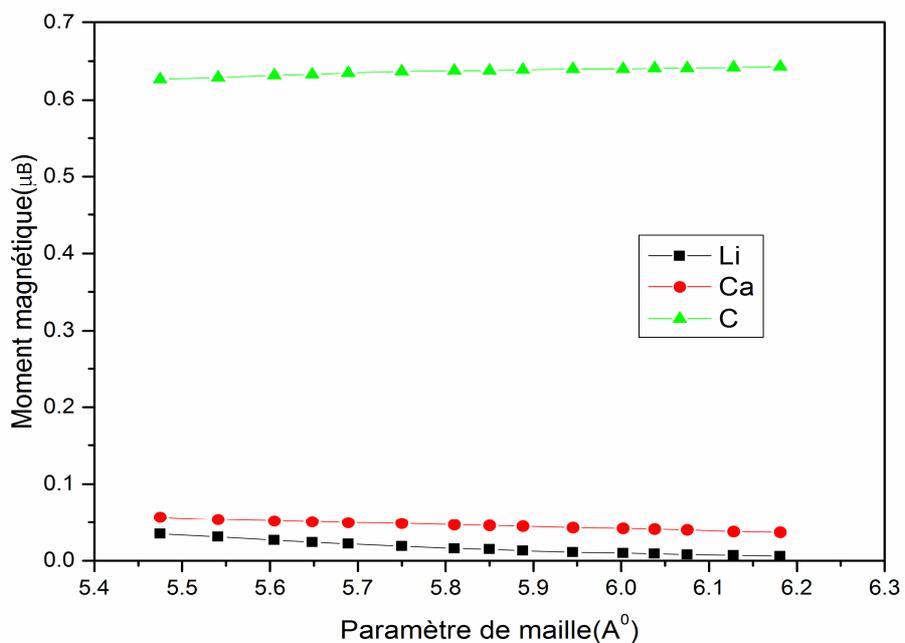


Figure IV-11 Moments magnétiques partiels en fonction des paramètres de maille.

Références

- [1] M.Ziese and M. J. Thornton (ed) Spin Electronics (Berlin: Springer) (2001).
- [2] Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163. J S Moodera and R H Meservey Spinpolarized tunnelling Magneto-electronics ed M (2004).
- [3] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: Appl. Phys. 55 2151 (1984)
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, computer code WIEN2K (Vienna University of Technology, 2002), improved and updated Unix version of the original [P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990)].
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B45, 13244 (1996).
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 5390 (1944).
- [7] R. Umamaheswari, D.Vijayalakshmi, G.Kalpana, Physica B Condensed Matter 448 256-259 (2014).
- [8] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [9] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman Phys. Rev. B 66 094421(2002).

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier la stabilité structurale et les propriétés électroniques et magnétiques de Composé LiCaC dans la structure $C1_b$. Les calculs sont réalisés en traitant l'énergie d'échange et des corrélations par l'approximation du gradient généralisé GGA.

Notre but initial dans ce travail était de trouver la structure la plus stable pour le composé par l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume. Le résultat montre que l'état ferromagnétique (FM) est la plus stable par rapport à celle non magnétique (NM) à la phase α .

D'après les propriétés électroniques telles que la structure de bandes et la densité des états montrent clairement le caractère demi-métallique de l'alliage dans la direction de spin majoritaire et presque métalliques dans l'autre direction avec l'existence d'un gap direct au niveau de Fermi.

Ensuite, dans les propriétés magnétiques, j'ai déterminé les moments magnétiques total et partiels. Ces calculs ont déterminés un caractère demi métallique ferromagnétique dont le moment magnétique est $1.00 \mu_B$ par unité de formule et provient principalement des états $2p$ polarisés en spin de l'atome de carbone. Ce système a un écart HM important de $0,67eV$ et ce demi-métallité peut être conservée pour une compression de ce réseau allant jusqu'à la valeur 6.54% et une dilatation a propose à 5.50% .

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code Wien2k et la puissance de la méthode FP/LAPW.

Les résultats obtenus nous encouragent à étudier ce composé demi métallique avec d'autres phases cristallines et avec d'autres propriétés.

Par conséquent, ce matériau peut être épitaxié sur des substrats appropriés. L'absence de métal de transition fait de ce composé un système modèle important pour l'étude de l'origine et des propriétés du ferromagnétisme demi-métallique dans les systèmes électroniques **sp**.