

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

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : Physique des rayonnements

Par

M. ADER Lakhdar

Sur le thème

Investigation des propriétés physiques

du composé ReCrTe

Soutenu le 21/06/2018 devant le jury composé de :

M. Elkourti Mohamed	Président	Pr	U. Saida	Président
M. Djaafri Tayeb	Rapporteur	M.C.B	U. Saida	Rapporteur
M. Meskine Mohamed	Examineur	M.C.A	U. Saida	Examineur
M ^{lle} . Saadaoui Fatiha	Examineur	DOCTEUR	U. Saida	Examineur

Année Universitaire 2017 - 2018

DEDICASE

Je dédie ce mémoire à

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères « Djalloul, Lahcene, Housseyn, Mohamad, Fateh » et Ma sœur « Halima » qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

A mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les meilleurs moments, De ma vie « Abderrahim, Mohamed, Habib, Abdou, Hichem, Otmène, Abd el krim, Fatima zohra ».

A mon ami et frère à l'université qui m'a beaucoup aidé tout au long de ma carrière « Akil Zoheir ».

A qui est toujours à mes côtés dans le mal et dans le bien « Mon chère ami Hadj Larbi ».

A mes professeurs qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé à la réalisation de ce travail.

« Dr : Djaafri T »

*A tous mes collègues la promotion de physique des Rayonnements
2017-2018*

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions Allah, notre créateur de nos avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.

*J'adresse le grand remerciement à mon encadreur Dr : « **Djaafri .T** » qui a proposé le thème de ce mémoire, pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude, pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.*

Je tiens également à remercier messieurs les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à ma soutenance, Ma profonde gratitude à monsieur Dr. Elkourti Mohamed, Dr. Meskine Mohamed, Dr. Saadaoui Fatiha, qui m'ont fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour l'examen de ce mémoire.

Finalement, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma famille qui j'ai toujours soutenues et à tout ce qui participe de réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation.

Je voudrais également remercier tous les travailleurs de la bibliothèque et tous les travailleurs de l'université.

Table des matières

Introduction générale	01
Références	04
 Chapitre I « DFT »	
1.1 Introduction	06
1.2 Equation de Schrödinger	06
1.3 Approximation de Born Oppenheimer	07
1.4 Approche de Hartree-Fock	08
1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	11
1.5.1. Fondement théorique.....	11
1-5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	13
1.5.2.1. Théorème1	13
1.5.2.2. Théorème2.....	13
1-5-3. L'idée de Kohn et Sham	14
1-5-4. Equations de Kohn et Sham	16
1-5-5. L'approximation de la densité locale (LDA)	17
1-5-6. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	20
1.6 Procédure d'auto cohérence du calcul du potentiel	20
Références	22
 Chapitre II « spintronique »	
2.1 Introduction	25
2.2 La magnétorésistance géante.....	27
2.3 La magnétorésistance tunnel.....	28
2.4 L'injection de spin et les composants actifs.....	30
2.5 Les semi-conducteurs magnétiques.....	30
2.6 Conclusion.....	31
Références	32
 Chapitre III « Investigation des propriétés physiques du composé ReCrTe »	
3.1 Introduction	34
3.2 L'électronique de spin (spintronique)	35
3.3 Définition d'un matériau semi-métallique	36
3.4 Structure du composé ReCrTe	36
3.5 Les détails de calcul	37
3.6 Résultats et discussion.....	38
3.6.1. Les propriétés électroniques et magnétiques	38
3.6.2. L'origine de l'écart half-métallique	41
3.6.3. Les propriétés mécaniques	44
3.7 Conclusion.....	47
Références	48

Liste des tableaux

Table 3.1 : Les valeurs estimées du paramètre de maille a_0 , volume V_0 , l'énergie E_0 et la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique ΔE	39
Table 3.2 : Le moment magnétique total (μ_{tot}), le moment magnétique local de chaque élément et le moment magnétique dans la région interstitielle(μ_{int}).....	42
Table 3.3 : Les valeurs estimées des constantes élastiques C_{ij} (GPa), B (GPa), G (GPa), B/G, A, E et ν	45

Liste des figures

FIG.2.1 : Magnéto-résistance géante spin-valve	27
FIG.2.2 : Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.....	28
FIG.3.1 : La structure Cl_b adaptées par les alliages half-Heusler. Le réseau est constitué de 4 réseaux f.c.c interpénétrés. Dans le cas des alliages semi-Heusler (XYZ) [20]	37
FIG.3.2 : L'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les états paramagnétique (PM) et ferromagnétique (FM) du composé ReCrTe.....	38
FIG.3.3 : La structure de bande électronique pour les électrons de spin majoritaires dans ReCrTe.....	40
FIG.3.4 : La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans ReCrTe	40
FIG.3.5 : Les densités d'états DOS partiel et total calculée pour le composé ReCrTe	42
FIG.3.6 : La variation des moments magnétiques en fonction du paramètre de maille	44

Résumé

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est utilisée pour étudier les caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques et le comportement half-métallique du composé half-Heusler ReCrTe. Les calculs sont réalisés via l'approche computationnelle FP-LAPW dans le cadre de l'approximation des gradients généralisée GGA paramétrée par Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) et implémenté comme une corrélation et échange fonctionnelle autant qu'une partie de calcul de l'énergie total. A partir de l'analyse de la structure des bandes d'énergies et des densités d'états calculées, une forte hybridation entre les états d des atomes du métal de transition de forte valence (Re) et les états d des atomes du métal de transition de faible valence (Cr) est observée. De plus, les densités d'états totales et partielles (DOS) et les résultats des moments magnétiques de spin révèlent que ces composés sont à la fois stables et half-métallique ferromagnétique idéaux. Les effets du volume de la maille élémentaire sur les propriétés half-métalliques et magnétiques sont cruciaux. Il est intéressant de noter que nos résultats du moment magnétique total pour ReCrTe égale à $1\mu_B$ par maille élémentaire, obéit à la règle $\mu_{\text{tot}} = Z_t - 18$.

Abstract

First-principles spin polarized density functional theory (DFT) investigations of the structural, electronic, magnetic and mechanical characteristics of the half-Heusler, ReCrTe compound are carried out. Calculations are accomplished within the state of the art full-potential (FP) linearized (L) augmented plane wave (APW) computational approach framed within DFT. Generalized gradient approximation (GGA) parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) is implemented as an exchange correlation functional as a part of total energy calculation. From the analysis of calculated electronic band structure as well as density of states for both compounds, a strong hybridization between d states of the higher valent transition metal (TM) atom (Re) and lower valent TM atom of (Cr) is observed. Furthermore total and partial density of states (DOS) of ground state and the results of spin magnetic moments reveal that these compounds are both stable and ideal half-metallic ferromagnetic. The effects of the unit cell volume on magnetic properties and half-metallicity are crucial. It is worth noting that our computed results of total spin magnetic moments, for ReCrTe equal to $1 \mu_B$ per unit cell, nicely follow the rule $\mu_{\text{tot}} = Z_t - 18$.

ملخص

باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية DFT تمت دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية المغناطيسية و الميكانيكية للمركب النصف-هاسلر ReCrTe. أجريت الحسابات على أساس مقارنة الكمون التام للموجات الخطية المتزايدة (FP-LAPW) بتقريب معمم التدرج (GGA) في إطار نظرية باري، بارك و ارنزرف (PBE) باعتبارها بالأخص علاقة تبادل وظيفية أكثر من كونها جزء من حساب الطاقة الكلية. من خلال التحليل البنيوي للأشرطة الطاقوية و كثافة المستويات المحسوبة من اجل هذا المركب لوحظ تهجين قوي بين الحالات (d) للذرات ذات التكافؤ العالي (Re) و الحالات (d) للذرات ذات التكافؤ المنخفض (Cr) للمعادن الانتقالية TM. من خلال دراسة كثافة المستويات العامة و الجزئية (DOS) و العزم المغناطيسي تبين أن هذا المركب هو نصف-معدن ممغنط مستقر. كما أن تأثير حجم الخلية الأساسية على الخواص نصف-معدنية و المغناطيسية كبير. انه لمن المهم الإشارة إلى أن نتائجنا في ما يخص العزم المغناطيسي الكلي ل ReCrTe يساوي $1 \mu_B$ تخضع للقاعدة $\mu_{tot} = Z_T - 18$.



**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction générale

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). Cette caractéristique n'est pas utilisée en électronique classique puisque les porteurs de charge ont un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants. L'électronique de spin « ou spintronique » [1] se propose d'utiliser cette propriété supplémentaire de spin de l'électron en plus de sa charge pour guider les électrons et créer des courants afin d'améliorer la performance des dispositifs de stockage informatique [2].

Dans les années 30, sir Nevill Mott, prix Nobel de physique, a émis l'idée que le spin de l'électron intervient dans la conduction électrique. Cette idée fut reprise par Albert Fert, directeur scientifique au CNRS/Thalès, dans les années 70. Il montra l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans des métaux magnétique comme le fer et le nickel. Mais les chercheurs se heurtaient à un problème dans tels matériaux, le spin de l'électron ne reste stable que sur une distance de l'ordre de $0,1 \text{ \AA}$ en moyenne et au-delà il s'inverse. Cette distance est appelée distance de relaxation du spin, c'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [3].

Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique (Grunberg, Schreiber et al. 1986), et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux

équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris sud-Orsay [4], et celle de Peter Grunberg du centre de recherche de Jülich en Allemagne (Baibich, Broto et al. 1988 ;Binash, Grunberg et al. 1989).

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 semi-conducteur) [1,5,6], devait ouvrir la voie à une génération de composants électronique ou optoélectronique « intelligents » combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communications sur une même puce.

Les matériaux magnétiques à base de la phase cristallographique $C1_b$, particulièrement les alliages semi-Heusler ont un grand intérêt pour les théoriciens et les expérimentateurs, car ils ont d'abord été considérés par Heusler [1,25]. Les alliages plein et half-Heusler ont exposés 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 de très attractif recherches [2,18].

Dans le présent travail, nous étudions les propriétés électroniques, magnétiques, mécaniques et le comportement half métallique du composé half-Heusler ReCrTe par la méthode des premiers principes. L'importance de ce matériau a été inspiré par les caractéristiques de la structure de bande électronique et le comportement magnétique de NiMnSb.

La plus grande différence entre les deux composés étant le moment inférieur de Cr dans ReCrTe par rapport au moment de Mn, alors que le moment de Re est supérieur au moment de Ni dans NiMnSb [3,19]. Selon la structure $C1_b$ et le nombre total des électrons de valence, le composé ReCrTe avéré être un ferromagnétique semi-métallique. La structure de bande électronique de ce

composé peut être caractérisée comme métallique pour le spin-up et en même temps que semi-conducteur pour l'autre sens de spin.

Nous avons utilisé dans nos calculs le code WIEN2K, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisés (FP-LAPW) [15], l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé GGA [16]. Notre travail comporte trois chapitres. Le premier chapitre illustre la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) DFT. Premièrement on discute les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) propose la séparation des mouvements nucléaires et un système de particules indépendantes amène à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électronique. Ensuite on passe à la présentation de la DFT, qui a été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [18], dont l'idée est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle $F[\rho]$ de la densité, cette fonctionnelle est universelle, à condition de connaître $F[\rho]$, ou du moins une bonne approximation de celle-ci. Nous pouvons donc obtenir l'énergie de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque, et par conséquent, les propriétés de l'état fondamental peuvent être obtenues. Le deuxième chapitre est consacré à l'illustration de la technologie spintronique et finalement dans le dernier chapitre on a exposé nos résultats sur l'étude structurale, électronique, magnétique, mécanique et le comportement half-métallique de l'alliage half-Heusler ReCrTe.

Références

- [1] Heusler F, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **5**, (1903) 219.
- [2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow Appl. Phys. **55**, (1984) 2151.
- [3] I. Galanaki and P. H. Dederich, J. Phys.: Condens. Matter **676**, (2005) 1.
- [4] K. Endo, T. Phayama and R. Kitamura, J. Phys. Soc. Jpn. **19**, (1964) 1494.
- [5] J. Kubler, Physica B **127**, (1984) 257.
- [6] R. Dunlap, G. Stroink and K. Dini, J. Phys. F: Met. Phys. **16**, (1986) 1083.
- [7] W. Zukovski, A. Andrejezuk, L. Dobrzyeski, M. J. Cooper, M. A. G. Dixon, S. Gardelis, P. K. Lawson, T. Buslaps, S. Kaprzyk, K. U. Neumann and K. R. Ziebeck, J. Phys.: Condens. Matter **9**, (1997) 10993.
- [8] J. Worgull, E. Petti and J. Trivisonno, Phys. Rev. B **54**, (1996) 15695.
- [9] S. Plogmann, T. Schlatholter, J. Braun and M. Neumann, Phys. Rev. B **60**, (1999) 6428.
- [10] S. Ishada, J. Ishada, S. Asano and J. Yamashita, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, (1978) 1239.
- [11] J. Kubler, A. R. Williams and C. B. Sommers, Phys. Rev. B **28**, (1983) 1745.
- [12] S. Fujii, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, (1989) 3657.
- [13] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, J. Phys. Chem. Solids **34**, (1973) 1647.
- [14] A. A. Aquela, J. Enkovaara, K. Uliakko and R. E. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter **11**, (1999) 2017.
- [15] V. A. Chernenko, V. A. L'vov, R. Mullner, G. Kostorz and T. Takagi, Phys. Rev. B **69**, (2004) 134410.
- [16] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov and G. E. Rudenski, Mater. Trans. **47**, (2006) 599.
- [17] R. A. de Groot, A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater. **61**, (1986) 330.
- [18] A. Bouhemadou, R. Khenata and B. Amrani, Physica B **404**, (2009) 3534
- [19] M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, J. Wijngaard, C. F. van Bruggen, C. Haas and K. H. J. Buschow, J. Phys.: Condens. Matter **1**, (1989) 2341.

Chapitre 1

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.1. Introduction :

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1], telles que les électrons, les noyaux... Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques.

Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits : i) la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes, ii) l'évolution des moyens informatiques.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les chimistes et les physiciens théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born Oppenheimer, Hartree...) à développer un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique: tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

1.2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger décrit une particule par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad (1.2)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième au potentiel. Dans notre cas, nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui, pour un système à N électrons et M noyaux, s'écrit sous la forme:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1.3)$$

\hat{H} étant l'opérateur hamiltonien pour le système formé de M noyaux et de N électrons. Les Coordonnées \vec{r}_i regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron i, les coordonnées \vec{R}_j celles du noyau j. \hat{H} peut se décomposer ainsi :

$$H_{\text{total}} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (1.4)$$

Le premier terme désignant l'énergie cinétique des noyaux, le second celui des électrons et les trois derniers représentant les énergies potentielles d'interaction entre: noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons [2]. Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3N + 3M$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes (tridimensionnels à plusieurs corps), leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser.

Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation (1.4) dans le cas des systèmes polyélectroniques à N corps, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices.

1.3. Approximation de Born Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [4]. La fonction d'onde nucléaire s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.5)$$

L'hamiltonien de l'équation (1,4) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique ;

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (1.6)$$

En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [5].

1.4. Approche de Hartree-Fock

Cette approximation est très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio. Une solution exacte de l'équation (1.3) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes polyélectroniques.

Afin de contourner cette difficulté, une première approximation, celle de Hartree, considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (monoélectroniques), désignées par le terme « orbitale ». La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme:

$$\Psi (r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \cdot \dots \cdot \Psi_N(r_N). \quad (1.7)$$

La fonction d'onde Ψ est appelée " produit de Hartree ". La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen, d'où le nom de cette approximation : principe du champ moyen. Cette approximation ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spins. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange, en d'autres termes le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin ζ doit être introduite, elle prend la valeur $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Pour tenir compte du principe de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [6] a été introduite. Dans cette approximation, la fonction d'onde multiélectronique Ψ est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde monoélectroniques Ψ_i :

$$\Psi (x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

Où $\Psi_j(\mathbf{x}) = \varphi_j(\mathbf{r}_j)\chi(\zeta_j)$ avec ζ_j la variable de spin ($\pm \frac{1}{2}$) et où les fonctions de spin sont orthonormées : $\int \alpha^*(\zeta_i)\alpha(\zeta_j)d\tau = \delta(\zeta_i, \zeta_j)$

En remplaçant la fonction et l'hamiltonien par leurs expressions, en tenant compte des conditions d'orthonormalisation de chaque fonction d'onde (fonction de spin comprise) on montre que l'énergie électronique peut s'écrire :

$$E_e = \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + V_c(\mathbf{r}) \right) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 + E_H + E_X \quad (1.9)$$

Où l'on a posé :

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 \quad (1.10)$$

Et

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\zeta_i, \zeta_j) \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 \quad (1.11)$$

Pour s'assurer ensuite que Ψ correspond bien à l'état fondamental d'énergie minimum E_{HF} on procède à un calcul variationnel qui conduit à résoudre l'équation aux valeurs propres suivante :

$$-\frac{1}{2} \Delta \varphi_j(\mathbf{r}) + \left(V_c(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) + V_j^X(\mathbf{r}) \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

Où l'on a introduit le potentiel coulombien créé sur l'électron j par tous les électrons i :

$$V^H(\mathbf{r}) = \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 \quad (1.13)$$

Et le potentiel d'échange :

$$V_j^X(\mathbf{r}) = \int \frac{n_j^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 \quad (1.14)$$

Avec la densité d'échange définie par :

$$n_j^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\sum_i \delta(\zeta_i, \zeta_j) \varphi_i^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{\varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')} \quad (1.15)$$

Où $V_C(r)$: énergie potentielle associée à l'interaction entre l'électron j et les ions du système.

$V^H(r)$: Énergie potentielle de l'électron j placé dans le potentiel créé par tous les autres électrons.

$V_j^X(r)$: Énergie d'échange d'origine purement quantique de l'électron j .

Pour obtenir l'énergie totale E_e nous multiplions l'expression de l'équation aux valeurs propres par φ_j^* et nous intégrons sur tout l'espace, ce qui conduit à :

$$\sum_j \int \varphi_j^* (T_j + V_C(j)) \varphi_j d\tau_j = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (1.16)$$

Ce qui donne pour l'énergie totale :

$$E_e = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (1.17)$$

À laquelle on ajoute une énergie E_Z d'interaction entre noyaux afin d'obtenir l'énergie totale du système.

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien monoélectronique de façon autocohérente : à partir d'un ensemble d'états initiaux. Cette méthode qui assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.5.1. Fondement théorique

Au cours des trente dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory), venant compléter les méthodes HF et post HF, s'est révélée comme particulièrement performante. Cette approche

présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

La théorie de la DFT a été à l'origine essentiellement du développement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [7] et Fermi [8].

-D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.

-Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux Covalents et ioniques.

-L'aspect monoélectronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde. Dans le cas des méthodes Hartree-Fock, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde Ψ , alors que dans le cas de la DFT, l'énergie sera une fonctionnelle de la densité électronique ρ du système. Avant de passer aux fondements de la DFT, il nous faut d'abord définir ce qu'est la densité électronique ρ .

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction, comme une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ .

$$E = E(\rho) \quad (1.18)$$

Hohenberg et Kohn [9] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.19)$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (1.20)$$

L'avantage essentiel de cette théorie est l'énorme simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, car le problème à $3N$ variables est ramené à un problème d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions.

Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental par une simple recherche du minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ . Elle s'écrit sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr \quad (1.21)$$

Où $F(\rho)$ est une fonction universelle qui ne dépend pas du système et V_{ext} est le potentiel créé par les noyaux. Malheureusement on ne connaît pas l'expression de la fonctionnelle $F(\rho)$.

Il faut donc trouver une approximation de $F(\rho)$ qui explicite l'expression à minimiser. Nous pouvons décomposer $F(\rho)$ sous la forme :

$$F(\rho) = T(\rho) + W(\rho) \quad (1.22)$$

Où T est l'énergie cinétique et W le terme d'interaction électronique. $W(\rho)$ peut lui-même s'écrire comme un terme de Hartree représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge ρ , plus des termes quantiques E_{XC} .

$$w(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{\text{XC}}(\rho) \quad (1.23)$$

Et l'énergie totale devient :

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + E_{\text{XC}}(\rho) \quad (1.24)$$

Le terme d'énergie $E_{\text{XC}}(\rho)$ (énergie d'échange et de corrélation) contient tous les effets multiélectroniques.

1.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

1.5.2.1. Théorème 1

La densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(r) = N \int \Psi_{\text{GS}}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{\text{GS}}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (1.25)$$

Détermine de manière unique le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$.

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans l'équation (1.25)). Et par conséquent la densité de charge n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [19].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

1.5.2.2. Théorème 2

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [20,21] découle du premier théorème est reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité $F[\rho]$ indépendante du potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \Psi_{\text{GS}}^{|\rho|} | T + V_{\text{ee}} | \Psi_{\text{GS}}^{|\rho|} \rangle = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (1.26)$$

Où $T[\rho]$ et $V_{\text{ee}}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelles de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int dr V_{\text{ext}}(r) \rho(r) \quad (1.27)$$

Et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de $E[\rho]$, où $\rho(r)$ est normalisée par $\int dr \rho(r) = N$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq1.25). En d'autres

termes, la vraie densité électronique de l'état fondamentale est celle qui minimise $F[\rho]$ [3, 22].

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (Eq1.23). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$.

1.5.3. L'idée de Kohn et Sham

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eusses l'idée, en 1965 [23], de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales Ψ_i des électrons.

Et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales Ψ_i :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.28)$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales Ψ_i :

$$T_s(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.29)$$

(L'indice s fait référence à une seule particule)

A partir de la densité (Eq1.28), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (1.30)$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par :

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (1.31)$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (Eq1.31) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(r)V^{\text{ext}}(r) dr \quad (1.32)$$

Où la densité électronique est définie par l'expression (Eq1.28)

1.5.4. Equations de Kohn et Sham

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (Eq1.32), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(r)$, mais par rapport aux orbitales [24].

Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'aurai pas la même forme). Il faut donc contraindre :

$$\int \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (1.33)$$

On définit alors la fonctionnelle :

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) dr \quad (1.34)$$

Où les coefficients ε_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de $E(\rho)$ avec les contraintes (Eq1.33) est ensuite donné par la solution :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{\text{eff}} \right) \Psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \Psi_j \quad (1.35)$$

Avec :

$$V^{\text{eff}}(r) = V^{\text{ext}}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.36)$$

Comme le potentiel $V^{\text{eff}}(r)$, appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont toutes deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (Eq1.35) est hermétique.

Donc la matrice ε_{ij} est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [25] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{\text{eff}} \right) \Psi_i = \varepsilon_{ij} \Psi_j \quad (1.37)$$

Dans les codes de calcul de structures électronique reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq1.37). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques. Après résolution des équation (Eq1.37), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [30] :

$$E_{GS} = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{XC}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr \quad (1.38)$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (Eq1.36) qui apparait sous la forme :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (1.39)$$

$V_{XC}(r)$: est le potentiel d'échange et de corrélation

1.5.5. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (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 $E_{XC}[\rho]$ [37,11] (Eq1.31, Eq1.36) :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}(\rho)dr \quad (1.40)$$

Ou $\epsilon_{XC}(\rho)$, 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 (Eq1.39) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \epsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (1.41)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}^{LDA}(r) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (1.42)$$

La résolution auto cohérente des équations (1.42) est souvent commue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

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

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.43)$$

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

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (1.44)$$

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 différents para métrisations, numériques ou 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 (Eq1.40) 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 système 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_a comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{\text{ext}}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{X_a}(r) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (1.45)$$

Avec le potentiel local X_a :

$$V_{X_a}(r) = -\frac{3}{2} a \left(\frac{3}{2} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (1.46)$$

Dans l'expression (1.46), a 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_a était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si $a=2/3$.

La méthode X_a peut donc être vue comme formalise de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_X^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{9}{8} a \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (1.47)$$

La dérivée fonctionnelle de (Eq1.47) donne le potentiel de l'équation (1.46).

1.5.6. 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 $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle

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

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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (1.48)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type 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.

1.6. Procédure d'auto cohérence du calcul du potentiel

Le calcul d'un potentiel auto cohérent, ou d'une densité électronique auto cohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente (Self Consistent Field « SCF ») [23].

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions des atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de ρ_{in} , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson.

Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq1.37), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales Ψ_i de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} (Eq1.33). On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in} .

Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération). On détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1-a) \rho_{in}^n + a\rho_{out}^n \quad (1.49)$$

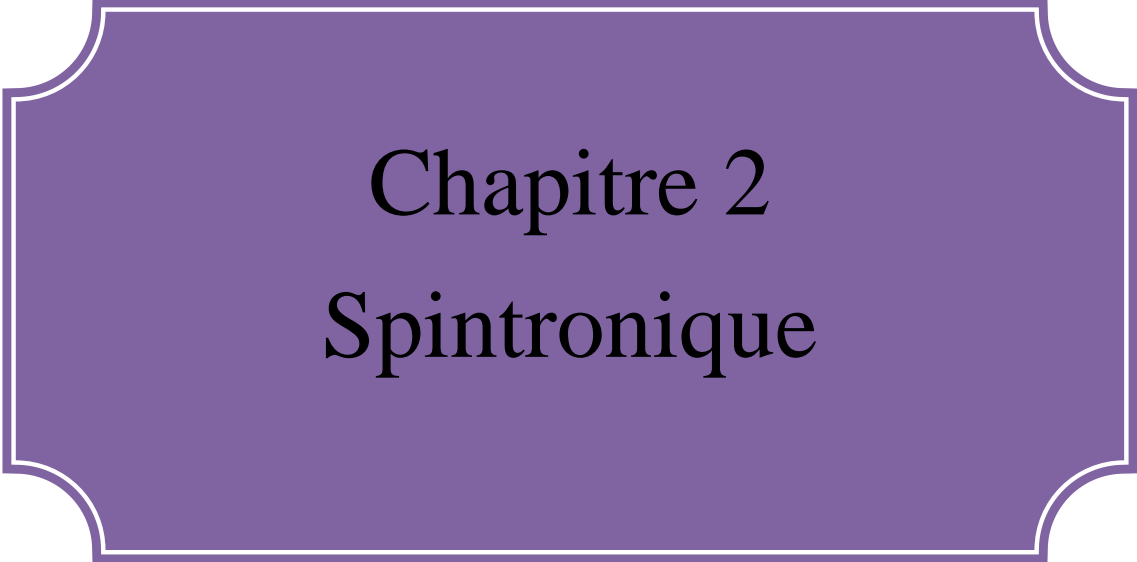
Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où a est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand ρ_{out} est égal à ρ_{in} . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

N.B : lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas auto-cohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

Références

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/DFT>.
- [2] P. Hessler, N. T. Maitra, K. Burke, *Journal of Chemical Physics*. **117**, (2002) 72-81.
- [3] E. Runge, E. K. U. Gross, *Physical. Review. Lett.* **52**, (1984) 997.
- [4] O. J. Wacker, R. Kummel, E. K. U. Gross, *Physical. Review. Lett.* **73**, (1994) 2915.
- [5] <http://www.physics.ohio-state.edu/~aulbur/dft.html>.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical. Review.* **136**, (1964) 864-871.
- [7] G. Vignale, Rasolt, Mark, *Physical. Review. Lett.* **59**, (1987) 2360-2363.
- [8] <http://chemistry.ncssm.edu/book/Chap9DFT>.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical. Review.* **140**, (1965) 1133.
- [10] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications, (1989) 145-147.
- [11] Richard M. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, (2004) 173.
- [12] http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory.
- [13] J. Dobson et al, *Physical. Review. Lett* **96**, (2006) 073201.
- [14] J. Tao and John P. Perdew, *Physical. Review. Lett.* **95**, (2005) 196403.
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *Physical. Review. B* **23**, (1981) 5048.
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Physical. Review. Lett.* **45**, (1980) 566.
- [17] <http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis/thesis/node13.html>.
- [18] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, (1989) 689.
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, (1980) 1200.
- [20] K. Burke, J. P. Perdew, and M. Levy, in *Modern Density Functional Theory*, J. M. Seminario and P. Politzer, Eds, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [21] A. D. Becke, *Physical. Review. A* **38**, (1988) 3098.
- [22] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, *Physical. Review. B* **40**, (1989) 1997.
- [23] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **97**, (1992) 9173.

- [24] D. Porezag and M. R. Pederson, J. Chem. Phys. **102**, (1995) 9345.
- [25] D. R. Hamann, Physical. Review. Lett. **76**, (1996) 660.
- [26] G. Ortiz, Physical. Review. B **45**, (1992) 328.
- [27] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Schffler, P. Blaha, and K. Schwarz. Computer Physics communications. **126**, (2000) 294-309.
- [28] D. J. Singh, Physical Review. B. **60**, (1999) 16359-16363.
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, (1990) 399 .
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, Physical. Review. Lett. **54**, (1985) 1192.
- [31] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, (1996) 545.
- [32] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Physical. Review. Lett. **74**, (1995) 1387.
- [33] X. G.Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, M. Scheffler, Physical. Review. Lett. **81**, (1998) 1038.
- [34] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler, Comp. Phys. Commun. **107**, (1997) 187.
- [35] K. Schwarz, P.Blaha and Madsen, G. K. H, Comp.Phys.Commun (2001).
- [36] Weinert M., Wimmer E., and Freeman A. J, Physical. Review. B **26**, (1982) 4571.



Chapitre 2
Spintronique

2.1. Introduction

L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, est basée sur le contrôle de courants de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. Les composants, des plus simples (amplificateurs, filtres, ...) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement du silicium. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétéro structures en multicouches. Or, d'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur eux-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, quantifié selon deux valeurs opposées $+1/2$ (up, vers le haut) et $-1/2$ (down, vers le bas). Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium, ...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Dans les matériaux magnétiques, par contre, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques.

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. Dans les métaux magnétiques usuels (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électrique. L'asymétrie de spin des porteurs du courant est la première brique de base de la spintronique

Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique.

En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable.

En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle : c'est l'approximation de Mott, la deuxième brique de base de la spintronique.

Par ailleurs, tout phénomène de diffusion nécessitant un état final dans lequel la particule peut être diffusée, on comprend tout de suite que dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons (et donc la densité d'états vides) est différent pour les électrons de spin up et de spin down, la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (up) ou antiparallèle (down) par rapport à l'aimantation macroscopique locale. Cette propriété appelée diffusion dépendant du spin, est la troisième brique de base de la spintronique.

Enfin, lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de Spin, importante. Cet effet d'accumulation de spin est la quatrième brique de base de la spintronique.

L'asymétrie de spin, la diffusion dépendante du spin, l'approximation de Mott et l'accumulation de spin sont à l'origine des propriétés originales observées dans les structures alternant métaux magnétiques, métaux non magnétiques, isolants et semi conducteurs. Une description plus détaillée de ces effets peut être trouvée dans la référence [1].

2.2. La magnétorésistance géante et les têtes de lecture pour disques durs

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la Magnétorésistance géante (Giant Magneto Resistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'A. Fert [2]. Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Les amplitudes observées sont d'un, voire de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans des métaux simples (figure2.1).

Des structures artificielles plus complexes, appelées vannes de spin, ont ensuite été développées à IBM-Almaden pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. Dans la géométrie usuelle où le courant électrique circule parallèlement au plan des couches, la magnétorésistance géante est directement liée au phénomène de diffusion dépendant du spin. Cependant, dans le cas particulier où le courant circule perpendiculairement au plan des couches, l'effet d'accumulation de spin devient également important.

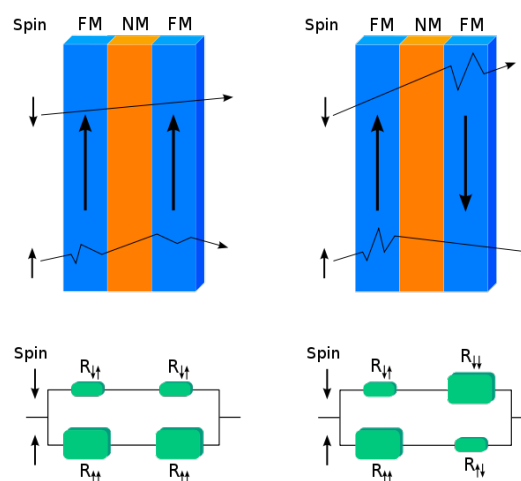


Fig.2.1. Magnétorésistance géante *spin-valve*.

La magnétorésistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information (e.g. disque dur, floppy, bande, ...) et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs (environ 1 milliard de têtes par an) est constituée de têtes magnéto résistives de type vanes de spin. En parallèle, les applications comme capteurs de champ ultra sensibles pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor.



Fig.2.2. Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.

2.3 La magnétorésistance tunnel et les mémoires magnétiques à accès aléatoire

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel, a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques [3].

Un comportement similaire est observé, à savoir une variation importante de la résistance de la jonction lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient.

La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, soit une variation relative proche de 50%, associée l'impédance élevée (de 0.1 à 100k Ω), proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels, permettent d'envisager utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique.

La nature intrinsèquement stable du magnétisme permet d'envisager la réalisation de mémoires qui combindraient la rapidité des SRAM, la densité des DRAM et le caractère non volatile des Flash. Des prototypes fonctionnels de MRAM ont déjà démontré la validité de l'approche et la plupart des grands groupes industriels du domaine de la microélectronique projettent la mise sur le marché rapide de composants fonctionnels.

Paradoxalement, malgré l'avènement imminent de produits commerciaux, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que présentant le même comportement « macroscopique » que la magnétorésistance géante, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel est différent.

Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant. Un autre enjeu important du domaine est la recherche de matériaux ferromagnétiques demi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent (l'asymétrie de spin est de 100%).

Parmi ces matériaux, les manganites du type LaSrMnO₃ ont permis d'obtenir des amplitudes de magnétorésistance tunnel de 1800% correspondant à une polarisation en spin de l'émission tunnel de 95%. Cependant la température maximale utile de LaSrMnO₃ est trop basse pour des applications dans l'électronique grand public. D'autres pistes sont actuellement à l'étude pour obtenir des matériaux demi-métalliques de température de Curie plus élevée.

Enfin, un autre challenge concerne la commutation de la cellule de mémoire magnétique, effectué aujourd'hui en quelques nanosecondes par application d'un champ magnétique créé par des lignes de courant. La réduction du temps de commutation et de la puissance consommée lors du processus d'écriture est aujourd'hui le principal écueil au développement des MRAM. Parmi les approches envisagées, la commutation directe à partir d'un courant électrique polarisé en spin (e.g. a forte asymétrie de spin) a récemment été Démontrée [4].

2.4. L'injection de spin et les composants actifs

L'étape suivante après les MRAM devrait logiquement être l'intégration de matériaux magnétiques et semi-conducteurs dans une même hétérostructure, dite « hybride ». L'objectif est ici d'obtenir des composants qui combinent les propriétés de matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin et la capacité des semi-conducteurs à manipuler des signaux électrique ou optiques. Par exemple, un concept de transistor de spin a ainsi été proposé, dans lequel un courant polarisé en spin circule dans un canal semi-conducteur entre une source et un drain ferromagnétiques, le spin des porteurs dans le canal semi-conducteur pouvant être modulé par une tension de grille et/ ou un champ magnétique [5].

Une modification de l'orientation magnétique de la source ou du drain change les propriétés du transistor, ce qui permet d'imaginer des composants reprogrammables à volonté par modification de reconfiguration d'éléments magnétiques.

D'autres composants ont été récemment proposés, comme une diode électroluminescente magnétique (spin-LED), un interrupteur de spin ou encore un filtre à spin.

2.5. Les semi-conducteurs magnétiques et l'intégration ultime

Les progrès ont été assez lents dans le domaine des composants hybrides, en raison de la difficulté à injecter efficacement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, en raison de la grande différence de densité de porteurs dans

les deux matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs ferromagnétiques qui pourraient être hétéro-épitaxiés sur le semi-conducteur « Actif ». Ainsi l'arséniure de gallium GaAs devient ferromagnétique au-dessous de 150 K quand on le dope avec du manganèse.

Il est par ailleurs facile à intégrer dans la filière technologique des semi-conducteurs de composés III-V (GaAs, AlAs, InP,...) dont le domaine d'application se situe dans le domaine de l'optoélectronique et l'électronique rapide. Pour envisager sérieusement des applications, il est maintenant indispensable de trouver d'autres composés semi-conducteurs ferromagnétiques pouvant fonctionner à des températures nettement au dessus de la température ambiante.

A plus long terme, l'enjeu majeur serait de pouvoir intégrer un semi-conducteur magnétique dans la filière technologique du silicium et créer ainsi des composants hybrides en électronique grand public.

2.6 Conclusion

L'électronique de spin est encore une science en devenir dont nous n'entrevoions qu'une partie du potentiel. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique) à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur) devrait ouvrir la voie à une génération de composants électronique ou optoélectroniques « intelligents », combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce.

L'avènement des MRAM en substitution des mémoires Flash telles qu'utilisée aujourd'hui, par exemple, dans les applications nomades (téléphones portables, assistants personnels, appareils photo numériques, etc...) n'est que le premier pas d'une révolution annoncée.

Références

- [1] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, (2006).
- [2] G. E. Moore, *Proceedings of the IEEE* **86**, (1998) 82-85.
- [3] B. D. Rizzo, NVIDIA Introduces Ge Force GTX TITAN: DNA Of The World's Fastest Supercomputer, Powered By World's Fastest GPU, <[http://nvidianews.nvidia.com/Releases/NVIDIA-Introduces-GeForce -GTX-TITAN-DNA-of-the-World-s-Fastest-Supercomputer-Powered-by-World-s-Fa-925.aspx](http://nvidianews.nvidia.com/Releases/NVIDIA-Introduces-GeForce-GTX-TITAN-DNA-of-the-World-s-Fastest-Supercomputer-Powered-by-World-s-Fa-925.aspx)> (2013).
- [4] N. S. Kim, T. Austin, D. Baauw, T. Mudge, K. Flautner, J. S. Hu, M. J. Irwin, M. Kandemir and V. Narayanan, *Computer* **36**, (2003) 68-75.
- [5] D. D. Awschalom and M. E. Flatte, *Nature Physics* **3**, (2007) 153-159.
- [6] G. A. Prinz, *Science* **282**, (1998)1660-1663.

Chapitre 3

Investigation des propriétés
physiques du composé ReCrTe

Investigation des propriétés physiques du composé ReCrTe

3.1. Introduction

Les matériaux magnétiques à base de la phase cristallographique Cl_b particulièrement les alliages half-Heusler ont eu un grand intérêt pour les théoriciens et les expérimentateurs depuis leurs découvertes par Heusler [1-25]. Les alliages full et half-Heusler présentent 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 [2, 18].

Dans le présent travail, nous étudions les propriétés structurale, électroniques, magnétique, mécaniques et le comportement half-métallique du composé ReCrTe par la méthode des premiers principes. L'importance de ce matériau est remarquée à travers l'étude des caractéristiques de la structure de bande électronique et le comportement magnétique, ce même phénomène est remarqué pour d'autres composés half-Heusler, notamment le composé NiMnSb. La plus grande différence entre les deux composés étant le moment magnétique total du composé ReCrTe est inférieur au moment magnétique total du composé NiMnSb [3,19]. Selon la structure Cl_b et le nombre total des électrons de valence, le composés ReCrTe avéré être un ferromagnétique half-métallique.

La structure de bande électronique de ce composé peut être caractérisée comme métallique pour le spin-up, tandis qu'elle est semi-conductrice pour le sens opposé du spin.

3.2. L'électronique de spin (spintronique) :

L'électronique de spin est une discipline récente née de la rencontre de l'électronique et de magnétisme [4]. Elle permet d'améliorer les performances des dispositifs électroniques actuels mais surtout d'ouvrir de nouvelles possibilités. Pour l'instant, les recherches dans ce domaine ont surtout permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [5]. Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique.

Cette combinaison demande dans la plupart du temps d'associer plusieurs propriétés dans une seule structure ayant les caractéristiques désirées.

C'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [6].

Ce domaine de l'électronique a émergé dans les années 1988-1989 (Baibich 88-Binash 89) avec la découverte d'un effet résistif dépendant de l'aimantation dans un système multicouche : la magnétorésistance géante (GMR) (Giant Magnéto Resistance). L'intérêt pour ce phénomène physique a pris une ampleur considérable une dizaine d'années plus tard avec son exploitation progressive pour la réalisation de capteurs magnétiques dans les dispositifs commerciaux très courants comme les têtes de lecture des disques durs. D'autres voies sont possibles pour créer des matériaux aux propriétés utiles en électronique de spin.

Les premières études ont porté sur les semi-conducteurs II-III comme CdTe ou le HgTe dopés par du Mn. L'effort de recherche s'est ensuite orienté sur les III-V suite à l'observation du ferromagnétique dans le $\text{In}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x \approx 0,18$) et dans le $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ ($0,015 \leq x \leq 0,07$) [7]. Depuis 1996, le $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ est le semi-conducteur ferromagnétique le plus étudié, sont

ferromagnétisme ainsi que celui des autres DMS III-V et II-V est en grand partie compris. Beaucoup d'expériences d'injection d'un courant polarisé en spin à partir de $Ga_{(1-x)}Mn_xAs$ dans GaAs ont été réalisées avec succès.

3.3. Définition d'un matériau half-métallique :

Dans les années 1980, de Groot et al [16] sont les premiers qui ont découvert l'existence de ce nouveau type de matériau half-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de fermi à l'intérieur de l'intervalle d'énergie qui sépare la bande de conduction et la bande de valence dans la densité d'états pour une orientation de spin mais possèdent un caractère métallique pour l'autre orientation de spin (c.à.d. que le niveau de fermi coupe les bandes d'énergies), cela signifie qu'une polarisation entre les spins se produit. Cette polarisation (p) peut être définie comme suit :

$$P = \frac{N^\downarrow(E_F) - N^\uparrow(E_F)}{N^\downarrow(E_F) + N^\uparrow(E_F)} \quad (3.1)$$

Depuis son introduction par De Groot et ses collègues, la notion de half-métallique ferromagnétique a suscité un grand intérêt. Un half-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 tour du 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.

3.4. Structure du composé ReCrTe

Les alliages Heusler sont définis comme étant des composés intermétalliques ternaires [1]. A la composition stoechiométrique, les alliages half- Heusler (XYZ) cristallisent dans la structure $C1_b$ comme le montre la fig. (3.1). Les éléments associés à X, Y et Z sont Re, Cr et Te, respectivement.

La cellule de l'unité se compose de quatre sous-réseaux cubiques faces centrées avec les positions (0,0,0) pour Re, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ pour Cr et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ pour Te. Le site $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ est inoccupé dans les composés half-Heusler.

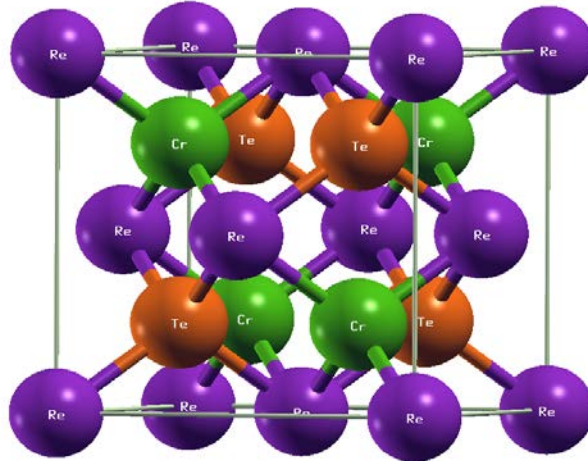


FIG. 3.1. La structures Cl_b adaptées par les alliages half-Heusler. Le réseau est constitué de 4 réseaux c.f.c. interpénétrés. Dans le cas des alliages half-Heusler (XYZ) [20].

3.5. Les détails de calcul

L'optimisation de la géométrie, les calculs de structure électronique et les propriétés magnétiques sont réalisées en utilisant la méthode FP-LAPW mis en œuvre dans le package WIEN2K [21]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) en fonction du paramétrage Perdew-Burke-Ernzerhoft (PBE) [22] est utilisée pour la corrélation d'échange fonctionnel, et les effets relativistes sont pris en compte dans l'approximation scalaire. Nous n'avons pas inclus dans le travail présenté dans la première partie de l'effet de couplage spin-orbite. Nous prenons $R_{mt}K_{max}$ égal à 8,0 et $l=10$. Nous avons choisi le rayon RMT proportionnel aux rayons ioniques correspondants et est aussi grand que possible à condition que les sphères ne se chevauchent pas. Un test de convergence de l'énergie totale par rapport au nombre de points k dans la

première partie de la zone de Brillouin montrent que 3000 points k sont suffisants pour obtenir la précision de l'énergie de 10^{-5} Ry.

3.6. Résultats et discussion

3.6.1. Les propriétés électroniques et magnétiques

On a calculé d'abord l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les états ferromagnétique et paramagnétiques du composé ReCrTe. Ces variations sont représentées sur la fig. (3.2). A partir de la figure on peut constater que la variation des énergies en fonction de la variation du volume pour la phase ferromagnétique est inférieure à celle de la phase paramagnétique. Ce qui implique que notre matériau est plus stable dans la phase ferromagnétique et il possède un moment magnétique. Le tableau (3.1) illustre les valeurs estimées pour la constante d'équilibre du réseau a_0 , le volume V_0 , l'énergie E_0 et la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique ΔE , qui sont déterminés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan [23].

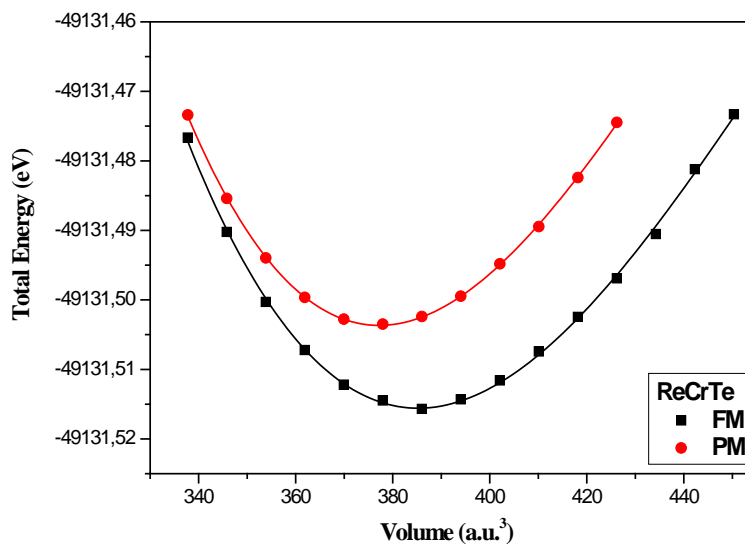


FIG.3.2. L'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les états paramagnétique (PM) et ferromagnétique (FM) du composé ReCrTe.

	$A_0/\text{\AA}$	E_0/eV	$V_0/\text{a.u.}^3$	$\Delta E/\text{eV}$
ReCrTe	6.0921	- 668468.5554	381.4583	0.1632

Table. 3.1. Les valeurs estimées du paramètre de maille a_0 , volume V_0 , l'énergie E_0 et la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique ΔE .

Les structures de bandes du composé ReCrTe ferromagnétique pour les spins up et down sont présentées sur la fig. (3.3) et fig. (3.4). La densité d'états des électrons de spin up présente un chevauchement des états de la bande de conduction et les états de la bande de valence. Le niveau de fermi se trouve dans la bande de conduction ce qui donne un caractère métallique a ce composé pour les spins up. Alors que pour le canal de spin minoritaire (down), il y a un écart d'énergie autour du niveau de fermi entre les états de la bande de conduction et les états de la bande de valence ce qui donne le caractère semi-conducteur pour les spins down, cet écart est l'énergie du gap mesuré entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence, il est évalué d'environ 0.213 eV.

En conséquence, ce système est à moitié métallique ferromagnétique, c.a.d. il a un caractère métallique pour le canal de spin majoritaire et semi-conducteur pour le canal de spin minoritaire, ce phénomène est similaire à la ferromagnétique half-métallique de NiMnSb et FeMnSb [24]

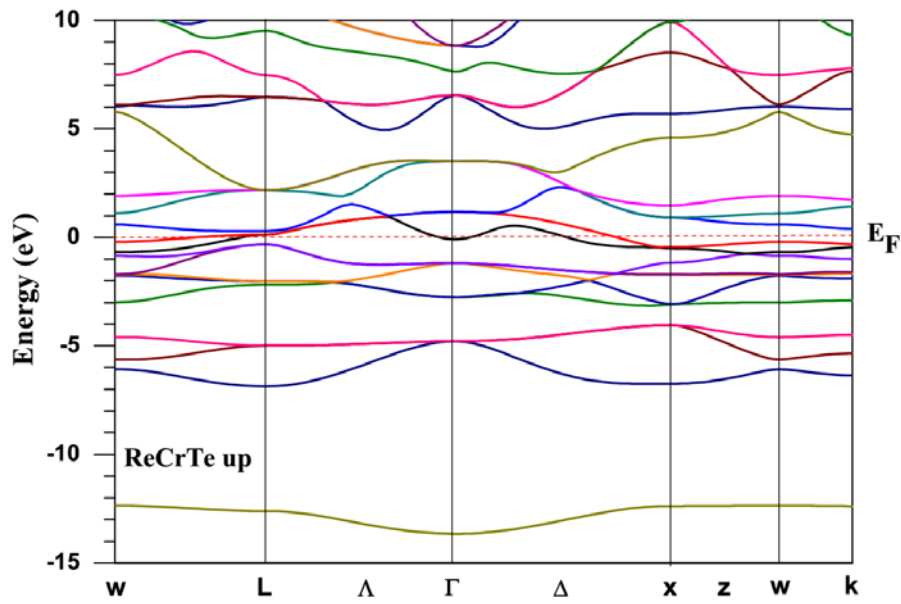


FIG.3.3. La structure de bande électronique pour les électrons de spin majoritaires dans ReCrTe.

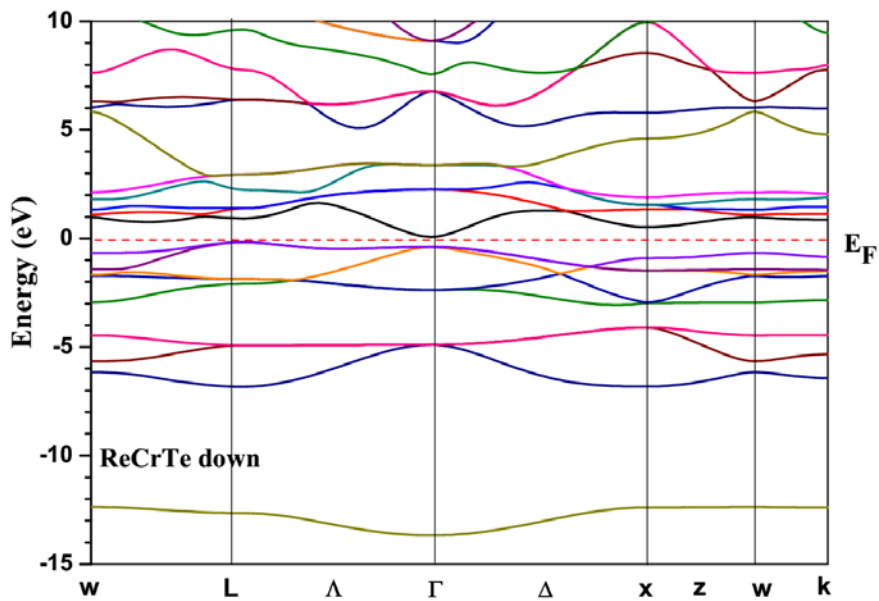


FIG.3.4. La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans ReCrTe.

3.6.2. L'origine de l'écart half-métallique

En 1983, Groot et al. [25, 26] ont découvert le caractère ferromagnétique half-métallique dans les composés half-Heusler NiMnSb et PtMnSb. Depuis, plusieurs efforts ont été consacrés à l'étude des propriétés électroniques, magnétique et le comportement half métallique de ces systèmes sur la base des calculs de la structure de bande [20].

L'interaction des divers éléments sont responsables du caractère magnétique et half-métallique du composé ReCrTe, ces éléments principaux sont essentiellement la symétrie de la structure cristalline $C1_b$, les liaisons covalentes, et l'interaction des électrons des états Cr-3d et les états Re-3d [23].

Dans la fig. (3.5), nous représentons les densités d'états totales et partielles calculées pour le composé ReCrTe. Il est clair que la densité totale d'états résulte de la contribution des densités états partiels de chaque élément du composé ReCrTe, notamment les états d de Re et Cr au tour du niveau de fermi, par contre les états p sont négligeable et se trouve essentiellement à base énergie dans l'intervalle [-7, -4], ce qui explique que l'origine du gap semiconducteur est engendré par l'interaction des états d des éléments de transition Re et Cr. Nous avons illustré sur la figure (3.5) seulement les densités d'états d de Re et Cr et p de Te qui contribue réellement à la densité totale.

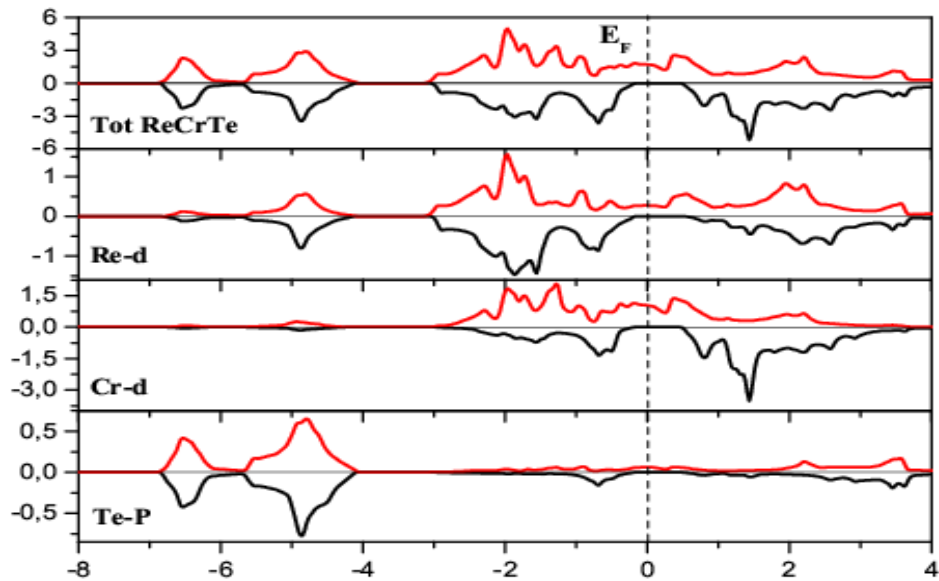


FIG.3.5. Les densités d'états DOS partiel et total calculée pour le composé ReCrTe.

Le moment magnétique total et partiel calculé pour le composé ReCrTe sont répertoriés dans le tableau (3.2). μ_{tot} égal à $1 \mu_B$ et situés principalement en atome Cr. Il est clair que la présence des éléments magnétique tel que Cr et Mn dans les composés va induire sans doute un moment magnétique total qui dans la plupart des cas non nul.

Composé	Moment magnétique Local (μ_B)			int	Total (μ_B)
	Re	Cr	Te		
ReCrTe	-0.43113	1.48168	-0.00815	-0.04528	0.99712

Table. 3.2. Le moment magnétique total (μ_{tot}), le moment magnétique local de chaque élément et le moment magnétique dans la région interstitielle (μ_{int})

Le moment total des alliages half-Heusler half-métallique peut être estimée par la règle $\mu_{tot} = Z_t - 18$; étant donné que Z_t est le nombre total d'électrons de valence, sa valeur est la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down $Z_t = N^\uparrow + N^\downarrow$, tandis que le moment total μ_{tot} est la différence $\mu_{tot} = N^\uparrow - N^\downarrow$. Depuis 9 bandes minoritaires de l'alliage half-Heusler sont entièrement occupés, nous obtenons la règle simple de 18 pour la semi-métallique dans la structure $C1_b$.

Dans les alliages full-Heusler avec la structure $L2_1$ il y a 12 bandes minoritaires entièrement occupés et le moment total $\mu_{tot} = Z_t - 24$ [28-34]. ReCrTe a 19 électrons de valence, 6 de Re, 7 de Cr, et 6 de Te. Le moment magnétique total calculé est en accord avec la règle de $\mu_{tot} = Z_t - 18$.

Pour vérifier la stabilité du caractère half-métallique et ferromagnétique (c.à.d le passage d'un half-métal a un métal pur) du composé ReCrTe, nous avons étudié la variation du gap half-métallique on fonction du paramètre de maille dans l'intervalle $[-4, +4\%]$, on a remarqué que le composé ReCrTe préserve son comportement half-métallique dans cet intervalle. Ce qui indique que le composé ReCrTe est plus stable que les composés NiMnSb and NiCrSe [28], ou la délitation renforce le comportement half-métallique et la contraction détruit cette nature. A partir de la fig. (3.5) qui représente la variation des moments magnétique en fonction du paramètre de maille, il est clair que le moment magnétique reste constant quelque soit la valeur du paramètre de maille dans l'intervalle $[-4, +4\%]$, on peut conclure que le composé ReCrTe est un matériau half-métallique ferromagnétique stable, qui peut être utilisé dans la technologie spintronique.

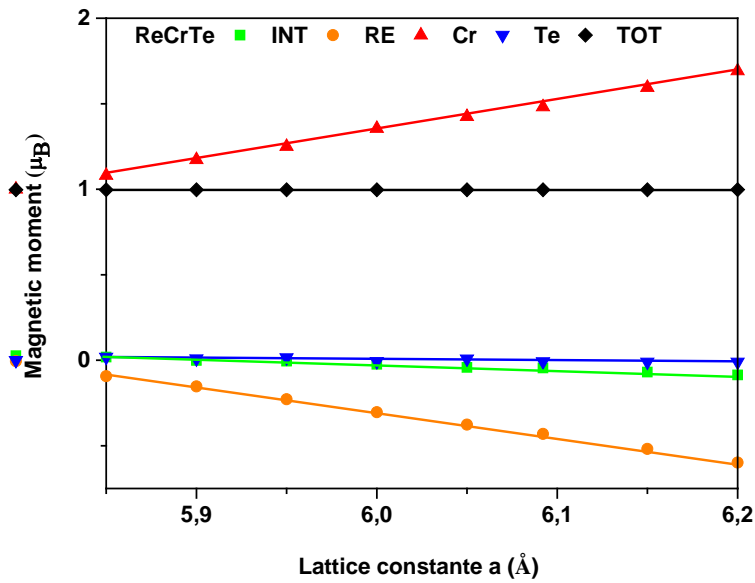


Fig.3.6. La variation des moments magnétiques en fonction du paramètre de maille.

3.6.3. Les propriétés mécaniques

Les constantes élastiques interprètent la relation entre le comportement dynamique et mécanique du solide, et donnent des informations sur la nature des forces intervenant dans le solide et apportent une indication sur la stabilité et la rigidité des matériaux. Les constantes élastiques C_{ij} sont calculées par la méthode “stress–strain” [24].

Puisque ReCrTe est cubique nous avons utilisé les critères de Born pour vérifier la stabilité de la structure. Les paramètres élastiques qui dérivent des constants élastiques sont donnés par [29] :

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (1)$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12}) C_{44} / (4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})) \quad (2)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (3)$$

$$B = (1/2)(B_R + B_V) \text{ and } G = (1/2)(G_R + G_V) \quad (4)$$

$$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)], E=9BG/(3B + G) \quad (5)$$

$$A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12}) \quad (6)$$

Les critères de Born pour vérifier la stabilité de la structure sont :

$$(C_{11}+2C_{12})/3>0, C_{44}>0, (C_{11}-C_{12})/2>0 \text{ and } C_{12}<B<C_{11} \quad (7)$$

Les constants élastiques calculés du composé ReCrTe de structure $C1_b$ sont données dans le tableau (3.3). Les résultats montrent que ce composé est mécaniquement stable.

Le module Young E donne des informations sur la rigidité du matériau. Le solide est rigide lorsque la valeur de ce module est élevée. La valeur estimée de ce module pour le composé ReCrTe est 224.0045 GPa.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	G/B	ν	E	A
ReCrTe	210.78	129.10	148.36	156.33	88.80	0.6	0.26	224.00	3.63

Table. 3.3: les valeurs estimées des constantes élastiques C_{ij} (GPa), B (GPa), G (GPa), B/G, A, E et ν .

La pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) prédit la nature fragile ou ductile du matériau. Le matériau est ductile si cette pression est négative par contre il est fragile si la pression est positive. La valeur calculée de la pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) pour ReCrTe est négative ce qui indique que ce matériau est ductile.

Le rapport de Poisson ν détermine la nature des forces de liaisons. Les valeurs du rapport de Poisson ν qui correspondent aux liaisons covalentes et ioniques sont approximativement 0.1 et 0.25 pour la structure $C1_b$, respectivement [30]. La valeur obtenue de ν est 0.26. C'est à dire que la nature ionique est la plus

dominante dans notre composé. La valeur typique de G/B pour les matériaux ioniques est 0.6 et 1.1 pour les matériaux covalents [31]. La valeur calculée de G/B est approximativement égale 0.6, ce qui confirme la nature ionique de notre matériau.

3.7. Conclusion

Le composé half-Heusler ReCrTe est un matériau ferromagnétique half-métallique, il se comporte comme métal pour les bandes de spin majoritaire (up) et comme semi-conducteur pour les bandes de spin minoritaire (Down). L'écart provient de la forte hybridation entre les états (d) de l'atome Cr et l'atome Re.

L'élément sp (Te) est très important pour les propriétés physiques des alliages half-Heusler il assure la stabilité structurale Cl_b . Le moment magnétique total μ_{tot} est $1\mu_B$, il est situé principalement en atome Cr. Le moment magnétique total μ_{tot} calculé est en accord avec la règle de $\mu_{tot} = Z_t - 18$. L'étude de la variation du gap half-métallique et les moments magnétiques en fonction du paramètre de maille dans l'intervalle $[-4, +4\%]$ prouve que notre composé préserve son caractère ferromagnétique et half-métallique dans ce domaine.

L'investigation des propriétés mécanique révèle que le composé est mécaniquement stable, dure et que les liaisons ioniques dominant.

Références

- [1] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **5**, (1903) 219.
- [2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, Appl. Phys. **55**, (1984) 2151.
- [3] I. Galanakis and P. H. Dederichs, J. Phys. : *Condens. Matter* **676**, (2005) 1.
- [4] K. Endo, T. Phayama and R. Kitamura J. Phys. Soc. Jpn. **19**, (1964) 1494.
- [5] J. Kubler, Physica B **127**, (1984) 257.
- [6] R. Dunlap, G. Stroink and K. Dini, J. Phys. F. Met. Phys. **16**, (1986) 1083.
- [7] W. Zukovski, A. Andrejezuk, L. Dobrzyeski, M. J. Cooper, M. A. G. Dixon, S. Gardelis, P. K. Lawson, T. Buslaps, S. Kaprzyk, K. U. Neumann and K. R. Ziebeck, J. Phys.: condens. Matter **9**, (1997) 10993.
- [8] J. Worgull, E. Petit and J. Trivisonno, Phys. Rev. B **54**, (1996) 15695.
- [9] S. Plogmann, T. Schlatholter, J. Braun and M. Neumann, Phys. Rev. B **60**, (1999) 6428.
- [10] S. Ishada, J. Ishada, S. Asano and J. Yamashita, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, (1978) 1239.
- [11] J. Kubler, A. R. Williams and C. B. Sommers, Phys. Rev. B **28**, (1983) 1745.
- [12] S. Fujii, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, (1989) 3657.
- [13] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, J. Phys. Chem. Solids. **34**, (1973) 1647.
- [14] A. A. Aquela, J. Enkovaara, K. Uliakko and R. E. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter **11**, (1999) 2017.
- [15] A. Deb and Y. Sakurai, J. Phys.: Condens. Matter **12**, (2000) 2997.
- [16] K. Kakeshita and K. Ullakko, MRS Bulletin **27**, (2002) 105.
- [17] R. Mullner, V. A. Chermenko and G. Kostorz, Ser. Mater. **49**, (2003) 129.
- [18] V. A. Chernenko, V. A. L'vov, R. Mullner, G. Kostorz and T. Takagi, Phys. Rev. B **69**, (2004) 134410.
- [19] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev and S. S. Kulkov, Solid State commun. **130**, (2004) 793.

- [20] S. E. Kulkova, S. V. Ereemeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov and G. E. Rudenski, *Materials Transactions* **47**, (2006) 599.
- [21] R. A. de Groot, A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **61**, (1986) 330.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S. B. Trickey, *comput. Phys. Commun.* **59**, (1990) 399.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865.
- [24] M. A. Blonco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158**, (2004) 57.
- [25] M. A. Blonco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, *J. Mol. Struct.Theochem.* **368**, (1996)245.
- [26] E. Francisco, M. A. Blonco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* **63**, (2001) 049107.
- [27] O. Merabiha, T. Seddik, R. Khenata, G. Murtaza, A. Bouhemadou, Y. Takagiwa, S. Bin Omran and D. Rached, *Journal of Alloys and Compounds* **586**, (2014) 529.
- [28] A. Bouhemadou, R Khenata and B. Amrani, *Physica B* **404**, (2009) 3534.
- [29] F. Peng, H. Fu and X. Yang, *Physica B* **403**, (2008) 2851.
- [30] K. Selçuk and K. Nazmiye, *Intermetallics* **46**, (2014) 45.
- [31] S. Y. Lin, X. B. Yang and Y. J. Zhao, *J. Magn. Magn. Mater.* **350**, (2014) 119.
- [32] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, (1944) 244.
- [33] M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, J. Wijngaard, C. F. van Bruggen, C. Haas and K. H. J. Buschow, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, (1989) 2341.
- [34] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, (1983) 2024.
- [35] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 134428.
- [36] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 174429.

Résumé

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est utilisée pour étudier les caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques et le comportement half-métallique du composé half-Heusler ReCrTe. Les calculs sont réalisés via l'approche computationnelle FP-LAPW dans le cadre de l'approximation des gradients généralisée GGA paramétrée par Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) et implémenté comme une corrélation et échange fonctionnelle autant qu'une partie de calcul de l'énergie total. A partir de l'analyse de la structure des bandes d'énergies et des densités d'états calculées, une forte hybridation entre les états d des atomes du métal de transition de forte valence (Re) et les états d des atomes du métal de transition de faible valence (Cr) est observée. De plus, les densités d'états totales et partielles (DOS) et les résultats des moments magnétiques de spin révèlent que ces composés sont à la fois stables et half-métallique ferromagnétique idéaux. Les effets du volume de la maille élémentaire sur les propriétés half-métalliques et magnétiques sont cruciaux. Il est intéressant de noter que nos résultats du moment magnétique total pour ReCrTe égale à $1\mu_B$ par maille élémentaire, obéit à la règle $\mu_{tot} = Z_T - 18$.

Abstract

First-principles spin polarized density functional theory (DFT) investigations of the structural, electronic, magnetic and mechanical characteristics of the half-Heusler, ReCrTe compound are carried out. Calculations are accomplished within the state of the art full-potential (FP) linearized (L) augmented plane wave (APW) computational approach framed within DFT. Generalized gradient approximation (GGA) parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) is implemented as an exchange correlation functional as a part of total energy calculation. From the analysis of calculated electronic band structure as well as density of states for both compounds, a strong hybridization between d states of the higher valent transition metal (TM) atom (Re) and lower valent TM atom of (Cr) is observed. Furthermore total and partial density of states (DOS) of ground state and the results of spin magnetic moments reveal that these compounds are both stable and ideal half-metallic ferromagnetic. The effects of the unit cell volume on magnetic properties and half-metallicity are crucial. It is worth noting that our computed results of total spin magnetic moments, for ReCrTe equal to $1\mu_B$ per unit cell, nicely follow the rule $\mu_{tot} = Z_T - 18$.

ملخص

باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية DFT تمت دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية المغناطيسية و الميكانيكية للمركب النصف-هاسلر ReCrTe. أجريت الحسابات على أساس مقارنة الكمون التام للموجات الخطية المتزايدة (FP-LAPW بتقريب معمم التدرج) (GGA) في إطار نظرية باري، بارك و ارنزرهف (PBE) باعتبارها بالأخص علاقة تبادل وظيفية أكثر من كونها جزء من حساب الطاقة الكلية. من خلال التحليل البنيوي للأشرطة الطاقوية و كثافة المستويات المحسوبة من اجل هذا المركب لوحظ تهجين قوي بين الحالات (d) للذرات ذات التكافؤ العالي (Re) والحالات (d) للذرات ذات التكافؤ المنخفض (Cr) للمعادن الانتقالية. دراسة كثافة المستويات العامة و الجزئية (DOS) و العزم المغناطيسي تبين أن هذا المركب هو نصف-معدن ممغنط مستقر. كما أن تأثير حجم الخلية الأساسية على الخواص نصف-معدنية و المغناطيسية كبير. انه لمن المهم الإشارة إلى أن نتائجنا في ما يخص العزم المغناطيسي الكلي ل ReCrTe يساوي $1\mu_B$ تخضع للقاعدة $\mu_{tot} = Z_T - 18$.