

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de Master en physique

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique computationnelle

Sur le thème intitulé:

**Etude ab-intio des propriétés structurales, électroniques et
magnétiques des alliages Full-Heusler Y2 Cr Ga**

Présenté Par :

ABID MOKHTAR

Soutenu le 08 /07/2019 devant le jury composé de :

Président	: kaarour abdalkarim	MCB Université de Saida
Rapporteur	: Abada Ahmed	MCB Université de Saida
Examineur	: Kouidri ismail	MCA Université de Saida
Examineur	: Saadaoui fatiha	MAB Université de Saida

Année universitaire : 2018/2019

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

A toute ma famille.

A tous mes amis et mes collègues et tous

ceux qui m'ont encouragé.

Abid mokhtar

Remerciements

Je remercie mon dieu qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire.

Nous tenons à remercier mon encadreur Monsieur Ahmed Abada à qui nous devons exprimer toute notre gratitude et notre reconnaissance pour ses conseils et son aide.

Je remercie les professeurs kaarour abdalkarim ,koudri ismail et M me Fatiha Saadaoui d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Je remercie Monsieur marbouh norredine pour ses conseils et aides scientifiques.

Je remercie tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à dans ce travail.

J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes amies et à tous mes collègues.

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I <i>L'intérêt des demi-métaux</i>	04
I.1 Introduction	05
I.2 Magnéto-résistance	06
I.3 Electronique de spin	07
I.4 Demi-métallicité des alliages Heusler	08
I.5 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin	10
Références	

Chapitre II <i>THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE</i>	13
II.1 Introduction	14
II.2 Approche ab-initio.....	14
II.2.1 Equation de Schrödinger d'un cristal.....	14
II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	15
II.2.3 Approximation Hartree (des électrons libres).....	16
II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	19
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	19
II.3.2 Les équations de Kohn-Sham	21
II.3.3 Traitement de terme d'échange et corrélation	23
II.3.4 Approximation de la densité locale (LDA)	24
II.3.5 Approximation du gradient généralisé (GGA)	26
II.4 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	27
Références	

Chapitre III <i>Ondes planes augmentées linéarisées</i>	32
III.1. introduction.....	33
III.2. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).33	
III.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	34
III.2.2 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)	37
III.3 Rôles des énergies de linéarisation	38
III.4 Développement en orbitales locales.....	39
III.4.1. Le rôle de la linéarisation ns de base.....	39
III.5 concept de le méthode FP-LAPW.....	42
III.6 Le code Wien2k.....	43
III.6.1 Wien2k	43
III.6.2 Algorithme du Wien2k.....	44
Références	
 Chapitre IV <i>Résultats et discussions</i>	48
IV.1. Introduction.....	49
IV.2. Les détails de calcul	51
IV.3. Propriétés structurales	52
IV.4. Propriétés électroniques	56
IV.4.1. Structures de bandes.....	56
IV.4.2. Densité d'états électroniques.....	62
IV.4.3. Origine du gap d énergie.....	63
IV.5. Propriétés magnétiques	64
IV.6 L'influence du paramètre de maille sur la demi-métallicitè	66
Références	
 Conclusion Générale	71

Table des figures

Figure I-1 Représentation schématique de la densité d'états $n(E)$ en fonction de l'énergie E pour un demi-métal. Les états occupés sont indiqués par les zones remplies. Les flèches indiquent les états majoritaire (\uparrow) et minoritaire (\downarrow).

Figure I-2 Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique .

Figure I-3 diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %. Les densités d'états sont représentées pour des électrodes ferromagnétiques « classiques », et pour des électrodes demi- métalliques, dans le cas où les deux électrodes ont leurs aimantations soit parallèles soit antiparallèles. Dans le cas parallèle, on observe une résistance faible entre les deux électrodes pour les deux types de matériaux, « classiques » ou demi-métalliques. Cependant, dans le cas antiparallèle, la résistance devient élevée dans le cas du ferromagnétique « classique » alors qu'elle devient infinie (en théorie) dans le cas du demi-métal. La magnétorésistance est donc infinie en théorie dans le cas des électrodes demi-métalliques.

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. Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).

Figure III-2. Le potentiel d'échange et de corrélation.

Figure III-3 L'organigramme du programme de wien2k.

Figure IV-1 Représentation schématique de la structure $L2_1$ pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ .

Figure IV-2 Energies totales calculées pour $Y_2 Cr Ga$ en fonction du volume pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

Figure IV-3 Energies totales calculées pour $Y_2 Cr Ga$ en fonction du volume pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

Figure IV-4 Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé $Y_2 Cr Ga$ pour des spins minoritaires.

Figure IV-5 Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé $Y_2 Cr Ga$ pour des spins majoritaires.

Figure IV-6 Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé Y₂ Cr Ga pour des spins minoritaires.

Figure IV-7 Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé Y₂ Cr Ga pour des spins majoritaires.

Figure IV-8 : Diagrammes d'énergie moléculaire : L'hybridation possible entre les orbitales « d » pour les états minoritaires de Y₂ Cr Ga

Figure IV-9 Densités des états totales pour l'alliage Heusler Y₂ Cr Ga

Figure IV-10-a Densités des états partielles de l'atome **Y₂** de l'alliage Heusler Y₂ Cr Ga

Figure IV-10-b Densités des états partielles de l'atome **Cr** .

Figure IV-10-c Densités des états partielles de l'atome **Ga**.

Figure IV-11 Densités des états totales pour l'alliage Heusler Y₂ Cr Ga.

Figure IV-12-a Densités des états partielles de l'atome **Y₂** de l'alliage Heusler Y₂ Cr Ga.

Figure IV-12-b Densités des états partielles de l'atome **Cr**

Figure IV-12-c Densités des états partielles de l'atome **Ga**

Figure IV-13. Moment magnétique total en fonction des paramètres de maille pour Y₂ Cr Ga.

Figure IV-14. Moments magnétiques partiels en fonction des paramètres de maille pour Y₂ Cr Ga.

Figure IV-15 Moment magnétique total en fonction des paramètres de maille pour Y₂ Cr Ga.

Figure IV-16 Moments magnétiques partiels en fonction des paramètres de maille pour Y₂ Cr Ga

Liste des tableaux

Tableau IV-1 Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Tableau IV-2 Les valeurs des paramètres de maille a (Å) pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM), la différence d'énergie entre les deux états ΔE (eV), 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 du gap G_{Maj} en (eV) pour les alliages Y2 Cr Ga

Tableau IV-4 les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiels en pour les alliages Y2 Cr Ga

Introduction

Générale

Introduction Générale

Introduction générale

L'électronique classique qui a envahi notre quotidien est basée sur le contrôle des courants de charges.

Ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers une nouvelle discipline appelée l'électronique du spin ou spintronique où 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.

Les alliages Heusler ont une catégorie particulière de composés intermétallique nommés d'après Friedrich Heusler qui, en 1903, a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants ne le sont pas. Depuis la prédiction de la demi-métallicité par Groot et al. en 1983, de l'alliage NiMnSb , l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux. Plusieurs alliages Heusler ont été ensuite révisés 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 Curie.

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

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Heusler Y_2CrGa en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où le traitement du potentiel d'échange et corrélation est fait par l'approximation GGA avec la méthode de FP-LAPW dans le code Wien2K.

Ce mémoire est structuré comme suit :

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

Introduction Générale

Le deuxième chapitre est destiné au fondement de la théorie de la 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-(L) APW (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.

Cette partie est destinée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Y_2CrGa .

I.1. Introduction

L'électronique de spin profite du spin de l'électron pour transporter l'information. Les jonctions magnétiques tunnels sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération de composants spintronique car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel (TMR) à température ambiante. Récemment, des taux de TMR excédant les 500% ont été obtenus en utilisant des barrières tunnels. D'autre part, ces dernières années le retournement de l'aimantation par courant polarisé en spin, en utilisant le couple de transfert de spin, a été mis en évidence. Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle à la constante d'amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi (**Figure I.2.b**) présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintronique comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs. Théoriquement, certains types de matériaux, tels que Fe_3O_4 [1],[2] CrO_2 [3] les pérovskites à valence mixte [4] et les alliages de Heusler[5], [6], ont été prédits comme étant des demi-métaux. En outre, cette propriété demi-métallique a été démontrée expérimentalement à basse température. Toutefois, les oxydes demi-métaux ont une faible température de Curie et donc la polarisation en spin doit être dérisoire à température ambiante. Les alliages Heusler, par contre, sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques, parce qu'un certain nombre d'entre eux ont généralement des températures de Curie très élevées [7] et offrent donc une possibilité de posséder le caractère demi-métallique même à température ambiante. De plus, ils jouissent d'une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie et leurs champs coercitifs sont très faibles.

I.2 .Magnétorésistance

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

La magnétorésistance géante est l'outil adéquat pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale a été développée dans les années 90. Elle concerne les têtes de lecture pour disques durs où un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information 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 est constituée de têtes magnétorésistives de type vannes de spin.

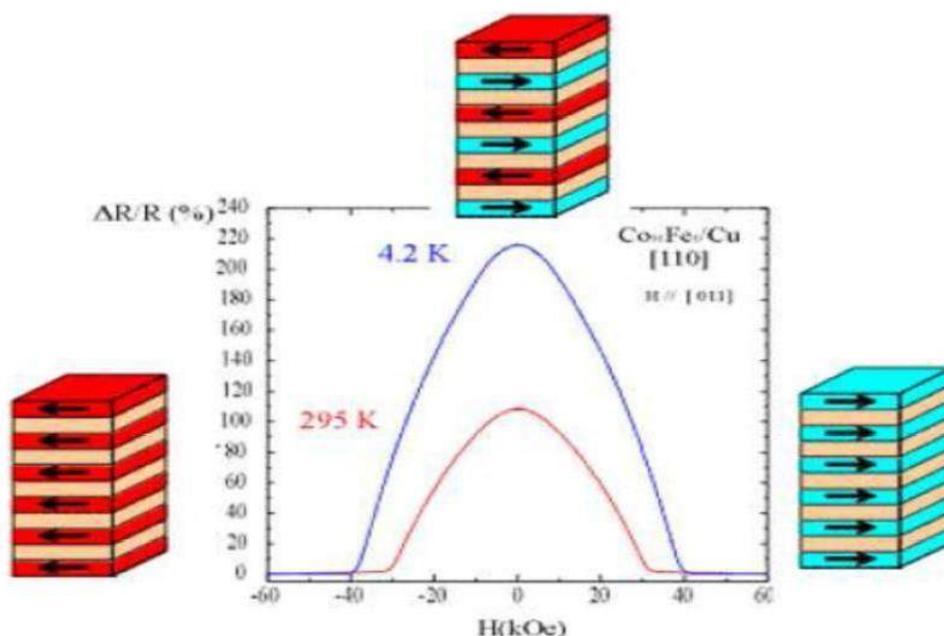


Figure I-1 Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.

Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR a été observé dans des jonctions tunnel métal / isolant/ métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques, d'où le

nom de magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel Magnéto- Resistance) [9]. Une variation importante de la résistance de la jonction est observée 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, permet d'utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Mémoire), 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.

Paradoxalement, en parallèle avec l'expansion vertigineuse des composants (spin)- électroniques, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que le comportement « macroscopique » de la GMR et de la TMR soit identique, le mécanisme physique à l'origine de chacun 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 émerge alors qui concerne la recherche de matériaux ferromagnétiques semi- métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent, et donc une asymétrie de spin de 100%.

I.3. Electronique de spin

La GMR a permis la réalisation de ce que l'on pourrait appeler une « vanne de spin » commandée par champ magnétique. En effet, il suffit d'employer deux couches magnétiques astucieusement choisies : l'une, appelée « couche dure », insensible, « n'obéissant pas » à un champ magnétique externe ; l'autre, appelée « couche douce », « obéissant », au contraire et voyant son aimantation tourner en fonction de l'intensité du champ magnétique extérieur. Ainsi, en fonction de son orientation, un champ magnétique externe va imposer au système une configuration parallèle ou antiparallèle: l'alignement relatif des deux filtres à spin et donc la valeur de la résistance électrique sont alors directement sensibles à l'intensité du champ

externe. Un tel dispositif devient ainsi un véritable capteur de champ magnétique très sensible.

Ce genre de capteur est employé dans les têtes de lecture des ordinateurs pour lire les bits magnétiques enregistrés sur les disques durs. Chaque année plus de 600 millions de têtes de lecture GMR sont fabriquées par l'industrie informatique. Dans la mesure où ses capteurs sont très petits, la densité des bits magnétiques peut être très élevée. Cela a justement conduit depuis une dizaine d'années à une augmentation très importante de la capacité des disques durs. Il s'agit d'une des

applications de cette nouvelle branche de l'électronique que l'on appelle pour des raisons évidentes l'électronique de spin ou spintronique [10].

I.4 .Demi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [11], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler : NiMnSb[11]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N_{\uparrow}(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N_{\downarrow}(E_F)$). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [12]:

$$p = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (1.2)$$

Les matériaux demi-métalliques ($P=1$) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

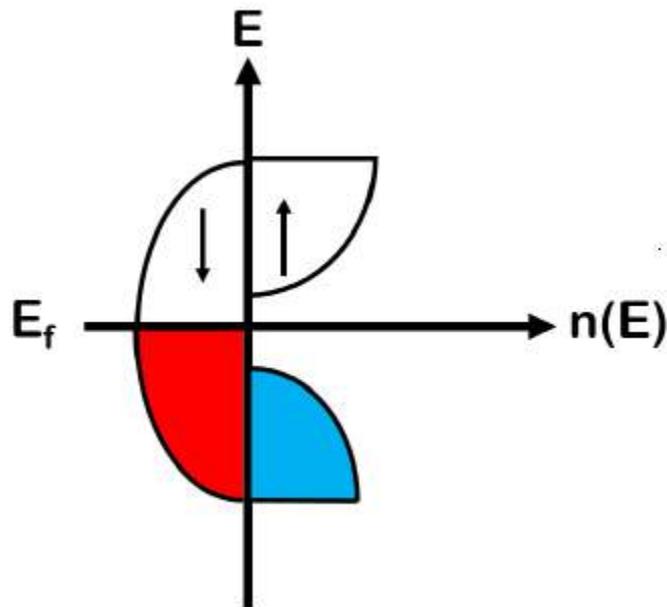


Figure I-1 Représentation schématique de la densité d'états $n(E)$ en fonction de l'énergie E pour un demi-métal. Les états occupés sont indiqués par les zones remplies. Les flèches indiquent les états majoritaire (\uparrow) et minoritaire (\downarrow).

Depuis l'étude de Groot[11], un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO_2 [13] ou le graphène [14] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallité des alliages Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, les premières indications de demi-métallité sont rapportées sur les couches de Co_2MnAl et de Co_2MnSn par Kübler[15] et de Co_2MnSi , Co_2MnGe par Ishida[16]. Le composé Co_2FeSi [17], [18] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement demi-métallique.

Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire comme, par exemple, les alliages $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$

[18] et $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}$ [19],[20]. Gercsi *et al.* [18] ont étudié les alliages à base de cobalt, de

forme quaternaire tel que le $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ et ont montré que la largeur de la bande interdite (gap)

de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al.

I .5 .L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin

Dans ce paragraphe, nous allons montrer quel est l'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin. Intéressons-nous au* cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demi- métalliques) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demi-métalliques.

Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin (Tisuan 2000). La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la **figure I-3** : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (**figure I-3-A**), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (**figure I-3-B**), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

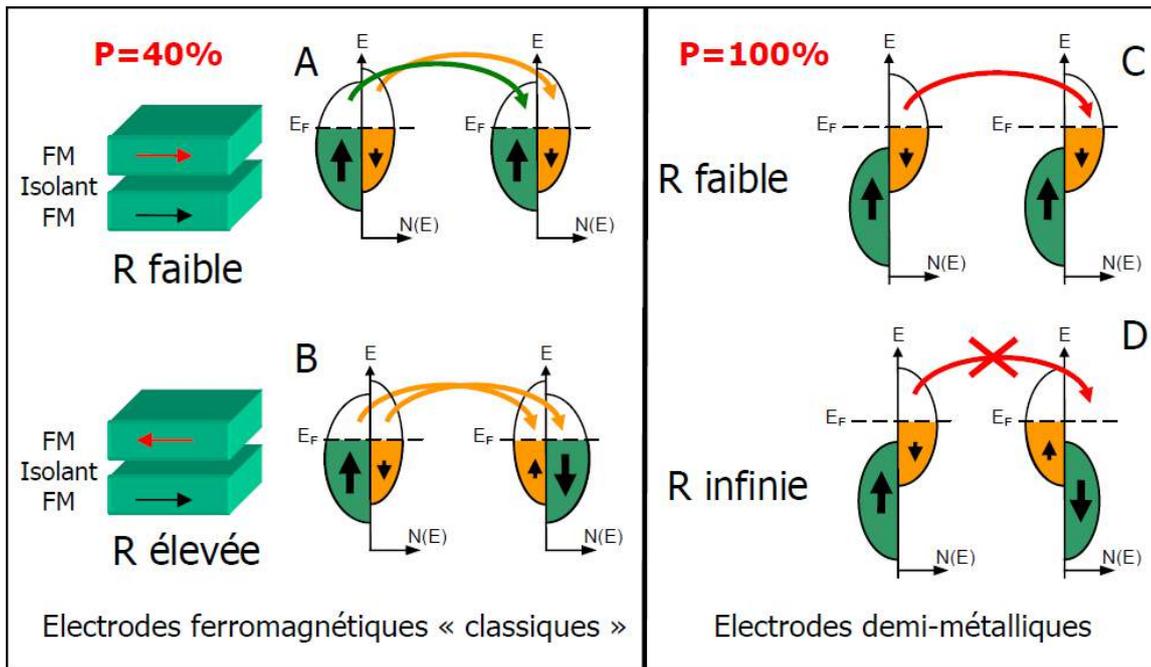


Figure I-3 diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %. Les densités d'états sont représentées pour des électrodes ferromagnétiques « classiques », et pour des électrodes demi-métalliques, dans le cas où les deux électrodes ont leurs aimantations soit parallèles soit antiparallèles. Dans le cas parallèle, on observe une résistance faible entre les deux électrodes pour les deux types de matériaux, « classiques » ou demi-métalliques.

Cependant, dans le cas antiparallèle, la résistance devient élevée dans le cas du ferromagnétique « classique » alors qu'elle devient infinie (en théorie) dans le cas du demi-métal.

La magnétorésistance est donc infinie en théorie dans le cas des électrodes demi-métalliques.

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métalliques, et en configuration parallèle (**figure I-3-C**), il existe un canal de spin permettant le passage des électrons. La résistance est donc faible. Par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (**figure I-3-D**), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée. La résistance est alors infinie en théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en théorie à une magnétorésistance tunnel infinie.

Références

- [1] Yanase and K. Siratori, "Band Structure in the High Temperature Phase of Fe_3O_4 ," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 53, no. 1, pp. 312–317, Jan. 1984.
- [2] Z. Zhang and S. Satpathy, "Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 24, pp. 13319–13331, Dec. 1991.
- [3] K. Schwarz, "CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. 1986.
- [4] J.-H. Park, Vescovo E., Kim H.-J., Kwon C., Ramesh R., and Venkatesan T., "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet," *Nature*, vol. 392, pp. 794–796, Apr. 1998.
- [5] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 1507–1523, Mar. 2007.
- [6] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [7] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, "Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review," *J. Phys.*
- [8] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier – février numéro 69 (2008).
- [9] M. Jullière, *Phys. Lett. A* 54, 225 (1975).
- [10] C:\Documents and Settings\pc\Bureau\mémoire chapitre1\Le prix Nobel de physique 2007 la magnétorésistance géante - Dossiers - Science_gouv_fr.mht.
- [11] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [12] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "Magnétorésistance géante et électronique de spin." Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10- Nov 2002.
- [13] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, 2002.
- [14] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [15] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- [16] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, "Theoretical search for half-metallic films of Co_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$)," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1998.

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 permet de résoudre le problème générale d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces (ions-électrons) à 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

Le 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].

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

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 $\rho(\mathbf{r})$ étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en \mathbf{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 Pierre Hohenberg 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 $\rho(r)$ 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 $\rho_0(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho_{found}(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{found} .

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

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

Ou : $F_{HK}[\rho_{found}]$ 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 $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{found}(r)$.

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

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 :

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

Par le problème plus simple :

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

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.

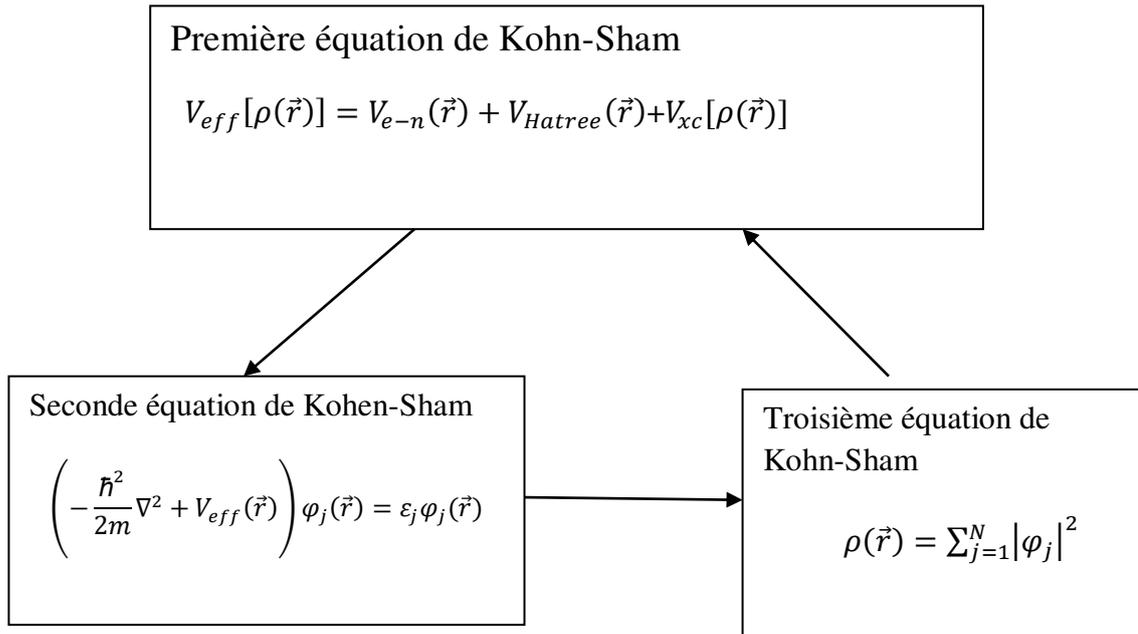


Figure II-1 Interdépendance des équations de Kohn-Sham

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

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 :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{X\alpha}(r) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (\text{II-33})$$

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 :

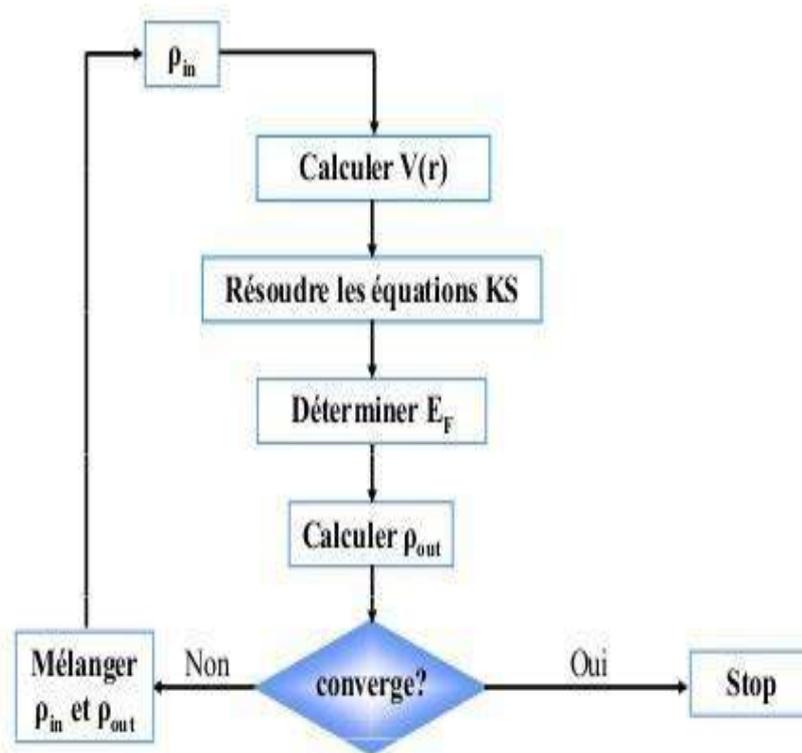


Figure II-2 Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

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)

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) :

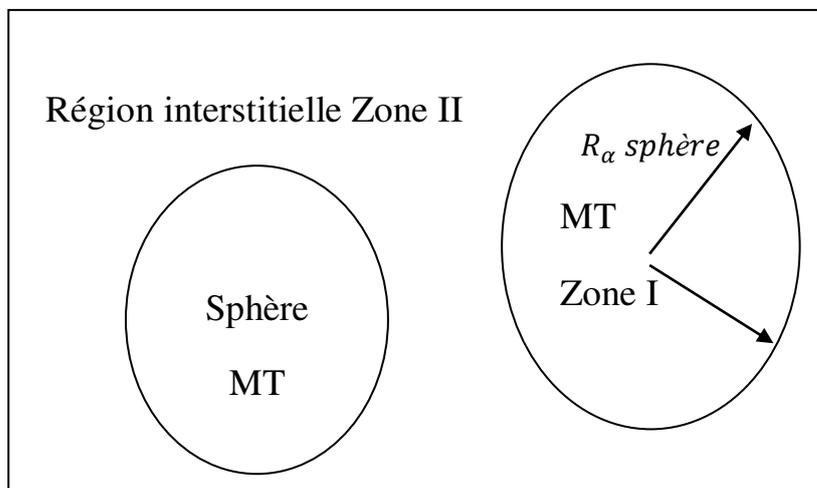


Figure III-1 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

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 :

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

(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 Potentiels 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 :

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

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

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

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.

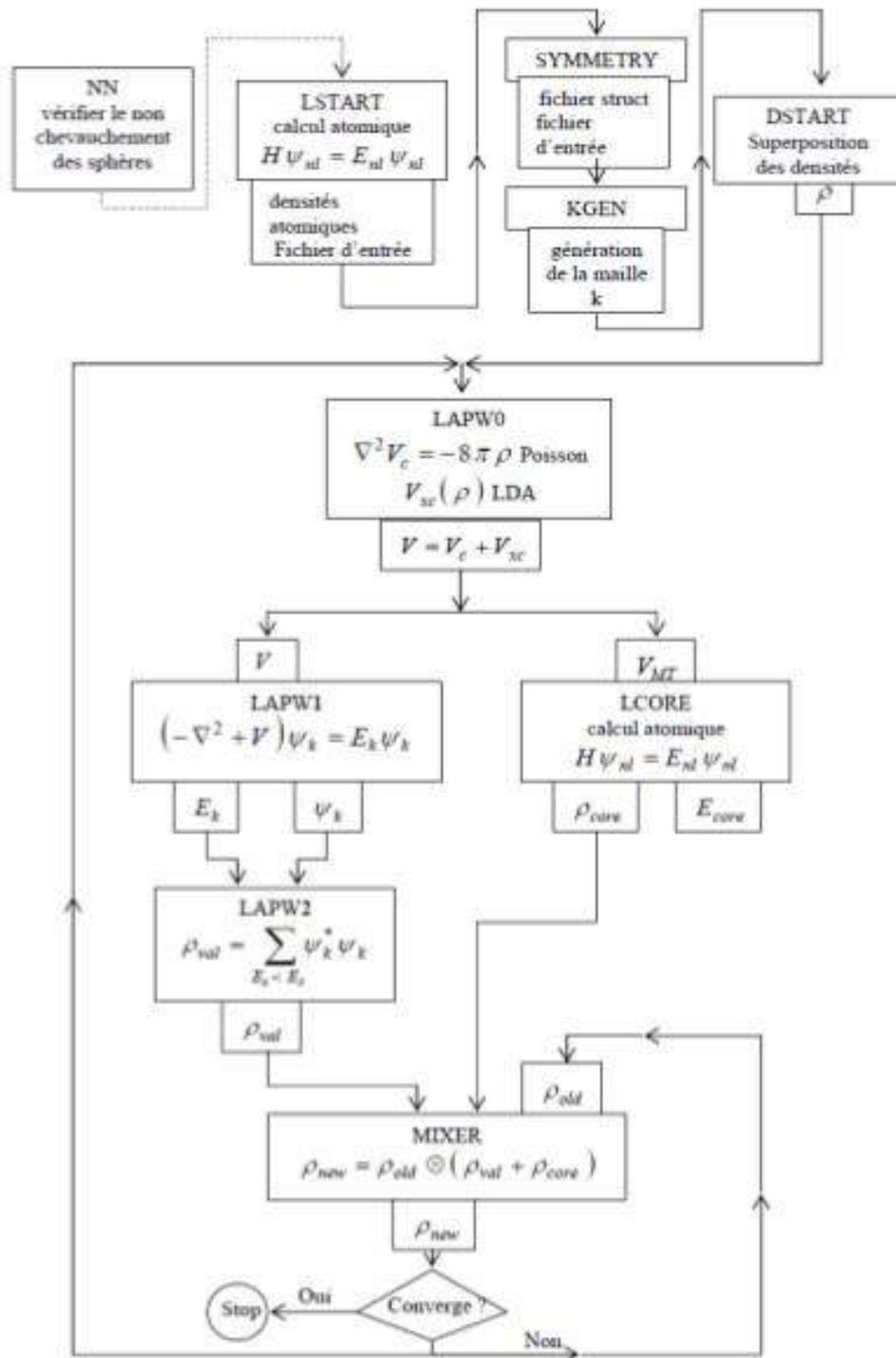


Figure III.2 : Organigramme des programmes du code Wien2K

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, université 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 & Discussions

IV-1 Introduction

Les composés dits Full Heusler sont des alliages inter métalliques ternaires. Ils ont une composition stœchiométrique de type X_2YZ , où X et Y sont, généralement, des métaux de transition et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques de réseau de Bravais cubique à faces centrées. Ils cristallisent, généralement, soit dans la structure $L2_1$ (groupe spatial Fm-3m n° 225) avec Cu_2MnAl comme prototype soit dans la structure inverse Heusler (groupe spatial F-43m n° 216) avec $CuHg_2Ti$ comme prototype. Dans le premier cas, 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) dans les positions Wyck off comme le montre la figure IV-1. Pour la structure de type $CuHg_2Ti$ (voir Fig. IV-2), les atomes X occupent les sites non-équivalents A (0, 0, 0) et B (1/4, 1/4, 1/4) tandis que les atomes Y et Z se localisent sur les sites C (1/2, 1/2, 1/2) et D (3/4, 3/4, 3/4), respectivement. Les atomes X occupant les sites A and B sont symbolisés comme X (1) et X (2), respectivement.

Les principales combinaisons des alliages Full Heusler sont présentées dans le Tableau IV-1.

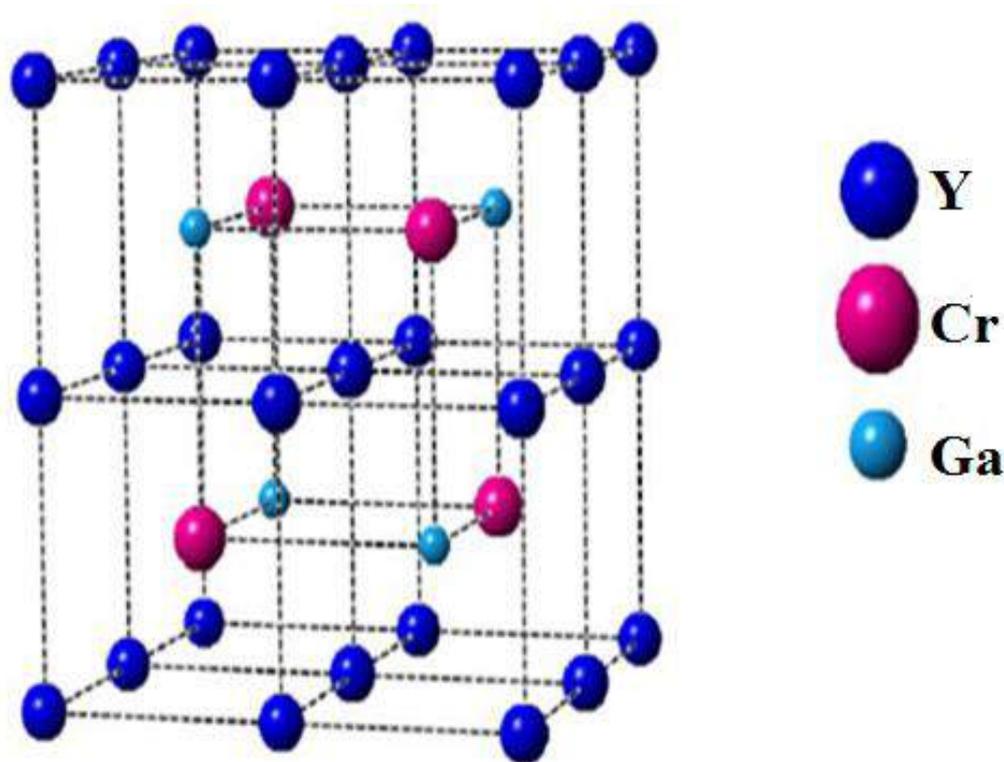


Figure IV-1 Représentation schématique de la structure $L2_1$ pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ

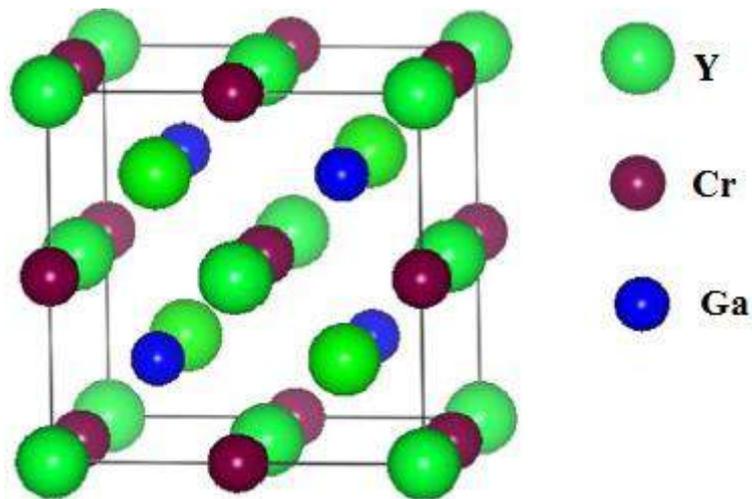


Figure IV-2 La structure cristalline de type CuHg_2Ti pour l'alliage Full-Heusler Y_2CrGa . Les atomes Y (1) and Y (2) occupent les sites non-équivalents A (0,0,0) et B (1/4,1/4,1/4), respectivement et les atomes Cr et Ga sont localisés sur les sites C (1/2,1/2,1/2) et D (3/4,3/4,3/4), respectivement.

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 IV-1 Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Une classe intéressante d'alliages Heusler, présentant le caractère demi-métallique, est celle des alliages Heusler ferromagnétiques à base de Co_2 avec la structure $L2_1$ [1–5] qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques.

Récemment, une nouvelle série a été étudiée pour concevoir de nouveaux matériaux. Parmi eux, de nombreux composés Heusler à base de Mn_2 , Fe_2 , Cr_2 , V_2 , Ti_2 et Sc_2 rapportés dans la littérature sont des demi-métaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques [6-11].

Bien que de nombreux composés Heusler aient été théoriquement prédits comme étant demi-métalliques, la recherche sur les alliages Full Heusler à base d'yttrium est encore rare. Jusqu'à tout récemment et à notre connaissance, les seules études sur ce type de systèmes sont rapportées par XH Kang et al. qui ont examiné la structure électronique et le magnétisme des alliages Y_2CrZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) [12] et Y_2CrZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) [13] dans la structure CuHg_2Ti par des calculs de premier principes basés sur la méthode des pseudo-potentiels dite the projector augmented-wave (PAW) [14] en utilisant le code VASP (the Vienna Ab-initio Simulation Package) [15].

IV-2 Les détails de calcul

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Y_2CrGa en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [16], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [17], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [18].

On a calculé ces propriétés pour les deux structures AlCu_2Mn et CuHg_2Ti . Notre étude se concentre principalement sur la demi-métallicité et l'origine de la formation du gap d'énergie dans la structure inverse de Heusler.

L'approximation GGA [18] fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre,

dans cette approche, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange telles que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (bulkmodulus) sont en désaccord avec l'expérience.

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 cut-off (rayon de coupure) $l_{max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cut-off $R_{mt} * K_{max} = 8$ (où R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est le cut-off 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 ou Bohr), 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).

Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin une grille 14x14x14 avec 84 points spéciaux, correspondant à 3000 points dans la zone de Brillouin [19]. 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 : $R_{mt}(Y)=2.30 Bohr$, $R_{mt}(Cr)=2.20 Bohr$ et $R_{mt}(Ga)=2.30 Bohr$.

IV-3 Propriétés structurales

Dans les alliages X_2YZ , on a constaté que si les atomes Y ont plus d'électrons de valence que les atomes X de la même période du tableau périodique, alors une structure inverse de Heusler est observée [20]. Ainsi, la structure de type $CuHg_2Ti$ devrait être plus favorable que la structure de type $AlCu_2Mn$ pour le composé Y_2CrGa car l'atome de Cr est plus électronégatif que Y car le chrome a plus d'électrons de valence que l'atome de yttrium. Mais, dans cette étude, nous prouvons que le composé étudié ne suit pas la tendance citée pour l'élément $4d$ Y (yttrium) et peut être considéré comme une exception. Cependant, ce résultat est totalement opposé à celui trouvé par XH Kang [12] qui a justifié la stabilité de

l'alliage Y_2CrGa dans la structure de type $CuHg_2Ti$ par la tendance citée sans calcul d'optimisation.

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 les deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état ferrimagnétique (FM).

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V dans les deux structures de types $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$ de l'alliage Full Heusler Y_2CrGa . Les figures FigIV-3 et FigIV-4 montrent les énergies totales pour les deux configurations ferrimagnétiques et non magnétiques en fonction du volume pour l'alliage Y_2CrGa dans les deux structures. Il est clair que pour l'alliage étudié, la configuration (FM) est plus stable que celle (NM) puisqu'elle présente une énergie plus basse dans les deux structures. Ensuite et comme le montre la figure Fig IV-5, on trouve que pour ce système, l'énergie d'équilibre du type $CuHg_2Ti$ est supérieure à celle du type $AlCu_2Mn$, ce qui indique que cette dernière structure est énergiquement plus stable.

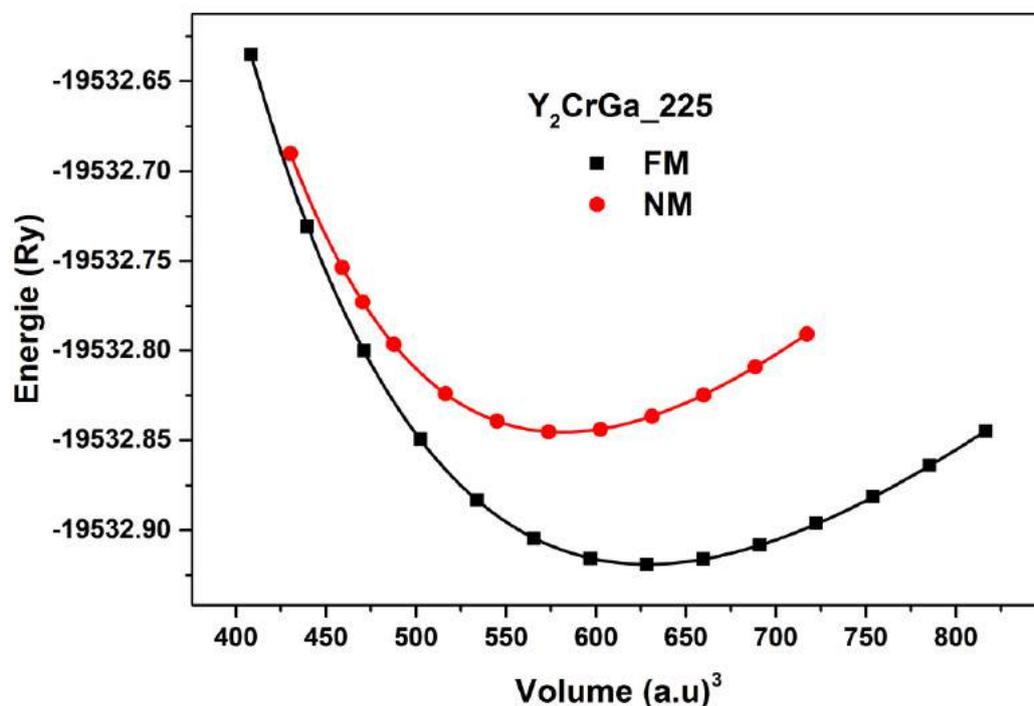


Figure IV-3 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Y_2CrGa dans la structure $AlCu_2Mn$ pour les états non magnétique (NM) et ferrimagnétique (FM).

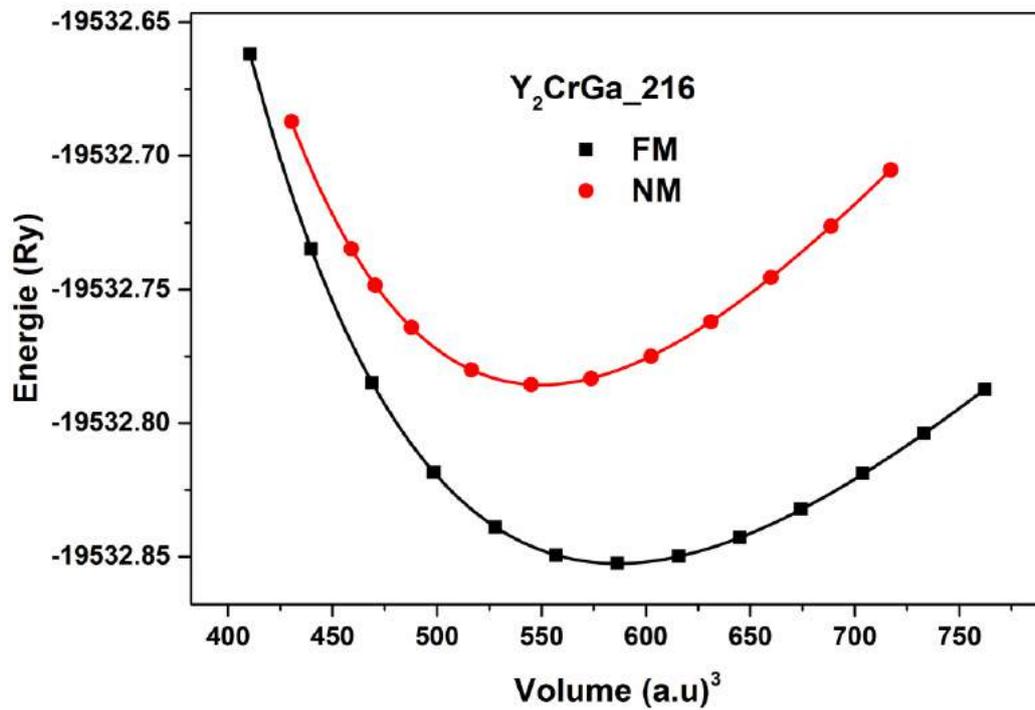


Figure IV-4 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Y₂CrGa dans la structure CuHg₂Ti pour les états non magnétique (NM) et ferrimagnétique (FM).

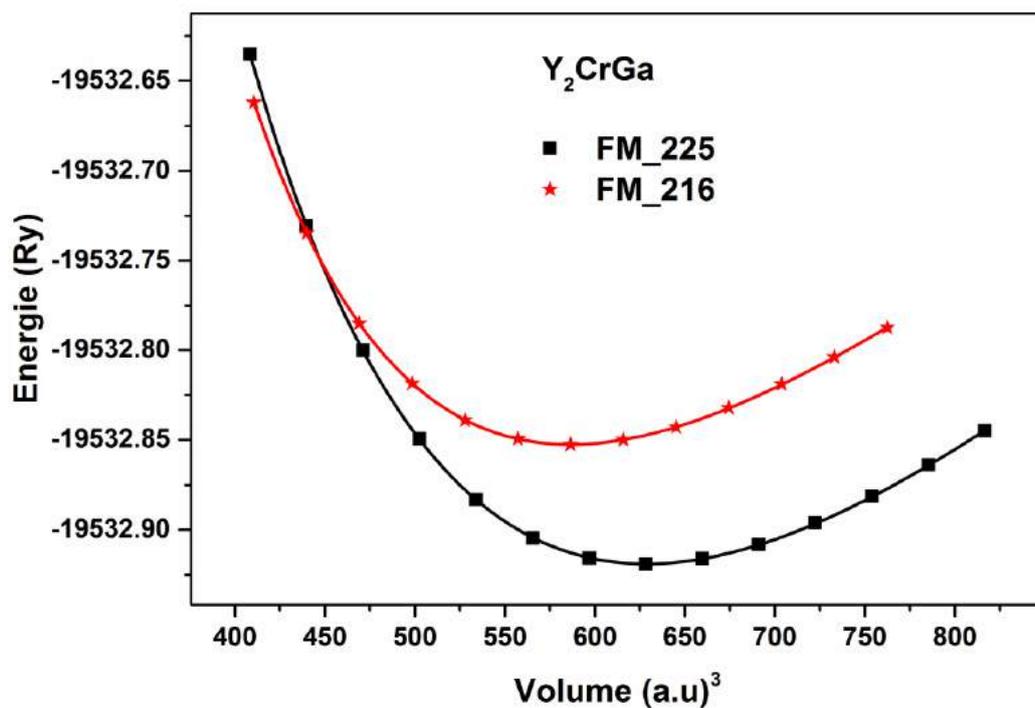


Figure IV-5 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Y_2CrGa dans les deux structures $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$ pour l'état ferrimagnétique (FM).

Les paramètres de maille d'équilibre calculés, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression sont déterminés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [21] donnée par :

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

Avec :

E : l'énergie totale, E_0 : l'énergie de l'état fondamental, B_0 : le module de compression, B'_0 : la dérivée première du module de compression par rapport à la pression, V : le volume de la maille élémentaire et V_0 : le volume initial de la maille.

Les paramètres structuraux de l'alliage Full Heusler Y_2CrGa pour les deux structures de types $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$ sont regroupés dans le tableau IV-2 avec les résultats théoriques disponibles.

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.

$$E_{coh}(X_2YZ) = E_{tot}(X_2YZ) - [2E_{tot}(X) + E_{tot}(Y) + E_{tot}(Z)] \quad (IV-2)$$

Où $E_{coh}(X_2YZ)$ se réfère à l'énergie totale de l'alliage. $E_{tot}(X)$, $E_{tot}(Y)$ et $E_{tot}(Z)$ sont les énergies totales des constituants élémentaires purs.

Les valeurs des paramètres de maille a d'équilibre, les volumes V_0 d'équilibre, les valeurs d'énergie d'équilibre E_0 , 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 les deux structures sont regroupées dans le tableau IV-2.

Type de structure	$a(\text{Å})$	$V_0(\text{a.u.}^3)$	$E_0(\text{Ry})$	$\Delta E(\text{eV})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_{Coh}(\text{eV})$
AlCu ₂ Mn (FM)	7.1956	628.5601	-19532.919026	-1.001	58.0171	3.5078	-20.226
AlCu ₂ Mn (NM)	7.0112	581.4404	-19532.845485		71.6374	3.8810	
CuHg ₂ Ti (FM)	7.0310 6.979 [12]	586.4049	-19532.852509	-0.909	57.4331	4.2070	-19.319 -19.428 [12]
CuHg ₂ Ti (NM)	6.8815 6.877 [12]				549.7880	-19532.785682	73.4205

Tableau IV-2. Les paramètres de maille d'équilibre a , les volumes V_0 , les valeurs d'énergie d'équilibre E_0 , les différences 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} des deux structures AlCu₂Mn et CuHg₂Ti dans les phases FM et NM de l'alliage Y₂CrGa.

On note que les paramètres de maille d'équilibre calculés sont en bon accord avec ceux trouvés d'un calcul théorique précédent [12] dans la structure CuHg₂Ti pour les deux phases FM et NM de l'alliage Y₂CrGa. On remarque aussi que les modules de compression B des états magnétiques sont inférieurs à ceux des états non magnétiques contrairement aux paramètres de maille d'équilibre pour les deux types de structure.

Il est convenant de noter que la différence d'énergie entre les états FM et NM augmente légèrement avec l'augmentation du volume de la maille. Nous pouvons constater aussi que les valeurs de l'énergie de cohésion sont négatives, pour le composé étudié, ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de cet alliage dans les deux types de structure. On remarque que l'énergie de cohésion dans la structure CuHg₂Ti est inférieure, en valeur absolue, à celle de la structure AlCu₂Mn puisque cette dernière est l'état fondamental de l'alliage Y₂CrGa où il est énergétiquement plus stable.

IV-4 Propriétés électroniques

IV-4-1 Structures de bandes

Nous avons calculé les structures de bandes polarisées en spin du composé Y₂CrGa pour les deux structures de type AlCu₂Mn et CuHg₂Ti, aux constantes de réseau d'équilibre le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (ZB). Nous présentons dans la figure IV-6 (a, b, c, d) ces structures de bande polarisées en spin. Selon la figure IV-6(a, b), le composé Y₂CrGa est un métal magnétique ordinaire dans la structure de

type AlCu_2Mn en raison de l'intersection entre les bandes de valence et de conduction et de la différence importante entre les bandes des deux chaînes de spin au niveau de Fermi E_F .

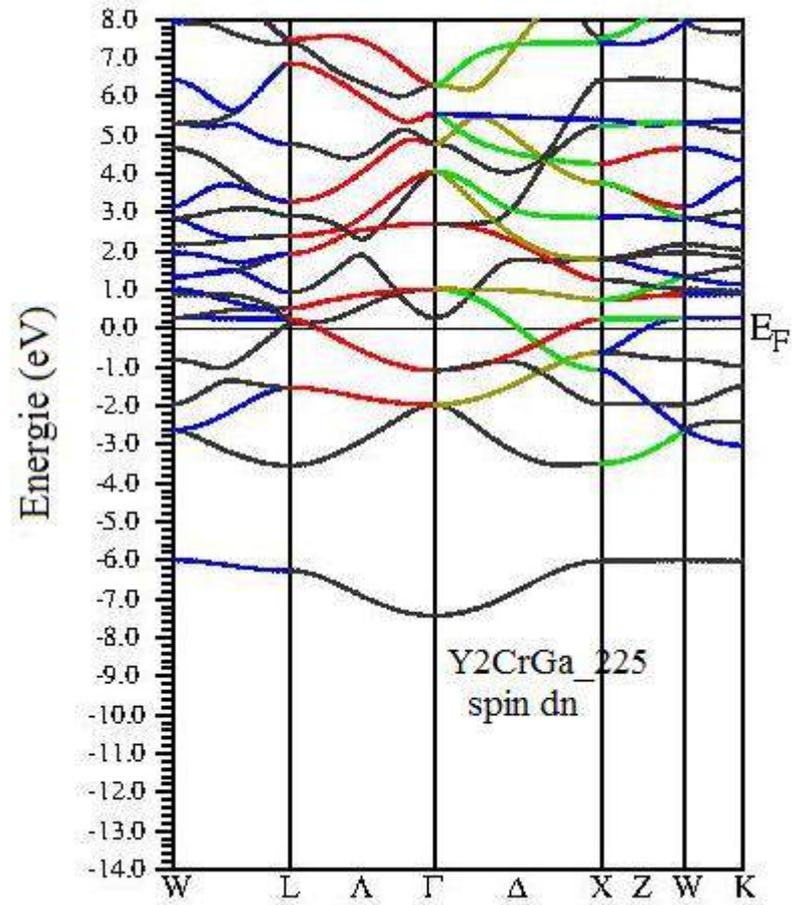


Figure IV-6-a Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage Y_2CrGa pour des spins minoritaires dans la structure de type AlCu_2Mn .

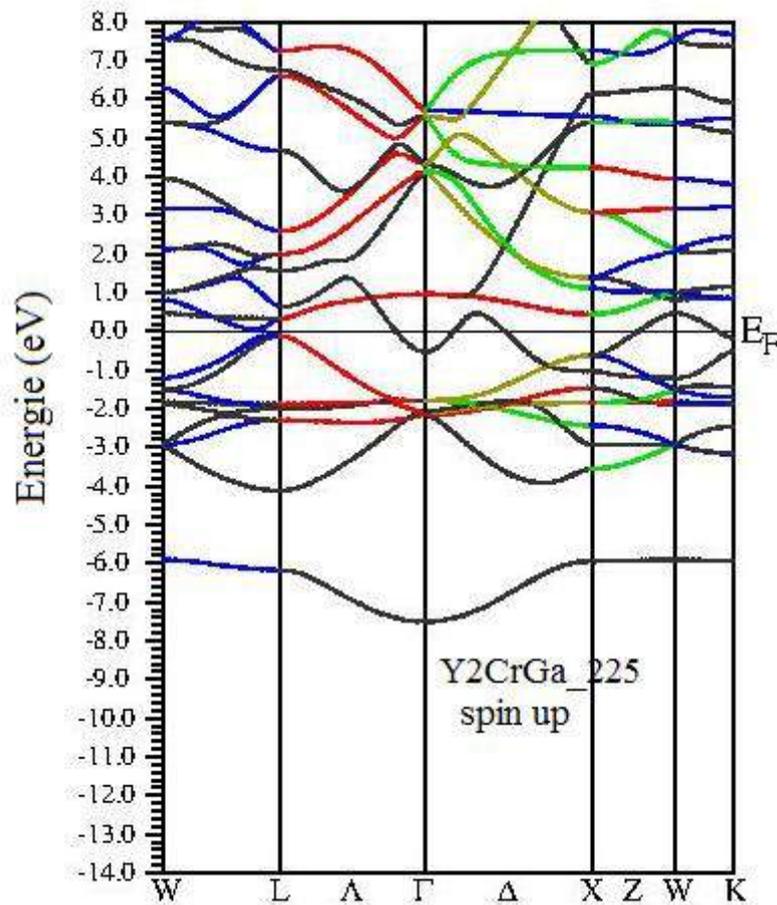


Figure IV-6-b Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage Y_2CrGa pour des spins majoritaires dans la structure de type $AlCu_2Mn$.

Comme le montre également la figure (Fig. IV-6(c)) et pour la structure de type $CuHg_2Ti$, la bande de spins minoritaires est métallique et présente des intersections au niveau de E_F tandis que dans la bande de spins majoritaires (Fig. IV-6(d)), l'alliage possède un gap indirect G_{Maj} à E_F le long de la symétrie Γ -X d'une valeur de 0.624 eV indiquant un caractère semi conducteur. Ce gap conduit à une polarisation de spin de 100% à E_F , confirmant le caractère demi-métallique à l'état d'équilibre. Ainsi, Y_2CrGa est un vrai demi-métal ferrimagnétique (DMFi) à l'équilibre.

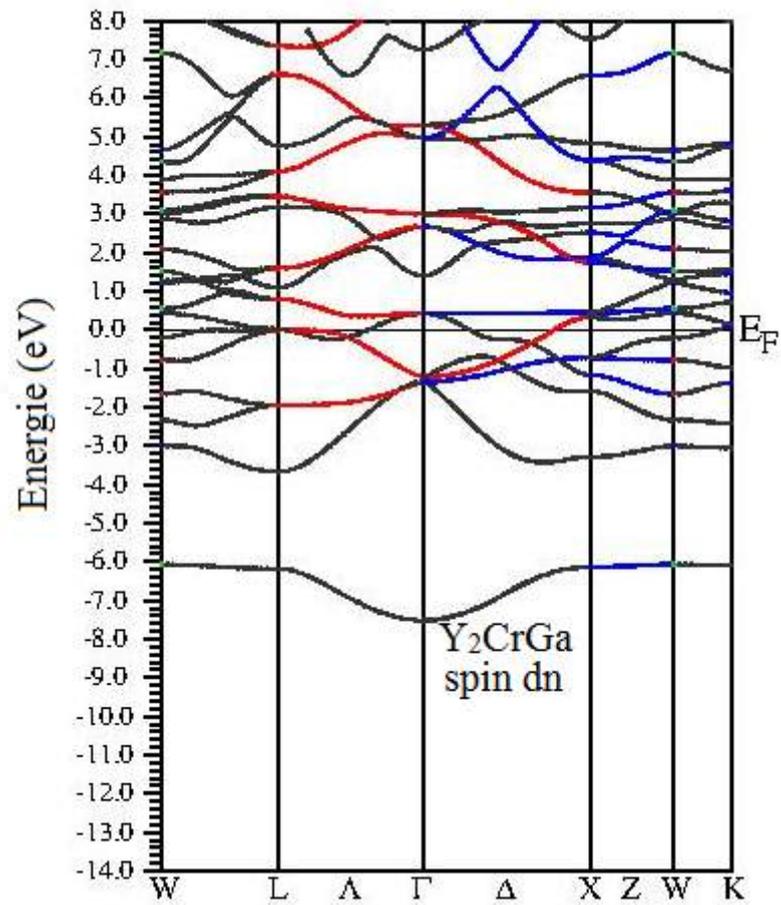


Figure IV-6-c Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage Y₂CrGa pour des spins minoritaires dans la structure de type CuHg₂Ti.

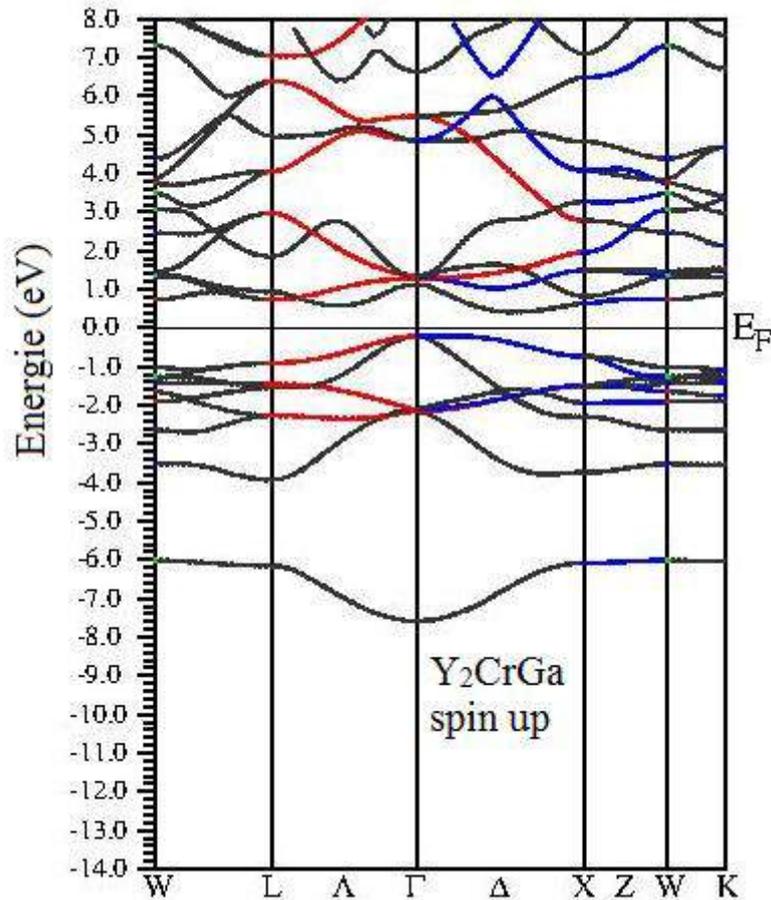


Figure IV-6-d Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage Y_2CrGa pour des spins majoritaires dans la structure de type $CuHg_2Ti$.

La valeur du gap demi métallique G_{HM} , qui correspond à l'énergie minimale requise pour faire basculer un électron de spin up du maximum de la bande de valence au niveau de Fermi avec un spin down, est de 0,209 eV. Les valeurs des gaps G_{Maj} et G_{HM} sont rapportées dans le tableau IV-3. Ces valeurs sont comparables à celles de la référence [12]. On note que notre valeur G_{HM} est légèrement supérieure à celle de la référence [12] sachant qu'une valeur considérable du gap demi-métallique G_{HM} est favorable pour les applications technologiques.

Composé	Energie du gap G_{Maj} (eV)		Energie du gap G_{HM} (eV)	
	Notre calcul	Autre calcul	Notre calcul	Autre calcul
Y_2CrGa	0.624	0.652 ^[12]	0,209	0.194 ^[12]

Tableau IV-3 Les valeurs des gaps G_{Maj} (eV) et G_{HM} (eV) calculées au paramètre d'équilibre pour la bande des spins majoritaires de l'alliage Y_2CrGa dans la structure de type $CuHg_2Ti$.

Ainsi, tous les résultats qui suivent seront liés à la structure de type $CuHg_2Ti$ en raison de la propriété de demi-métallicité pour cet alliage Heusler dans cette structure.

Dans la chaîne de spins majoritaire de Y_2CrGa , nous notons d'après la figure Fig. IV-6(d) que la région d'énergie située entre -4 eV et -2 eV est principalement formée par les trois bandes d'énergie de électrons p de l'atome de Ga. La bande s de cet atome est très basse en énergie et bien séparée des autres bandes. Elle est située environ de -6 eV.

Les bandes d'énergie autour du niveau de Fermi, comprises entre -2 eV et 2 eV, sont principalement attribuées aux fortes hybridations entre les orbitales Y (1) $-4d$, Y (2) $-4d$ et Cr- $3d$ car la contribution des états Ga- p est plus faible.

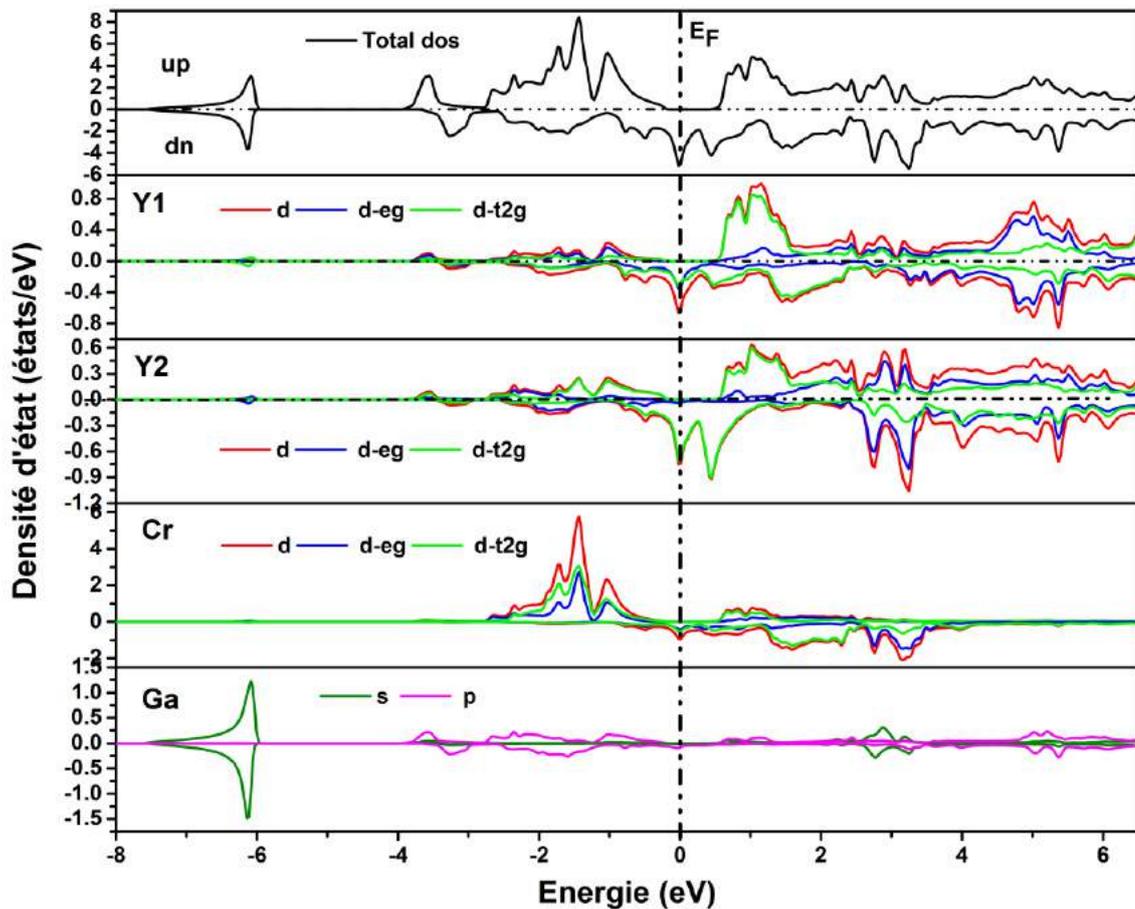
Comme expliqué récemment par Skaftouros et al. [22], dans les alliages de Heusler inverses, ces hybridations entre les états d des métaux de transition créent les états liants et anti-liants.

Selon la figure IV-6(d), les bandes d'énergie inférieures à E_F dans la chaîne de spins majoritaires de -2 eV à -0,2 eV sont principalement composées de cinq bandes liantes ($2 \times e_g$ et $3 \times t_{2g}$).

Les bandes supérieures à E_F étendues de 0,4 eV à 2 eV appartiennent à cinq états non-liants ($3 \times t_{1u}$ et $2 \times e_u$). Les bandes les plus hautes à partir de 3 eV sont attribuées aux cinq états anti-liants ($2 \times e_g^*$ et $3 \times t_{2g}^*$). Le gap d'énergie G_{Maj} est déterminé par la séparation d'énergie entre les états non-liants t_{1u} et les états liants t_{2g} . Dans les bandes de spins minoritaires (voir Fig. IV-6(c)), les états liants se déplacent vers le niveau de Fermi et le traversent.

IV-4-2 Densités d'états électroniques (DOS)

Pour illustrer la nature des structures électroniques et comprendre l'origine du magnétisme, nous avons également regroupé les densités d'états électroniques totales et partielles polarisées en spin de l'alliage Y_2CrGa . La figure IV-7 indique ces DOS calculées à l'équilibre. D'après cette figure, on constate que le composé Y_2CrGa présente un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins majoritaires. Tandis qu'un caractère métallique est observé par la présence d'un pic relativement large dans les états de spins minoritaires au niveau de Fermi. Par conséquent, le caractère demi-métallique du composé Y_2CrGa est confirmé.



<<<

Figure IV-7 Densités des états totale et partielles des atomes Y (1), Y (2), Cr et Ga de l'alliage Y_2CrGa dans la structure de type $CuHg_2Ti$ à l'équilibre.

La figure IV-7 montre clairement que la région d'énergie comprise entre -4 eV et -2 eV appartient à des états Ga- p . La bande s est très basse en énergie et bien isolée des autres

bandes .On peut également remarquer que les DOS autour du niveau de Fermi E_F sont principalement relatives aux hybridations entre les états Y (1) $-4d$, Y (2) $-4d$ et Cr- $3d$.

Pour les états de spin majoritaires, nous pouvons noter que les DOS situées en dessous du niveau de Fermi E_F sont essentiellement associées aux orbitales Cr $-3d$, ce qui confirme que les états liants occupés existent principalement au niveau du métal de transition Cr de valence supérieure .Alors que les densités partielles des orbitales Y- $4d$ se situent généralement au-dessus du niveau de Fermi, c'est-à-dire que les états anti-liants inoccupés existent particulièrement au niveau du métal de transition Y de valence inférieure.

En effet, nous présentons sur la figure IV-7 les orbitales e_g et t_{2g} des états d des atomes Y (1), Y (2) et Cr pour l'alliage Y_2CrGa . Comme on le voit sur cette figure, les états liants sont principalement constitués d'états e_g et t_{2g} de l'atome Cr. Alors que les états anti-liants sont essentiellement attribués à l'hybridation des états d entre les atomes Y (1) et Y (2).

Les hybridations placent le niveau de Fermi dans le gap qui est déterminé, comme mentionné ci-dessus, par la séparation d'énergie entre les états non-liants t_{1u} (au-dessus du niveau de Fermi) situés autour de 0,4 eV et les états liants t_{2g} (en dessous du niveau de Fermi) situés à environ 0,2 eV.

On peut également constater à partir des DOS partielles (voir Fig.IV-7) qu'il existe une différence importante entre les états de spins majoritaire et minoritaire de l'atome Cr, ce qui signifie que le magnétisme, dans ce composé, provient principalement de ce décalage des états Cr- d .

IV-4-3 L'origine du gap d'énergie

Dans le composé Y_2CrGa , la formation de la bande interdite G_{Maj} est déterminée par deux mécanismes, à savoir l'hybridation $d-d$ et l'hybridation covalente, dans lesquels la forte hybridation $d-d$ est prédominante.

Dans le premier mécanisme, l'hybridation $d-d$ entre les états d des métaux de transition Y (1), Y (2) et Cr crée le gap d'énergie dans la chaîne de spins majoritaires comme discuté par Skaftouros et al. [22] pour les alliages Heusler inverses X_2YZ .

Premièrement, nous considérons les hybridations entre les orbitales $Y(1) -d$ et $Cr-d$, avec la même représentation, pour créer cinq états liants ($2 \times e_g$ et $3 \times t_{2g}$) et cinq états non-liants ($3 \times t_{1u}$ et $2 \times e_u$), après cela, l'hybridation se produit entre les cinq états liants d du couplage $Y(1) - Cr$ et les orbitales $Y(2) -d$ avec la même symétrie. Cette interaction donne les états liants finaux ($2 \times e_g$ et $3 \times t_{2g}$) et les états anti-liants ($2 \times e_g^*$ et $3 \times t_{2g}^*$). Les trois états non-liants vides t_{1u} sont supérieurs au niveau de Fermi, tandis que les trois états liants occupés t_{2g} sont inférieurs à E_F . Le gap d'énergie dans les états de spins majoritaires, pour l'alliage Y_2CrGa , est attribué à la différence entre les états non-liants t_{1u} et les états liants t_{2g} .

Dans le deuxième mécanisme, l'hybridation covalente entre le métal de transition Cr de valence supérieure et le métal de transition Y de valence inférieure est encore responsable de l'origine du gap majoritaire qui sépare les états liants et anti-liants pour les chaînes des spins up. Ainsi, les états liants occupés existent principalement au niveau de l'atome de Cr de valence supérieure, tandis que les états anti-liants inoccupés existent notamment au niveau des atomes Y de valence inférieure.

IV-5 Propriétés magnétiques

Le tableau IV-4 présente le moment magnétique total M_{tot} , les moments magnétiques atomiques et le moment interstitiel de l'alliage Heusler Y_2CrGa dans les structures de type $CuHg_2Ti$ et de type $AlCu_2Mn$ calculés aux paramètres de maille d'équilibre. Comme on peut le voir dans ce tableau, le composé Y_2CrGa dans la structure $AlCu_2Mn$ a un comportement ferrimagnétique conventionnel car son M_{tot} n'est pas entier et les moments magnétiques de spin de cet alliage ont des alignements antiparallèles. Alors que dans la structure de type $CuHg_2Ti$, on constate que le M_{tot} du composé Y_2CrGa est exactement égal à $3.000 \mu_B$ à l'équilibre, ce qui révèle le caractère DM de cet alliage. Notre discussion porte sur le comportement des moments magnétiques de spin dans la structure de type $CuHg_2Ti$ de l'alliage Heusler Y_2CrGa . D'après le tableau IV-4, on peut facilement observer que la plus

grande contribution du moment magnétique total provient de l'atome Cr .Cela est dû au décalage important entre les états de spins majoritaire et minoritaire de cet atome. Nous avons également remarqué que, dans la structure de type CuHg_2Ti , les moments magnétiques partiels des atomes Y (1), Y (2) et Ga sont alignés antiparallèlement au moment de Cr. En conséquence, les atomes dans cet alliage sont en arrangement ferrimagnétique .Nous pouvons noter que l'atome Y (1) a un grand moment magnétique comparé à celui de Y (2) en raison de l'environnement et l'arrangement atomiques différents .Comme le montre également le tableau IV-4, l'atome Ga porte un moment magnétique négligeable, ce qui ne contribue pas beaucoup au moment total .Une quantité relativement considérable de moment magnétique se trouve encore dans la région interstitielle.

Composé Y_2CrGa	M_{total}	$M_{Y(1)}$	$M_{Y(2)}$	M_{Cr}	M_{Ga}	M_{inter}
La structure AlCu_2Mn	3.88386	- 0.03143	- 0.03143	3.42907	- 0.04005	0.55770
La structure CuHg_2Ti	3.00004 3.000 ^[12]	- 0.19209 - 0.388 ^[12]	- 0.03918 - 0.068 ^[12]	3.05314 3.150 ^[12]	- 0.05088 - 0.096 ^[12]	0.22905

Tableau IV-4 Les valeurs du moment magnétique total, des moments magnétiques partiels et interstitiels du composé Y_2CrGa pour les deux types de structure AlCu_2Mn et CuHg_2Ti calculées aux paramètres de maille d'équilibre .Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr (μ_B).

Pour l'alliage Heusler Y_2CrGa , le moment magnétique total calculé, par maille élémentaire, est une valeur entière de 3.000 μ_B , ce qui est conforme à la règle de Slater-Pauling de 18. Dans cette règle, la relation appropriée entre le moment magnétique total M_{tot}

par unité de formule et le nombre total Z_{tot} d'électrons de valence dans la maille élémentaire est donnée par:

$$M_{\text{tot}} = (18 - Z_{\text{tot}})\mu_B \quad (\text{IV-3})$$

Pour Y_2CrGa , $Z_{\text{tot}} = 15$, 6 des deux atomes Y, 6 de l'atome Cr et 3 de l'atome Ga. Le moment magnétique est exactement $3\mu_B$ par maille élémentaire ce qui est en parfait accord avec nos résultats *ab-initio*. D'autre part, les bandes majoritaires comprennent 9 électrons par maille élémentaire, donc les bandes minoritaires contiennent 6 électrons pour notre alliage, ce qui donne un moment magnétique de $3\mu_B$ par unité de formule.

IV-6 L'influence du paramètre de maille sur la demi-métallicité

Les calculs sont étendus pour étudier la robustesse de la demi-métallicité par rapport au changement de paramètre de maille, car la distorsion du réseau à l'interface entre le film et le substrat peut souvent se produire lorsque les matériaux doivent être crûs ou conçus par épitaxie en tant que films ou hétéro structures.

Les variations des moments magnétiques total et partiels des atomes Y (1), Y (2), Cr et Ga, dans la structure de type CuHg_2Ti , en fonction du paramètre de maille sont représentées sur la figure IV-8 pour l'alliage Heusler demi-métallique Y_2CrGa . Il est clair que le moment total M_{tot} est maintenu entier de $3\mu_B$ sur un intervalle relativement large du paramètre de maille. Comme on le voit également sur cette figure, le M_{tot} n'est pas considérablement affecté par un changement modéré de la constante de réseau. Pour plus d'élargissement des mailles, M_{tot} augmente et ne devient pas un entier, ce qui entraîne une perte de la demi-métallicité.

Selon la figure IV-8, la demi-métallicité se situe dans l'intervalle de 6,55 Å à 7,60 Å, ce qui signifie que l'énergie de Fermi se trouve dans le gap d'énergie à partir de la densité d'états majoritaires, que ce soit pour une contraction ou pour un élargissement relativement large de la maille élémentaire. En effet, Y_2CrGa peut conserver sa demi-métallicité lorsque les

paramètres de maillesont changés de - 6,8% à 8,1% par rapport au paramètre de mailled'équilibre.

Au contraire, nous pouvons observer que les moments magnétiques partiels sont fortement sensibles à la contraction ou à la dilatation du réseau. Le moment partiel de l'atome Cr augmente avec l'élargissement de la constante de réseau tandis que les moments magnétiques des atomes Y (1) (avec signe négatif)et Y (2) et le moment interstitiel diminuent avec l'augmentation de la constante de réseau jusqu'à l'obtention d'un M_{tot} fixe dans la maille élémentaire.Simultanément, le moment magnétique de l'atome Ga a une légère variation avec l'expansion de la constante de réseau. Le changement des moments de spin Cr, Y (1), Y (2) et le moment interstitiel se compense afin d'obtenir le moment magnétique total de spinentier.

Cette augmentation des moments de spin partiels est due à l'amélioration du caractère de type atomique résultant de la diminution de l'hybridation entre les atomes voisins lorsque la constante de réseau augmente.

Ceci peut être expliqué que lorsque nous élargissons le réseau, nous diminuons l'hybridation entre atomes voisins et nous augmentons leur type de caractère atomique ce qui va augmenter leurs moments magnétiques.

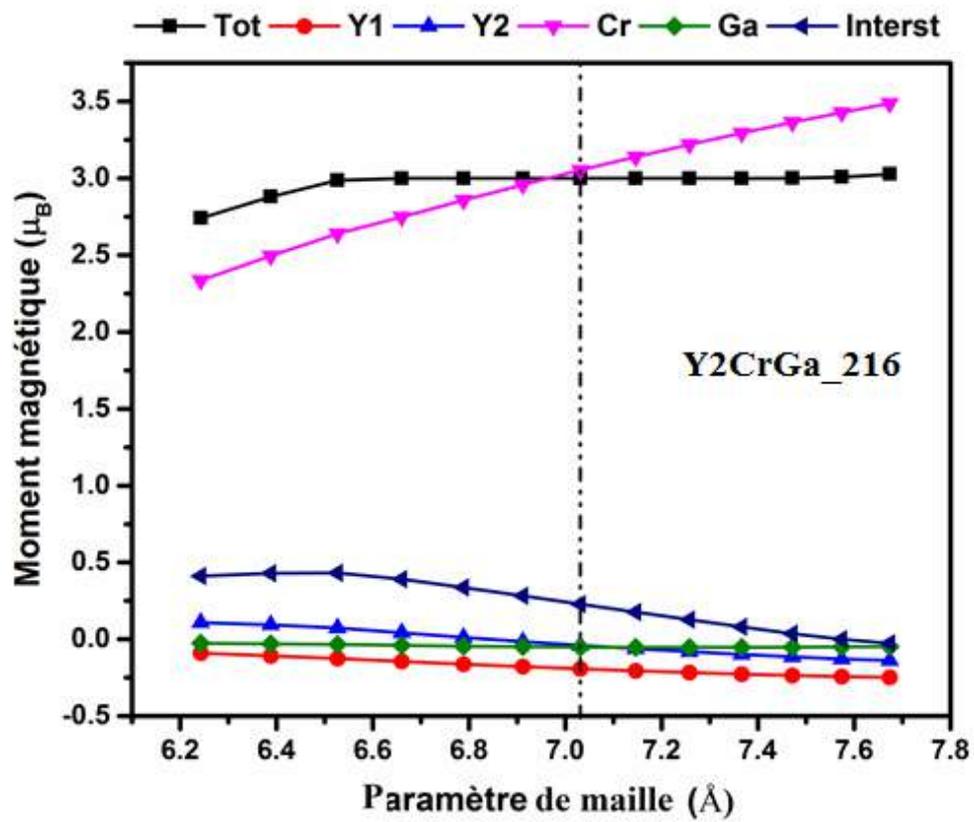


Figure IV-8 Moments magnétiques total et partiels des atomes Y (1), Y (2), Cr et Gade l'alliage Y_2CrGa en fonction du paramètre de maille dans la structure de type CuHg_2Ti .

Références

- [1] M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 355004.
- [2] K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, *Solid State Commun.* 142 (2007) 492.
- [3] B. Balke, G. H. Fecher, Hem C. Kandpal, and C. Felser, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 104405.
- [4] K. Özdoğan, I. Galanakis, *J. Magn. Mater.* 321 (2009) L34.
- [5] H Mori, Y Odahara, D Shigyo, T Yoshitake, E Miyoshi, *Thin Solid Films* 520(2012)4979.
- [6] A. Abada, K. Amara, S. Hiadi, B. Amrani, *J. Magn. Mater.* 388 (2015) 59.
- [7] H Z Luo, Z Z Zhu, L Ma, S F Xu, H Y Liu and G H Wu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40(2007)7121.
- [8] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 172405.
- [9] J Li, Y X Li, G X Zhou, Y B Sun and C Q Sun, *Appl. Phys. Lett* 94(2009)242502.
- [10] X-P Wei, J-B Deng, Ge-Y Mao, S-B Chu and X-R Hu, *Intermetallics* 29(2012)86.
- [11] A. Birsan, *J. Alloy. Compd.* 598 (2014) 230.
- [12] X.-H. Kang, J.-M. Zhang, *Solid State Communications* 264 (2017) 19.
- [13] X.-H. Kang, J.-M. Zhang, *J. Phys. Chem. Solids.* 119 (2018) 71.
- [14] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775.
- [15] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15–50.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864; W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77(1996) 3865.
- [19] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.

[20] S.T. Li, Z. Ren, X. H. Zhang, C.M. Cao, *Physica B* 404 (2009) 1965.

[21] F. Birch, *Phys. Rev.* 71, (1947) 809-824.

[22] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, *Phy.Rev, B* 87 (2013) 024420.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Nous avons utilisé la méthode des premiers principes (FP-LAPW) basée sur la DFT dans le cadre de l'approximation GGA pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler complet Y_2CrGa avec les structures de type $AlCu_2Mn$ - et $CuHg_2Ti$.

Nous avons constaté que la structure de type $AlCu_2Mn$ dans l'état magnétique est plus stable sur le plan énergétique, mais que l'alliage a un caractère ferrimagnétique conventionnel dans cette structure. D'autre part, il est prédit que le composé montre le comportement demi-métallique dans la structure de type $CuHg_2Ti$. Pour ces raisons, nos calculs sont focalisés et liés à cette dernière structure, dite aussi structure inverse de Heusler, prise au paramètre de maille d'équilibre de 7,031 Å. Le composé Y_2CrGa est prédit comme étant un vrai demi-métal ferrimagnétique avec un gap d'énergie indirecte long de la symétrie Γ -X d'une valeur de 0.624 eV dans la chaîne de spins majoritaires.

De plus, l'énergie de cohésion calculée est négative ce qui prouve la stabilité physique de l'alliage Y_2CrGa dans la structure de type $CuHg_2Ti$ et donne la possibilité de synthétiser expérimentalement ce composé.

Le présent calcul nous permet également de révéler le mécanisme de base pour la formation du gap dans les alliages Heusler inverses. Il montre que les hybridations des états d entre le couplage Y (1) –Cr et les orbitales Y (2) d sont responsables de l'apparition du gap au niveau de Fermi E_F qui sera attribué à la différence $t_{1u} - t_{2g}$. Par ailleurs, l'hybridation covalente entre le métal de transition Cr de valence supérieure et le métal de transition Y de valence inférieure est encore responsable de l'origine du gap majoritaire qui sépare les états liants et anti-liants pour les chaînes des spins up..

Le moment magnétique total calculé de cet alliage est un nombre entier de 3.000 μ_B par unité de formule, qui correspond assez bien à la règle de Slater-Pauling $M_{tot} = (18 - Z_{tot}) \mu_B$. Nos résultats ont montré que la contribution principale au moment magnétique total provient de

l'atome Cr. Les moments partiels des atomes Y (1), Y (2) et Ga alignés de manière antiparallèle au moment de l'atome Cr confirment que les atomes dans cet alliage sont en arrangement ferrimagnétique.

La demi-métallicité du composé Y_2CrGa est maintenue dans un large intervalle de constantes de réseau de 6,55 Å à 7,60 Å, conduisant à une polarisation de spin complète au niveau de Fermi en indiquant qu'il pourrait être un des matériaux prometteurs pour les futures applications en spintronique et assurant ses applications potentielles en magnéto électronique.