

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : PHYSIQUE des MATERIAUX

Par

ABBOUBOCHRA

Sur le thème

*Investigation théorique des propriétés structurales,  
électroniques et magnétiques de l'alliage Full-Heusler  
 $Mn_2FeAs$*

Soutenu le : /09/2020 devant le jury composé de :

Mr.		Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. ABADA Ahmed	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr.		Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur
Mme.		Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinatrice

Année Universitaire 2019 - 2020

# Dédicaces

Je dédie ce travail de Mon père et Ma mère et Je le dédie aussi :

- A toute ma famille , petite et grande
- À mes frères et sœurs et à leurs enfants
- À la femme de mon frère
- Mes beaux frères
- A tous mes enseignants du primaire à l'université.
- A toutes mes amies, mes collègues et à tous ceux qui m'aiment.

**ABBOU BOUCHRA**

# **Remerciements :**

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a donné la volonté, la patience et la santé me permettant de mener à bien ce présent travail.

*J'aimerais bien exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à Dr **ABADA AHMED** , maitre de conférences B à l'université de Saida, qui m'a encadré et de me guider pendant l'élaboration de ce travail, je le remercie chaleureusement pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines.*

*De même volonté, J'adresse mes remerciements à Monsieur **SAHABI TOUFIK**, maitre de conférences B à l'université de Saida, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury du mémoire.*

*Je tiens à remercier vivement Dr **SAADAAOUI FATIHA** , maitre de conférences B à l'université de Saida, et Mme **MOKHTARI HABIBA** , maitre de conférences A à l'université de Saida, qui font part du jury et d'avoir passé leur temps précieux à examiner mon travail.*

*Je suis très reconnaissant à toute ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté pendant toutes ces années, surtout mes chers parents.*

*Enfin, je remercie la personne la plus chère de ma vie, **DJEEBOURI Nour Al-Hoda**, qui a grandement contribué à la réalisation de ce mémoire*

# Sommaire

<b>Introduction générale.</b> .....	01
<b>Chapitre I : <i>L'intérêt des demi métaux.</i></b> .....	03
I.1 Introduction.....	04
I.2. Les alliages half-Heusler.....	05
I. 3 Alliages full-Heusler.....	06
I. 3.a. Les alliages Heusler réguliers.....	06
I.3 .bAlliages Heusler inverse.....	06
I. 4 Alliages Heusler quaternaires.....	07
I.5les demi- métaux.....	08
I.6 Demi métallicité des alliage heusler.....	09
I.7 APPLICATION .....	10
I.7.1.La magnéto-résistance géante GMR.....	10
I-7-2. MAGNETORESISTANCE TUNNEL (TMR) .....	12
<b>Références</b>	

<b>Chapitre II</b> <i>THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE</i> .....	15
<b>II.1</b> Introduction.....	16
<b>II.2</b> Approche ab-initio.....	17
<b>II.2.1</b> Equation de Schrödinger d'un cristal.....	17
II.2.2 Approximation de Born-Oppenheim.....	18
II .2.3 APPROXIMATION DE HARTREE .....	18
<b>II.2.4</b> Approximation Hartree –Fock.....	20
<b>II.3</b> Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	21
<b>II.3.1.</b> Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	21
<b>II.3.2.</b> Les équations de Kohn-Sham.....	22
<b>II.3.3</b> la fonctionnelle d'échange et corrélation.....	24
<b>II.3.3.a.</b> Approximation de la densité locale (LDA).....	25
<b>II.3.3.b.</b> Approximation du gradient généralisé (GGA).....	26
<b>II.4.</b> Résolution des équations de Kohn-Sham.....	27
<b>II.5</b> CONCLUSION .....	30
<b>Références</b>	

<b>Chapitre III</b> <i>Ondes planes augmentées linéarisées</i> .....	32
<b>III.1.</b> Introduction.....	33
<b>III.2.</b> La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	33
<b>III.2.1.</b> La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	34
<b>III.2.2</b> La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) .....	37
<b>III.3</b> Rôles des énergies de linéarisation .....	37
<b>III.4</b> Développement en orbitales locales .....	38
<b>III.4.1</b> la méthode LAPW+LO... ..	38
<b>III.4.2</b> la méthode APW+LO.....	39
<b>III.5</b> le concepte de la méthode FP-LAPW.....	40
<b>III.6</b> Le code Wien2k .....	41
<b>III.6</b> CONCLUSION.....	44
<b>Références</b>	
<b>Chapitre IV</b> <i>Résultats et discussion</i> .....	47
<b>IV.1.</b> Introductio.....	48
<b>IV.2.</b> Les détails de calcul.....	50
<b>IV.3.</b> Propriétés structurales .....	51
<b>IV.4.</b> Propriétés électroniques .....	56
<b>IV.4.1.</b> Structures de bandes .....	56
<b>IV.4.2.</b> Densité d'états électroniques.....	61
<b>IV.4.3</b> L'origine du gap d'énergie.....	63
<b>IV.5.</b> Propriétés magnétiques.....	65
<b>IV-6</b> L'effet du paramètre de maille sur la demi-métallicité.....	67
<b>Références</b>	
<b>Conclusion Générale</b> .....	74

# Table des figures

## **Chapitre I :** *L'intérêt des demi-métaux*

**Figure I.1** Structure cristalline d'un alliage Heusler

**Figure I.2** Structures régulière et inverse d'un composé Heusler  $X_2YZ$

**Figure I.3** Les différents types des structures Heusler a) Full-Heusler, b) Half-Heusler, c) Inverse-Heusler, d) Heusler Quaternaire

**Figure. I.4** Présentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un composé: (A) non magnétique, (B) d'un matériau ferromagnétique et (C) d'un matériau demi-métallique.

**Figure I.5** Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un ferromagnétique, (e) un ferromagnétique demi-métallique, et (f) un ferrimagnétique demi-métallique

**Figure I.6a)** Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante. b) Les données expérimentales de Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80%. c) Illustration de la conduction par deux canaux indépendants pour les électrons de spin-up et de spin-down, en configuration antiparallèle et parallèle, respectivement

## **Chapitre II** *THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE*

**Figure II.1.** Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

**Figure II.2** Organigramme de la procédure auto-cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham.

## **Chapitre III** *Ondes planes augmentées linéaires*

**Figure III.1.** Division de la maille élémentaire en sphères atomiques et régions interstitielles.

**Figure III.2** Organigramme des programmes du code WIEN2K

## **Chapitre IV** *Résultats et discussion*

**Figure IV-1** Représentation schématique de la structure L21 pour les alliages Full Heusler de type X<sub>2</sub>YZ

**Figure IV-2** La structure cristalline de type CuHg<sub>2</sub>Ti pour l'alliage Full Heusler Mn<sub>2</sub>FeAs. Les atomes Mn(1) and Mn (2) occupent les sites non-équivalents A (0,0,0) et B (1/4,1/4,1/4), respectivement an disque les atomes Fe et As sont localisés sur les sites C (1/2,1/2,1/2) et D (3/4,3/4,3/4), respectivement

**Figure IV-3** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Mn<sub>2</sub>FeAs dans la structure AlCu<sub>2</sub>Mn pour les états non magnétique (NM) et ferrimagnétique (FM).

**Figure IV-4** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Mn<sub>2</sub>FeAs dans la structure CuHg<sub>2</sub>Ti pour les états non magnétique (NM) et ferrimagnétique (FM).

**Figure IV-5** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Mn<sub>2</sub>FeAs dans les deux structures AlCu<sub>2</sub>Mn et CuHg<sub>2</sub>Ti pour l'état ferrimagnétique (FM)



**Figure IV-6-a** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage  $Mn_2FeAs$  spins majoritaires dans la structure de type  $AlCu_2Mn$

**Figure IV-6-b** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage  $Mn_2FeAs$  pour des spins minoritaires dans la structure de type  $AlCu_2Mn$ .

**Figure IV-6-c** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage  $Mn_2FeAs$  pour des spins minoritaires dans la structure de type  $CuHg_2Ti$

**Figure IV-6-d** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage  $Mn_2FeAs$  pour des spins majoritaires dans la structure de type  $CuHg_2Ti$

**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

**Figure IV-8** Représentation schématique des hybridations possibles entre les orbitales  $d$  des métaux de transition Mn et Fe du composé Heusler  $Mn_2FeAs$  dans la structure inverse. (a) Les interactions entre  $Mn(A)-Fe$ , (b) Le couplage  $Mn(A)-Fe$  avec  $Mn(B)$ .

**Figure IV-9** Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes  $Mn(1)$ ,  $Mn(2)$ , Fe et As en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler  $Mn_2FeAs$  dans la structure de type  $CuHg_2Ti$ .

## Liste des tableaux

**Tableau I.1** Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [2].

**Tableau IV-2** Rayon muffin-tain RMT d'élément constituant des composés Mn<sub>2</sub>FeAs

**Tableau IV-3.** Les paramètres de maille d'équilibre  $a$ , les volumes  $V_0$ , les valeurs d'énergie d'équilibre  $E_0$ , le module de compression  $B$ , sa dérivée  $B'$  et l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  des deux structures AlCu<sub>2</sub>Mn et CuHg<sub>2</sub>Ti dans les phases FM et NM de l'alliage Mn<sub>2</sub>FeAs

**Tableau IV-4** 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 Mn<sub>2</sub>FeAs dans la structure de type CuHg<sub>2</sub>Ti.

**Tableau IV-5** Les valeurs du moment magnétique total, des moments magnétiques partiels et interstitiels du composé Mn<sub>2</sub>FeAs pour la CuHg<sub>2</sub>Ti structure calculées aux paramètres de maille d'équilibre. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ).

**Tableau VI-6** Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Mn(1), Mn(2), Fe et As calculés pour le composé Mn<sub>2</sub>FeAs dans la structure de type CuHg<sub>2</sub>Ti en fonction du paramètre de maille.

## Liste des abréviations

Abréviations fréquemment utilisées :

APW : Augmented Plane Waves.

APW+lo : Augmented Plane Waves + local orbital.

DFT : Density Functional Theory.

DMF : Demi-Métal Ferromagnétique.

DOS: Density Of States.

EF: Fermi level. FM: Ferromagnetic.

FP-L/APW+lo : Full Potential / Linearized Augmented Plane Waves + local orbitals.

FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

GGA : Generalized Gradient Approximation.

GGA-PBE : Generalized Gradient Approximation, Perdew-Burke-Ernzerhof.

GMR : Giant Magneto Résistance.

HF : Hartree-Fock.

HK : Hohenberg-Kohn.

HMF : Half-Metal Ferromagnetic.

KS : Kohn-Sham.

LAPW : Linearized Augmented Plane Waves.

LDA : Local Density Approximation.

LSDA : Local Spin polarized Density Approximation.

SCF: Self-Consistent Field.

TMR : Tunnel Magneto Resistance.

XC : Exchange-Correlation potentiel.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Grâce aux caractéristiques étonnantes des matériaux magnétiques, les chercheurs ont découvert des nouvelles fonctionnalités et technologies formidables, et ont développé des dispositifs électroniques surtout après la découverte de la magnétorésistance qui ouvre la porte devant une nouvelle conception surprenant connue sous le nom de la spintronique, cette dernière est une technique qui exploite les propriétés quantiques du spin des électrons dans le but de traiter et de stocker les informations et pouvoir les retrouver facilement au besoin.

Et puisque l'homme cherche toujours de travailler avec moins d'effort, c'est la nature humaine ; il a développé des logiciels de simulation qui deviennent plus en plus très utilisables dans les études des matériaux, car la simulation est souvent moins chère que l'expérimentation et comporte beaucoup moins de risque lorsque les chercheurs font leurs études, les résultats peuvent être obtenus beaucoup plus rapide. La simulation aussi permet d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que les propriétés structurales, électroniques et même dynamiques de la matière loin de toute connaissance expérimentale à priori du système étudié.

Les méthodes *ab-initio* ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau etc..., même pour des systèmes très larges. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux alliages Heusler qui sont une base de nombreuses technologies notamment en électronique quantique. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus

en plus d'importance, et depuis la prédiction de la demi-métallicité de l'alliage NiMnSb par De Groot et *al.* en 1983, 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 prédits par des calculs *ab-initio* tels que les alliages qui contiennent le Cobalt (Co) et qui sont des candidats prometteurs pour les applications de spintronique en raison de leur haute température de Curie.

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : investigation théorique des propriétés structurales, électriques et magnétiques de l'alliage full-Heusler  $Mn_2FeAs$ . Ce travail que nous présentons est composé de quatre chapitres organisés comme suit :

- ✓ Dans le premier chapitre, on présente quelques rappels sur les alliages Heusler et l'intérêt des demi-métaux.
- ✓ Le chapitre II concerne le fondement théorique ; il présente les méthodes qui reposent sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham et le calcul de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que ses différentes approximations telles que la LDA et la GGA.
- ✓ Le chapitre III présente la méthode FP-LAPW incorporée dans le code Wien2K.
- ✓ Dans le quatrième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de notre alliage.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et perspectives. Nous évoquerons les prolongements possibles et les développements qui pourraient être envisagés sur la base de cette étude.

# CHAPITRE I

## **L'intérêt des demi-métaux**

1.1. Introduction

Depuis la naissance de la branche de spintronique, les alliages Heusler font encore l'objet de plusieurs recherches qui occupent une place intéressante en physique des matériaux à cause de leurs diverses propriétés magnétiques et électroniques. En 1903, *Fritz Heusler* a découvert qu'un alliage avec une formule de type  $Cu_2MnAl$  se comporte comme un matériau ferromagnétique, sans avoir aucun élément ferromagnétique comme *Fe*, *Co*, *Ni* et *Gd*. Ainsi, ce composé connu comme alliage Heusler a été démontré pour former l'antiphase thermique limitée, qui peut être utilisé pour les matériaux à mémoire et réfrigération magnétique. Les alliages Heusler sont donc connus pour être l'un des meilleurs ferromagnétiques demi-métalliques dans le but d'atteindre 100% de spin polarisation à température ambiante en raison de leur haute température de curie et de grands moments magnétiques intrinsèques. Afin de mettre en œuvre les alliages Heusler en « spintronique », la demi-métallicité doit être maintenue sous leur forme de film mince. Cela nécessite de surmonter les défis majeurs tels que la formation de la phase entièrement ordonnée et le désordre atomique sur les surfaces [1].

Composés Heusler  $X_2YZ$

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

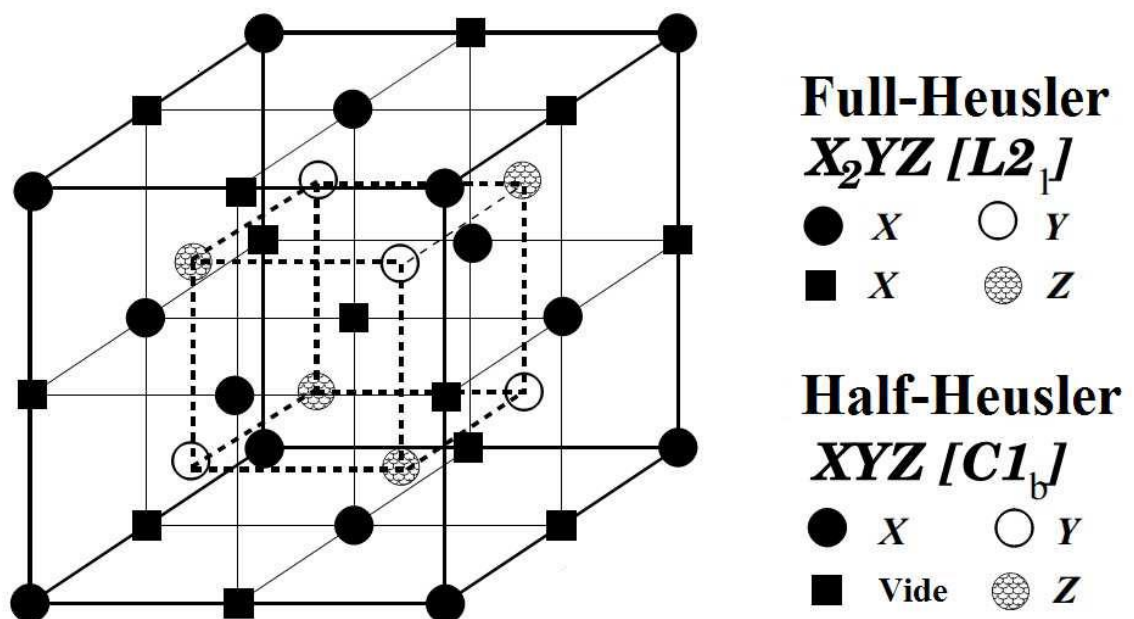
**tableau I.1** Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [2].



Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres [3]. Ils sont classés en deux grandes familles en fonction de leur composition chimique où on distingue : la famille des demi-Heusler (*Half-Heusler*) avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets (*Full-Heusler*) avec une composition  $X_2YZ$ .

### 1.2. Les alliages half-Heusler

Les alliages half-Heusler ont une formule chimique XYZ et sont constitués de deux parties : une partie covalente et une autre partie ionique. X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe et Z est souvent un semi conducteur. Ils cristallisent dans une structure cubique ( $C1_b$ ) avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  ( $N^\circ 216$ ), qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z. Les positions occupées sont respectivement (0,0,0), (1/4,1/4,1/4) et (3/4,3/4,3/4), voir Figure I.2.



**Figure I.1** Structure cristalline d'un alliage Heusler.

### *1.3. Les alliages full-Heusler*

#### *1.3.a. Les alliages Heusler réguliers*

---

Les composés full-Heusler ont la formule  $X_2YZ$  dont  $X$  et  $Y$  sont des métaux de transition et  $Z$  est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique. Les alliages Heusler réguliers cristallisent dans la structure cubique ( $L2_1$ ) de groupe d'espace  $Fm-3m$  (groupe d'espace  $N^\circ 225$ ) avec  $Cu_2MnAl$  comme proto type. Les atomes  $X$  occupent les sites A (0,0,0) et C (1/2,1/2,1/2) tandis que les atomes  $Y$  et les atomes  $Z$  sont situés aux sites B (1/4,1/4,1/4) et D (3/4,3/4,3/4), respectivement.

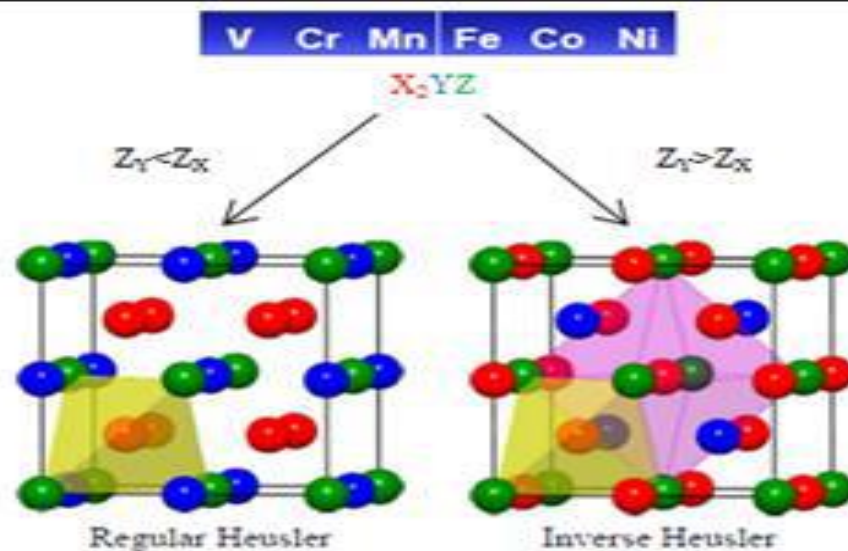
Cette structure se compose de quatre sous-réseaux *cfc* interpénétrés dont deux sont occupés par l'atome  $X$ . Une structure de type rock-Salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes  $Y$  et  $Z$ ). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome  $X$ . Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure  $CsCl$  [4].

#### *1.3.b. Les alliages Heusler inverses*

---

Les Full-Heusler inverses ont la formule  $X_2YZ$  où la valence de l'atome du métal de transition  $X$  est, généralement, plus petite que celle de  $Y$ . En conséquence, les composés Heusler inverses cristallisent dans la structure dite  $XA$  ou  $X\alpha$ , où la séquence des atomes est  $XXYZ$  et le prototype est  $CuHg_2Ti$  [5] avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  ( $N^\circ 216$ ). 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 les atomes  $Z$  sont situés aux sites C(1/2,1/2,1/2) et D (3/4,3/4,3/4), respectivement. Cette structure peut être observée dans des composés avec des métaux de transition de différentes périodes [6]. Notons que habituellement, l'élément  $X$  est plus électropositif que  $Y$ . Contrairement à la structure Heusler normale où tous les atomes  $X$  remplissent les trous tétraédriques (Figure I.3); dans la structure Heusler inverse, les atomes  $X$  et  $Z$  forment un réseau rock-Salt générant une coordination

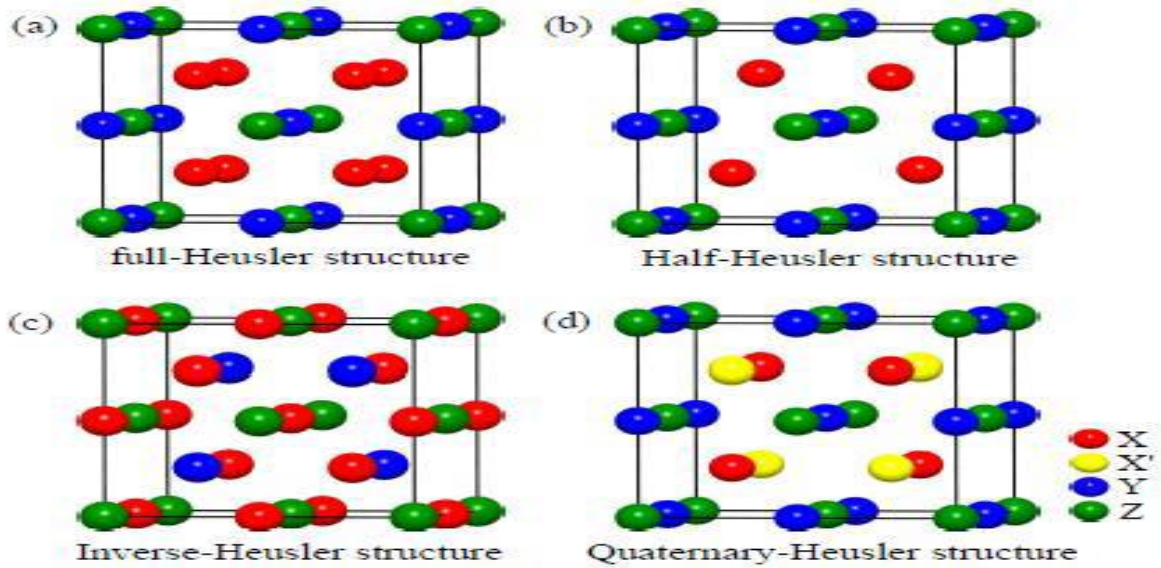
octaédrique et les atomes X restants ainsi que les atomes Y remplissent les trous tétraédriques avec une symétrie quadruple. Cette structure est encore décrite par quatre sous-réseaux *fcc* qui interpénètrent (voir la figure I.4 (c)). Notons que  $\text{AgLi}_2\text{Sb}$  est le prototype de cette structure (la version imprimée ancienne de Parsons Han book a utilisé  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ ), mais la version électronique utilise correctement  $\text{AgLi}_2\text{Sb}$  en tant que prototype.



**Figure I.2** Structures régulière et inverse d'un composé Heusler  $X_2YZ$

#### *1.4. Les alliages Heusler quaternaires*

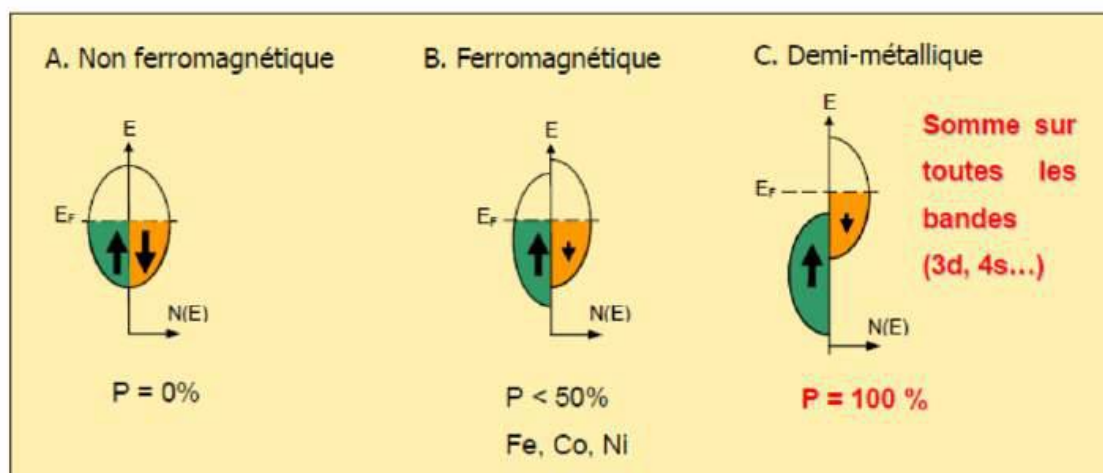
Une autre famille des alliages Heusler est appelée Heusler quaternaires, également connue sous le nom de composés Heusler de type  $\text{LiMgPdSb}$  [7]. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique  $(XX')YZ$  où  $X$ ,  $X'$  et  $Y$  sont des métaux de transition. La valence de  $X'$  est plus basse que la valence de  $X$ , et la valence de l'élément  $Y$  est inférieure à la valence des deux  $X$  et  $X'$ . La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à faces centrées est  $X-Y-X'-Z$  qui est énergétiquement la plus stable [8].



**Figure I.3** Les différents types des structures Heusler a) Full-Heusler, b) Half-Heusler, c) Inverse-Heusler, d) Heusler Quaternaire.

### 1.5. Les demi-métaux

La première apparition du terme « demi-métal » est le début des années 1980 [9]. Dans un demi-métal, d'après *Degroote*, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up ↑ » ou « down ↓ ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque la contribution des électrons autour du niveau de Fermi existe dans une seule direction de spin (up ou down).



**Figure. I.4** Présentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un composé: (A) non magnétique, (B) d'un matériau ferromagnétique et (C) d'un matériau demi-métallique.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts Comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 %, mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « up » ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique.

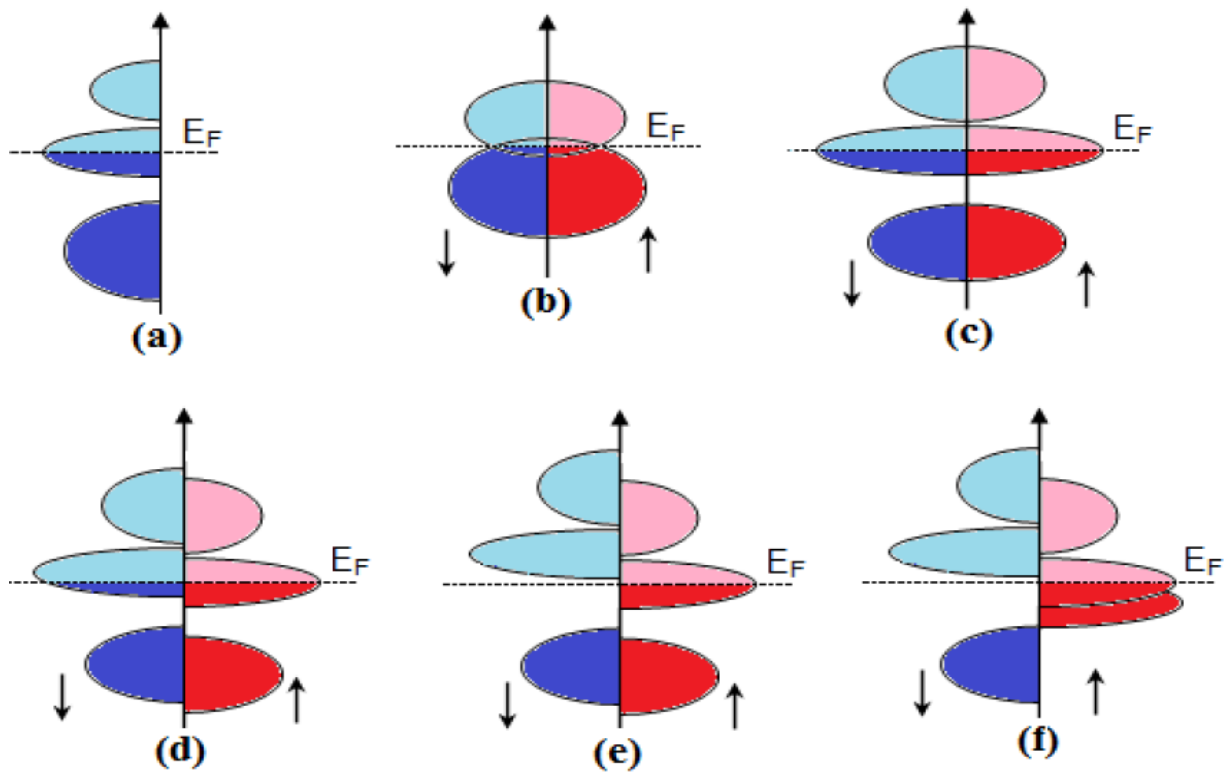
Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction [10].

### *1. 6.La demi-métallicité des alliages Heusler*

De Groot *et al.* ont découvert le concept de demi-métal ferromagnétique par la première fois en s'intéressant au calcul de la structure de bande de l'alliage half-Heusler (NiMnSb)[11]. Conventionnellement, les matériaux ferromagnétiques 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* :  $N_{\downarrow}(E_F)$ ). La polarisation  $P$  en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, était alors définie par l'expression suivante [12] :

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

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 1.5** Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un ferromagnétique, (e) un ferromagnétique demi-métallique, et (f) un ferrimagnétique demi-métallique [13].

Dans la figure 1.6, il y a une représentation simplifiée de la densité d'états (DOS) de :

(a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement (1%) (c) un métal (spin polarisé) où les deux états sont identiques dans les deux directions de spin *Up* et *Down* et tout sont aussi occupés, (d) la DOS d'un composé ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (e) un demi-métal ferromagnétique qui joue un rôle d'un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin, enfin (f) le cas d'un demi-métal ferrimagnétique [13].

## 1.7. APPLICATIONS

### 1.7.1. La magnétorésistance géante GMR

En 1988, la magnétorésistance géante a été découverte dans des couches monocristallines par deux équipes indépendantes: celle d'Albert Fert, de l'Université

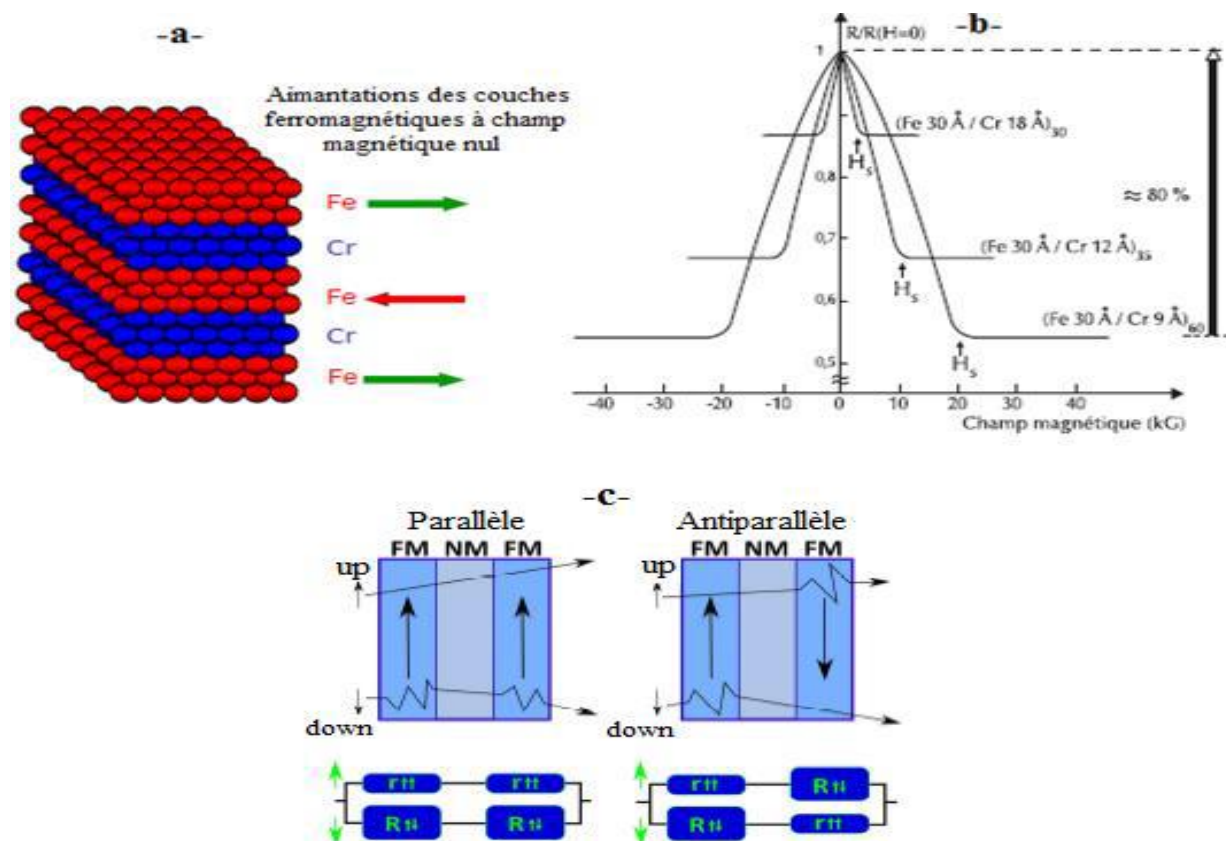
de Paris Sud-Orsay, et celle menée par Peter Grünberg du centre de recherche de Jülich (Rhénanie-Du-Nord-Westphalie, Allemagne). Le 09 Octobre 2007, Albert Fert et Peter Grunberg ont reçu conjointement le prix Nobel de physique pour leur découverte.

La GMR est observée dans un empilement de type Ferro-Métal-Ferro. Elles manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le rapport de magnétorésistance  $MR$  est donné par la fraction suivante :

$$MR = \frac{R_{\downarrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}}$$

où  $R_{\downarrow\downarrow}$ : La résistivité pour la configuration antiparallèle.

$R_{\uparrow\uparrow}$ : La résistivité pour la configuration parallèle.



**Figure I.6a)** Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante. b) Les données expérimentales de Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80%. c) Illustration de la conduction par deux canaux indépendants pour les électrons de spin-up et de spin-down, en configuration antiparallèle et parallèle, respectivement.

Dès la découverte de la magnétorésistance géante, les industriels de l'enregistrement magnétique ont lancé des programmes de recherche très actifs pour voir s'il était possible d'utiliser ce nouveau phénomène dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateur. C'est ainsi que les premières applications de la magnétorésistance ont vu le jour en introduisant des vanes de spin par IBM en 1998 [14].

Les vanes de spin sont des multicouches GMR, présentant une variation de résistance relativement forte (typiquement une dizaine de %) dans des champs faibles (quelques mT) et sont composées de deux couches ferromagnétiques ayant de champs coercitifs différents, séparées par une couche non magnétique suffisamment épaisse pour éviter tout couplage antiferromagnétique entre les deux couches magnétiques.

### ***1. 7. 2. La magnétorésistance tunnel (TMR)***

La magnétorésistance tunnel a été observée dans des jonctions tunnel (métal/isolant/métal) avec deux électrodes magnétiques. Des comportements similaires sont observés et la forte variation de magnétorésistance à température ambiante est trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, proche à 50% associée à l'impédance élevée (de 0.1 à 100 k $\Omega$ ), aussi proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spins, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.



---

*Références*

---

- [1] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series, in Materials Science 222 (2016)
- [2] H. ZENASNI, « *Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler* », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [3] H. Tuzcuoglu, « *Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de  $Co_2FeAl$*  », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII, Thèse (2014).
- [4] S. Belghit. Etude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage de Heusler FeCo. Mémoire de Master en physique. Université de Larbi Tebessi-Tebassa 2016
- [5] K. Özdoğan, I. Galanakis, First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet  $Cr_2MnSb$ , Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321(15) (2009) L34-L36.
- [6] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Prog. Solid State Chem., 39, 1, (2011).
- [7] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009)
- [8] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)
- [9] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. Physics today, 58 (1995).
- [10] F. Faid. Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe. 171 Pages. Thèse de doctorat. Génie Physique. Faculté de Physique. Université Mohamed Boudiaf. Oran Algérie (2018)
- [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, A. Schuhl, « *Magnétorésistance géante et électronique de spin* », Techniques de l'Ingenieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10-Nov-2002.

- [13] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [14] B. Dieny et al., Phys. Rev. B 43 (1991) 1297.

# Chapitre II

## **Théorie de la Fonctionnelle De la Densité**

---

## II.1. INTRODUCTION

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être déterminées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces basés sur la mécanique quantique. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électroniques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Ainsi, selon l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929 [1], « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible ». Il existe différentes méthodes théoriques pour comprendre et reproduire les vibrations dans les solides. Des modèles semi empiriques ont été développés en ajustant un nombre de paramètres obtenus expérimentalement. Ce type de méthodes donne une assez bonne description des courbes de dispersion. Cependant, des calculs de premier principe ont été dernièrement plus utilisés pour d'une part, s'affranchir du manque ou de la controverse des données expérimentales et pour d'autre part, aborder le problème d'une façon purement théorique. Récemment, des calculs sur les propriétés vibrationnelles des solides ont été réalisés par des méthodes de "premiers principes", en utilisant par exemple, comme entrée uniquement, le numéro atomique des éléments constitutifs. Ces méthodes sont dites *ab-initio*. La plupart de celles-ci sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (électronique), et la démonstration de la traçabilité et de la précision de l'approximation locale de la densité (LDA) représentent un appui essentiel pour la physique de la matière condensée. La DFT de Hohenberg et Kohn [2] a intégré la LDA, dont les premiers développements et applications sont dus à Slater [3] et à ses collaborateurs [4].

## II.2 LES APPROCHES *ab-initio*

### II.2.1 L'EQUATION DE SCHRÖDINGER

Un système moléculaire est défini comme un ensemble d'atomes en interaction qui peut être décrit en fonction de la position des particules constituantes (noyaux atomiques et électrons) et de leurs interactions via des forces coulombiennes électrostatiques. Toutes les propriétés observables d'un tel système peuvent être déterminées en principe par sa fonction d'onde  $\Psi$  qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger

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

où  $E$  : est l'énergie totale du système,  $\Psi$  la fonction d'onde et  $H$  l'Hamiltonien de ce système. Pour un système ayant  $N$  noyaux et  $n$  électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{II.2})$$

Où  $m$  : est la masse de l'électron.

$r_{ij}$  : est la distance entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$ .

$M_k$  : est la masse du noyau.

$R_{kl}$  : est la distance entre les centres des noyaux  $k$  et  $l$ .

$Z_k, Z_l$  : Les nombres atomiques des noyaux  $k$  et  $l$ .

D'une façon condensée,  $H$  s'écrit :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II.3})$$

où  $T_e$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$T_n$  : est l'énergie cinétique des noyaux

$V_{ee}$  : est l'énergie d'interaction électron-électron.

$V_{ne}$  : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

$V_{nn}$  : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

La résolution de l'équation (II.1) constitue un problème à N corps et demeure impossible sans approximations.

## II .2.2 L'APPROXIMATION DE BORN ET OPPENHEIMER

L'approximation de Born et Oppenheimer [3] permet de simplifier l'équation de Schrödinger en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons. Par conséquent, leur vitesse est plus faible. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle de noyaux-noyaux  $V_{nn}$  devient une constante. D'une façon approximée, on peut donc décrire les électrons comme bougeant dans le champ des noyaux fixes

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II.4})$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ des noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions. Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

## II .2.3 APPROXIMATION DE HARTREE

L'approximation de Hartree [5], dite de champ moyen, permet de ramener le problème d'interaction à N-corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans

un champ moyen produit par le restant des électrons. C'est la séparation des variables électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale  $\Psi$  est le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques  $\varphi_i$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.5})$$

On obtient alors une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde (ou "orbitale")  $\varphi_i$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) + V_{eff} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

Ce sont les équations de Hartree et  $\varepsilon_i$  représente le niveau électronique correspondant à  $\varphi_i(\vec{r})$ . Le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron et le deuxième terme exprime le potentiel effectif que subit l'électron sous l'influence du noyau ainsi que celui des autres électrons. Ce dernier doit prendre en compte l'interaction électron noyau décrite par l'équation (II.7) :

$$V_N(\vec{r}) = Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (\text{II.7})$$

Pour l'interaction électron-électron, on considère que l'électron se déplace dans un potentiel moyen produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree qui s'exprime par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (\text{II.8})$$

Ce potentiel décrit l'interaction d'un électron soumis aux autres électrons représentés par une densité de charge  $\rho(\vec{r})$ . Ainsi l'électron est soumis à ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Les fonctions propres de la solution de l'équation (II.6) permettent de calculer la nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ} \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

L'équation (II.11) exprime l'équation de Poisson qui permet de faire le lien entre le potentiel de Hartree  $V_H$  et la densité électronique.

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -4\pi \rho(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

La solution donnée par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité. En effet, les électrons sont des particules identiques indiscernables et obéissent au principe d'exclusion de Pauli. De ce fait, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons. Par conséquent, une correction supplémentaire à l'approche de Hartree est nécessaire.

#### II.2. 4 APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Basée sur l'hypothèse d'électrons libres, cette approximation néglige des interactions entre les électrons et des états de spin. Par conséquent :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour régler ce problème, Fock [6] proposa de construire la fonction d'onde du système électronique en tenant compte du principe de Pauli. Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater construit sur les états mono-électroniques :

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.12})$$

où  $\vec{r}$  et  $\vec{\sigma}$  sont les variables d'espace et de spin respectivement. Par le principe variationnel, cette fonction est calculée en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques  $\varphi_i$ . La nouvelle équation d'onde mono-électronique totale qui est une généralisation de l'équation de Hartree, est



antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) + V_{eff} \varphi_i(\vec{r}) - \sum_j \left[ \int \frac{d^3 r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}')^* \cdot \varphi_j(\vec{r}') \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

Les équations de Hartree-Fock présentent un troisième terme qui exprime le potentiel d'échange. Ce potentiel d'échange correspond à la considération de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Ces équations forment un système d'équations intégrons-différentielles couplées et leur résolution ne se fait que de manière auto-cohérente. À cause du potentiel d'échange qui est non-local, les équations de Hartree-Fock sont beaucoup plus difficiles à résoudre que les équations de Hartree. Une autre alternative a été développée : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour '*Density Fonctionnel Theory*', est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs *ab-initio* de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces. Une première approche a été proposée par *Thomas* et *Fermi* dans les années 1920 [7, 8]. Un pas important a été franchi dans l'étude de la structure électronique avec la formulation de cette théorie par *Hünenberg* et *KOhm* [9].

#### II.3.1. THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est fondée sur les deux théorèmes de Hünenberg et KOhm qui sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants [9,10] :

**Théorème 1:** « Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état

fondamental  $\rho_0(r)$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ ».

**Théorème 2:** « L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique,  $E=E[\rho(r)]$ , et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho(r)=\rho_0(r)$  (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental».

$$E(\rho_0)=\min E(\rho) \quad (\text{II.14})$$

$\rho_0$ : La densité de l'état fondamental

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)]=F[\rho(r)]+\int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{II.15})$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors il est facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Mais malheureusement, les théorèmes de Hünenberg et Kohn ne donnent aucune indication concernant la forme de  $F[\rho]$  [11]. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment permettant de traiter ce problème [12].

### II. 3. 2. LES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM

L'idée de Walter KOhm et Lu Sham [13] en 1965 est de ramener le système de  $Ne$  électrons interagissant à un système fictif de  $Ne$  électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde  $\psi(r)$  à  $Ne$  électrons à un problème à  $Ne$  fonctions d'ondes mono-électroniques  $\Phi(r)$  appelées états de Kohn-Sham. On note  $T_{ind}[\rho]$

l'énergie cinétique du système de  $N_e$  électrons indépendants et  $V_{\text{ind}}[\rho]$  l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{\text{ind}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.16})$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.17})$$

$$F_{HF} = T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.18})$$

$E_{xc}[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de 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 contient tous les effets multiélectroniques

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{ind}}[\rho] + V[\rho] - V_{\text{ind}}[\rho] \quad (\text{II.19})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale.

$$\int \left[ \frac{\delta T_{\text{ind}}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\rho(r')}{|r-r'|} - V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II.20})$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\delta \rho(r) dr = 0$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II-21) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V \quad (\text{II-21})$$

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

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{hartree}(r) = \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad (\text{II-23})$$

et le potentiel d'échange et corrélation défini par

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

Avec (II-21) et (II-17) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des  $Ne$  équations de Schrödinger mono-électroniques qui permet de trouver les  $Ne$  états Kohn-Sham  $\Phi_i(r)$  :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + (\vec{r}) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II-25})$$

Avec  $\varepsilon_i$  les énergies Kohn-Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn-Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{Ne} |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II-26})$$

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 basés sur la résolution itérative de ces trois 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 bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn-Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde  $\psi_e$  de  $Ne$  électrons du système.

### II. 3. 3 LA FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE-CORRELATION

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, 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 qui sont la LDA et la GGA.

#### II.3. 3. a. APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à supposer que le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale. On considère que le système que l'on étudie se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité  $n(\vec{r})$ . L'énergie d'échange et de corrélation vaut donc :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc} [n(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (II-27)$$

où  $\varepsilon_{xc} [n(\vec{r})]$  correspond à l'énergie d'échange et de corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène de densité  $n(\vec{r})$ .

**Première équation de Kohn-Sham**

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{hartree}(r) + V_{xc}[\rho(r)]$$

$\rho(r)$

$V_{eff}[\rho(r)]$

**Troisième équation de Kohn-Sham**

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{Ne} |\Phi_i(r)|^2$$

$\Phi_i(r)$

**Deuxième équation de Kohn-Sham**

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + (\vec{r}) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r)$$

**Figure.II.1.** Interdépendance des équations de Kohn-Sham

Une telle approximation donne de meilleurs résultats dans le cas de systèmes pour les quels la densité électronique varie lentement comme par exemple pour des métaux simples d'électrons quasi libres. L'expérience a cependant montré qu'elle donnait également des résultats relativement corrects pour des variations plus importantes de  $n(\vec{r})$  comme dans le cas de matériaux avec des liaisons covalentes ou pour les métaux de transition.

L'énergie d'échange et de corrélation locale  $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$  de l'équation (II-27) peut ensuite être décomposée en deux termes correspondant respectivement à l'énergie d'échange locale et l'énergie de corrélation locale.

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_n[n] \quad (\text{II-28})$$

L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle formulée par Dirac :

$$\varepsilon_x[r_S] = -\frac{3}{4\pi\varepsilon_S} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (\text{en Hartree}) \quad (\text{II-29})$$

avec  $r_S = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0}$ ,  $a_0$  est le rayon de Bohr et  $n$  la densité du gaz d'électrons homogène (1 Hartree = 27, 211 eV).

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs numériques pour des gaz d'électrons homogène sont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo. Pour les

calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée par Perdew et Wang [14] qui réalise l'interpolation des simulations Monte-Carlo de Cerperley et Alder [15].

### II. 3. 3. b .APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA)

L'utilisation de l'approximation de la densité locale revient à effectuer des calculs basés sur une fonctionnelle d'échange et de corrélation définie pour un gaz homogène d'électrons et transposée à des cas réels pour lesquels la densité électronique n'est pas uniforme. Le potentiel  $v_{xc}(\vec{r})$  ne dépend alors que de la densité locale  $n(\vec{r})$  et non des variations locales de cette densité. Il paraît naturel qu'une autre approximation ait vu le jour pour tenter de prendre en compte ces déviations dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation. L'approximation du gradient généralisé (GGA—Generalized Gradient Approximation) [16, 17, 14, 18] définit ainsi une fonctionnelle d'échange et de corrélation qui dépend non seulement de la densité électronique locale mais aussi du gradient local de cette densité (Equation (II-30))

$$E_{xc}^{GGA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int n(\vec{r}) E_{xc}[n \uparrow, n \downarrow, \nabla n \uparrow, \nabla n \downarrow] d^3\vec{r} \quad (\text{II-30})$$

L'approximation LSDA donne une énergie d'échange et de corrélation qui est généralement sous-évaluée d'environ 10% pour tous les atomes, molécules et solides. Cette erreur étant cependant généralement systématique, l'approximation LSDA permet une description correcte des comportements physiques dans un solide. Elle est également bien adaptée pour des calculs ne demandant pas de grandes précisions, mais sera cependant insuffisante dans le cas contraire. L'approximation GGA, en comparaison avec l'approximation LSDA, peut améliorer la précision sur la valeur de l'énergie totale [14,18], les énergies d'atomisation [14, 18, 19, 20], les énergies de barrière ou les écarts d'énergie entre différentes structures [21, 22]. Elle apporte également une correction sur les liaisons chimiques qu'elle a tendance à rendre plus faibles et dont elle augmente la longueur [23]. Cette correction est cependant parfois surestimée par rapport à l'approximation LSDA [24]. Comme attendu, l'approximation GGA donne des résultats relativement meilleurs pour des matériaux présentant des variations spatiales de la densité électronique ; c'est notamment le cas

des oxydes de métaux de transition qui possèdent des électrons très localisés. La version GGA utilisée par la suite est la version PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [26].

## II.4 RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN-SHAM

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution le problème de "n" équations en simples

équations d'électrons indépendants dites les équations de Kohn-Sham[25], de la forme suivante :

$$H_{KS}\varphi_i(\vec{r})= E_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-31})$$

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} + V_{ext} \quad (\text{II-32})$$

$H_{KS}$  : Hamiltonien de Kohn-Sham

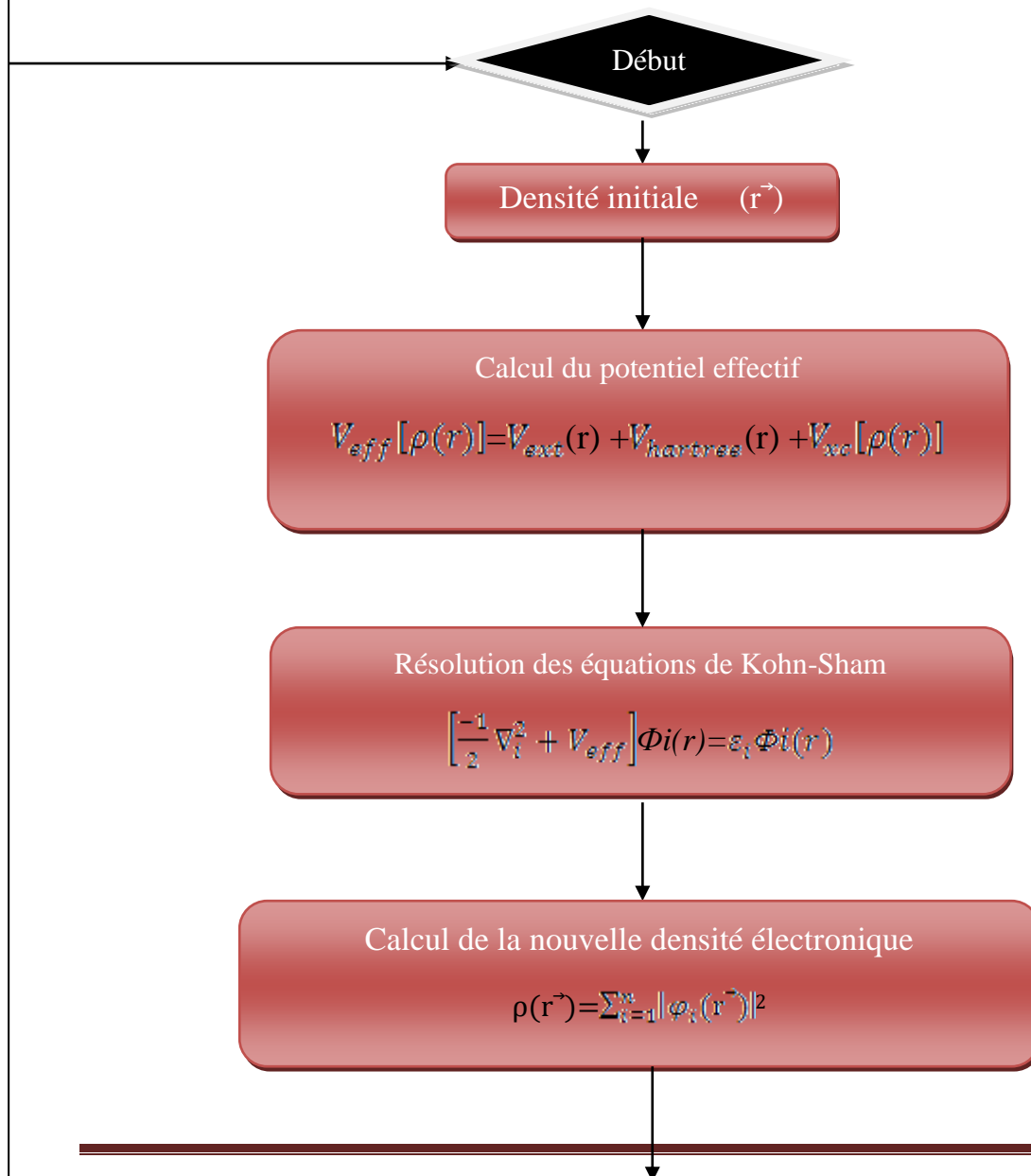
Pour calculer la nouvelle densité décrite sous forme d'une sommation des densités d'électrons indépendants, les solutions (les fonctions d'ondes  $\varphi_i(\vec{r})$ ) seront réinjectées dans l'équation suivante :

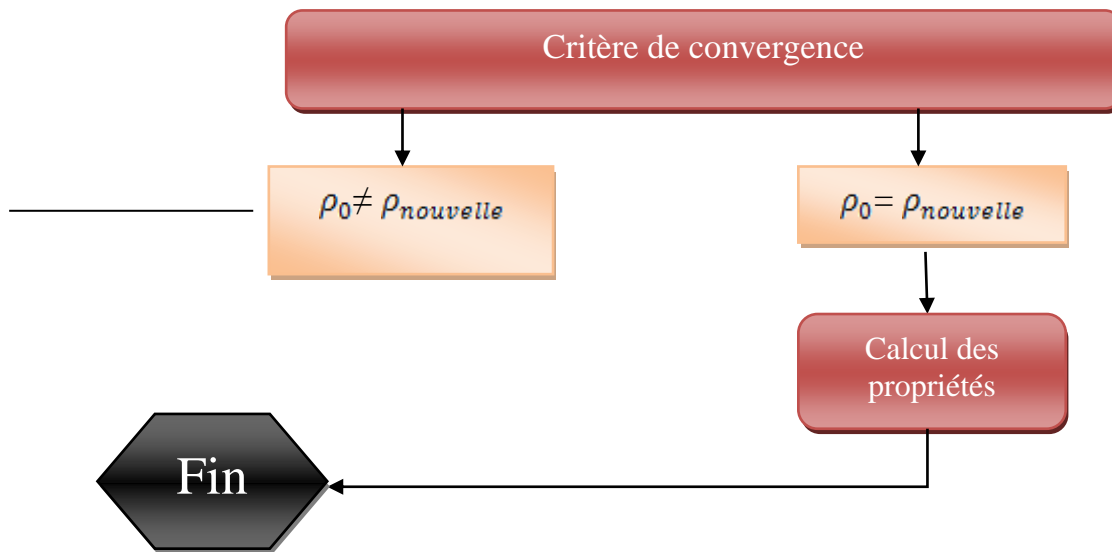
$$\varphi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r})=\sum_{i=1}^n |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-33})$$

Mais, en fait la solution  $\varphi_i(\vec{r})$  ne peut être calculée avant que nous pouvons déterminer  $V_{XC}$  et  $V_{ext}$  dans l'Hamiltonien  $H_{KS}$ . Une procédure d'itération sera donc nécessaire (Figure II.2).



Nous avons maintenant une méthode pratique pour résoudre le problème électronique des états fondamentaux, si la densité électronique est donnée, toutes les propriétés d'un système peuvent être calculées via l'approche de Kohn-Sham[13]. Ceci est devenu possible grâce au modèle des électrons indépendants, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA) pour évaluer ce terme [26].





**Figure II.2** Organigramme de la procédure auto-cohérente destinée à résoudre les Équations de Kohn-Sham.

## II. 5. CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger à N corps, telles que l'approximation de Born Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock, après nous introduisons les concepts de base de la DFT, débutant par les deux théorèmes de Hünenberg et Kohn pour étudier les propriétés de l'état fondamental des atomes, molécules et solides à l'aide d'une seule connaissance de la densité électronique.

Les transformations de Kohn-Sham sont la base de tous les formalismes du DFT qui peut évaluer tous les termes de l'énergie et de potentiel, sauf celui d'échange-corrélation qui n'est pas connu exactement et qui a engendré plusieurs types d'approximations comme l'approximation de la densité locale la LDA et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

---

## REFERENCES

---

- [1] E. WIMMER. Computational methods for atomistic simulations of materials. [http://www.accelrys.com/technology/qm/erich/\(2000\)](http://www.accelrys.com/technology/qm/erich/(2000))
- [2] P. Kiréev, ' la physique des semi-conducteurs ', Ed. Mir. Moscou (1979).
- [3] M. Born, j. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philo.Soc.24 (1928) 89.
- [5] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field.Part i. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [6] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2):126–148, 1930.
- [7] L. H. Thomas, The calculation of atomic field, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [8] E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogenous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.

- [10] H. ABBASSA, « *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler* », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [11] I. ABDELLAOUI, « *Etude du magnétisme dans les oxydes métalliques :  $TiO_2$  et  $HfO_2$*  », Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Mémoire de Magister, 2011.
- [12] R. Arras, « *Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces  $Fe_3O_4/MgO(001)$*  », Université Toulouse III-Paul Sabatier, Thèse Doctorat, (2010).
- [13] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140.
- [14] J. P. Perdew & Y. Wang. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B, vol. 45, no. 23, page 13244, 1992.
- [15] D. M. Ceperley & B. J. Alder. *Ground state of the electron gas by stochastic method*. Phys. Rev. Lett., vol. 45, no. 7, page 566, 1980
- [16] D. C. Langreth & M. J. Mehl. *Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties*. Phys. Rev. B, vol. 28, page 1809, 1988
- [17] A. D. Becke. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A, vol. 38, page 3098, 1988.
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh & C. Fiolhais. Phys. Rev. B, vol. 48, page 4978(E), 1993.
- [19] A. D. Becke. *Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction*. J. Chem. Phys., vol. 96, page 2155, 1992.
- [20] E. I. Proynov, E. Ruiz, A. Vela & D. R. Salahub. *Determining and extending the domain of exchange and correlation functionals*. Int. J. Quantum Chem., vol. 56, no. S29, page 61, 1995.
- [21] D. R. Hamann. *Generalized gradient theory for silica phase transitions*. Phys. Rev. Lett., vol. 76, page 660, 1996.
- [22] B. Hammer & M. Scheffler. *Local chemical reactivity of a metal alloy surface*. Phys. Rev. Lett., vol. 74, page 3487, 1995
- [23] V. Ozolins & M. Korling. *Full-potential calculations using the generalized gradient approximation : Structural properties of transition metals*. Phys. Rev. B, vol. 48, page 18304, 1993.

[24] C. Filipe, D. J. Singh & C. Umrigar. *All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors*. Phys. Rev. B, vol. 50, page 14947, 1994.

[25] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation made simple*. Phys. Rev. Lett., vol. 77, no. 18, page 3865, 1996.

[26] Payne M C, Teeter M P, Allan D C, Arias T A and Giannopoulos J D, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045-1097.

# Chapitre III

## **Méthode des ondes planes augmentées linéarisées**

### III.1. Introduction

---

Il existe plusieurs méthodes de calcul des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types, ce qui nécessite des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes *ab-initio*s pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2], utilisables, par exemple, pour les bandes *d* des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (OPW) [2, 3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère *s-p* des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohn* et *Rostoker* (KKR) [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [7]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales *Muffin-Tin* linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

---

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) (Linearized Augmented Plane Waves) [8,9], développée par *Andersen* [10], est fondamentalement

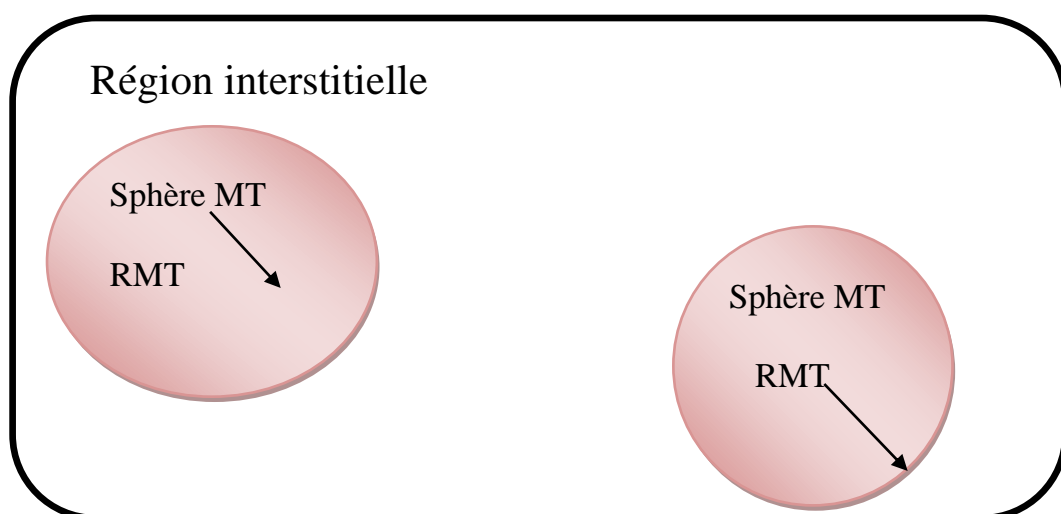
une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [11, 4]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

### III.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [4] a présenté la méthode des ondes planes augmentées qui se base sur l'idée principale suivante : « le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un Atome isolé ». D'où on peut tirer les deux conclusions suivantes:

- Le potentiel et les fonctions d'ondes présentent une symétrie sphérique et varient fortement au voisinage du noyau.
- Entre les atomes, c'est-à-dire loin du noyau, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses (approximation muffin-tin).

En conséquence, l'espace est divisé en deux régions distinctes: des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons  $R_{MT}$  et une région interstitielle (Figure III.1). De ce fait, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon  $R_{MT}$  et des ondes planes dans la région interstitielle.



**Figure III.1.** Division de la maille élémentaire en sphères atomiques et régions interstitielles.



D'après l'approximation *muffin-tin*, la fonction d'onde  $\varphi(r)$  est de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \text{ à l'intérieur de la sphère RMT} \\ \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} \text{ hors de la sphère RMT} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (III - 1) \\ (III - 2) \end{array}$$

Où  $\Omega$  est le volume de la maille élémentaire,  $A_{lm}$  et  $C_G$  sont des coefficients de développement,  $Y_{l,m}(r)$  sont les harmoniques sphériques et  $U_l(r)$  la solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_L \right\} r U_l(r) = 0 \quad (III - 3)$$

$V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel *Muffin-Tin*) et  $E_L$  est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [11] comme c'est montré dans l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (III - 4)$$

Telles que  $U_1$  et  $U_2$  des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement est construit par intégration par parties de cette équation.

*Slater* considère que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant, c'est-à-dire dans la région interstitielle, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque  $E_L$  est une valeur propre. Cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais non applicable pour les matériaux asymétriques.

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 des coefficients  $C_G$  des ondes planes de la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés de la façon suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G (|K + G| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (III - 5)$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon  $R_{MT}$ , et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions d'indice  $G$  deviennent ainsi compatibles aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient donc des ondes planes augmentées *APW*. Les fonctions *APW* sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour les énergies  $E_l$  seulement. En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ , ce qui signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Le problème de la méthode *APW* est qu'on trouve dans le dénominateur de la fonction  $U_l(R_{MT})$ , le paramètre  $E_l$  qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère  $MT$ , entraînant ainsi une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode *APW*, les plus répandues sont celles de *Koelling* [12] et *Andersen* [7].

La modification d'*Andersen* consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $E_l$ , soit  $\tilde{U}_l(r) = \frac{dU_l}{dE_l}$ , donnant ainsi naissance à la méthode *LAPW*.

### III.2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW (*Linearized Augmented Plane Waves*), développée par Andersen [13, 14], est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée. En citant quelques privilèges de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point  $k$  sont obtenues avec une seule diagonalisation ce qui réduit le temps de calcul. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.

### III .3. LES ROLES DES ENERGIES DE LINEARISATION ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec la même valeur de  $l$ , 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 d' $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans 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 diverses  $E_l$  devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales

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

### III.4 DEVELOPPEMENT EN ORBITALES LOCALES

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [7]. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ce qui n'est pas toujours possible car 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  $4f$  [15, 16] et les métaux de transition [17, 18]. 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 résoudre ce problème, 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. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh a donné ces orbitales, notées « 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 de ces fonctions [19] :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_{lm}(r, E_{l,1}) + B_{lm}U'_{lm}(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (III-6)$$

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

**III.4.2.METHODE APW+LO**

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO 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 [20] 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 appelée: APW+Lo et correspond à une base indépendante de l'énergie et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle 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 vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base APW+Lo est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{3/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (III -7)$$

- Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode LAPW+LO

$$\begin{cases} 0 & r > R_\alpha \end{cases} \quad (III -8)$$

$$\phi(r) =$$

$$\sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha$$

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 [21].

### III.5. LE CONCEPT DE LA METHODE FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW [22], 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. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère  $MT$  et le développe :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iK \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (III-9)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (III-10)$$

### III.6 Le code WIEN2K

---

Un code FP-LAPW a été développé pour les solides cristallins sur une période de plus de vingt ans. Une première version sous droits d'auteur a été appelée WIEN et elle a été publiée par P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, et S. B. Trickey en 1990[23].

Dans les années suivantes, des versions des mises à jour nettement améliorées de l'UNIX et de l'original code WIEN ont été développées: WIEN93, WIEN 95 et WIEN97. Maintenant, une nouvelle version, WIEN2K, est disponible. Cette dernière version permet une amélioration significative, en particulier, en termes de rapidité, d'universalité, de convivialité et de nouvelles fonctionnalités. WIEN2K est écrit en FORTRAN 90, il travaille en unités atomiques: les distances en Bohr ( $1a_0=0.529177\text{\AA}$ ) et les énergies en Rydberg ( $1Ry = 13.601468 \text{ eV}$ ).

Il a été utilisé avec succès, pour la résolution de problème tel que le calcul du gradient du champ électrique dans les systèmes supraconducteurs à haute température, les propriétés structurales des minéraux, la densité de surface des métaux de transition et des oxydes non ferromagnétiques.

La méthode LAPW Wien2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT.

L'initialisation consiste à faire fonctionner des petits programmes auxiliaires qui gènèrent :

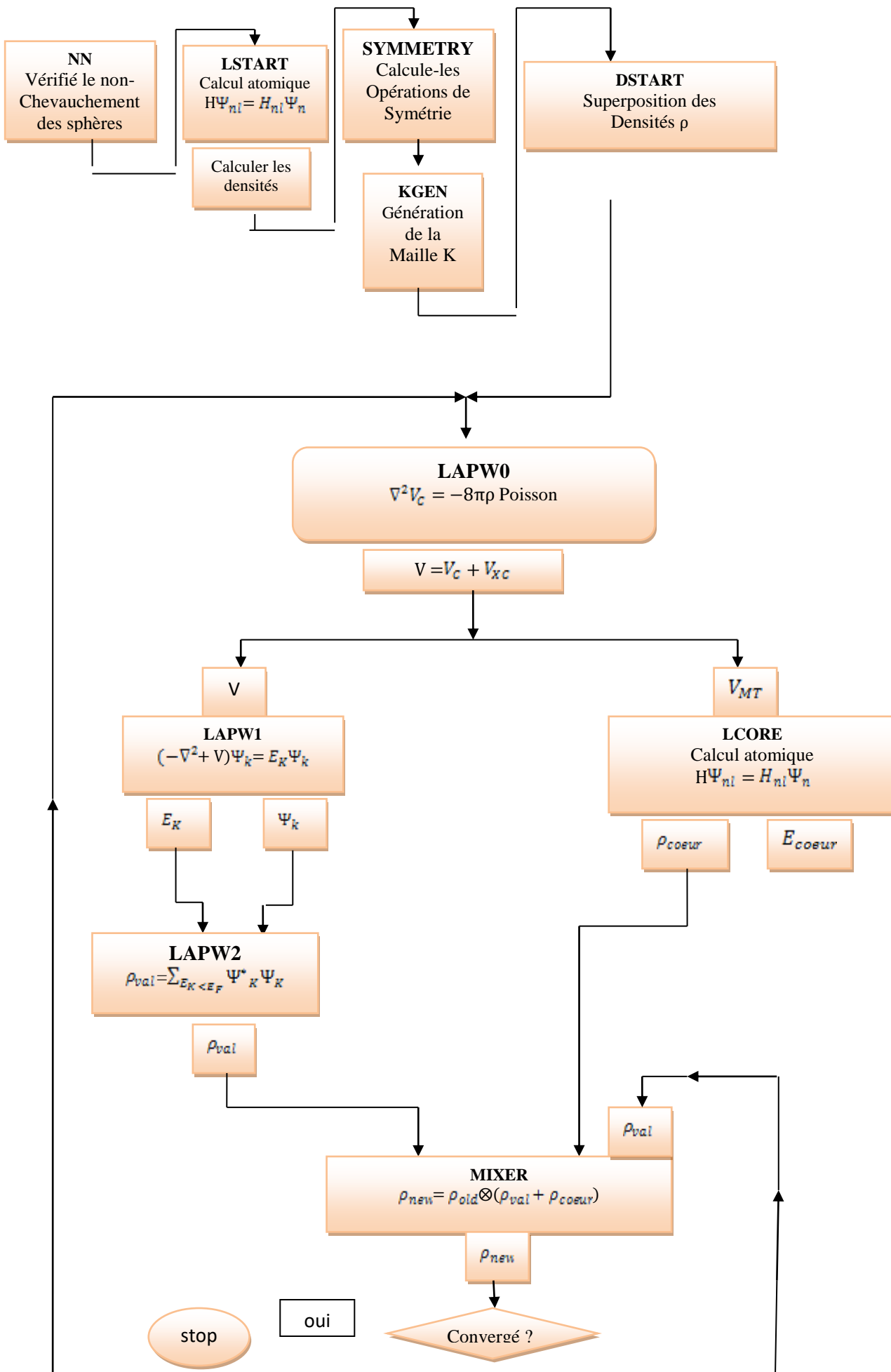
- ❖ **NN** : un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- ❖ **LSTART** : un programme qui gènère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

- ❖ **SYMMETRY** : 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** : génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillions.
- ❖ **DSTART** : génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

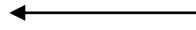
Alors un cycle self-consistent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- ❖ **LAPW0** : génère le potentiel pour la densité.
- ❖ **LAPW1** : calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- ❖ **LAPW2** : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- ❖ **LCORE** : calcule les états du cœur et les densités.
- ❖ **MIXER** : mélange les densités d'entrée et de sortie





Non



---

**Figure III.2** Organigramme des programmes du code WIEN2K

### *III.7. Conclusion*

---

La méthode FP-LAPW fournit une base plus facile et plus précise que celle de la méthode APW et comparativement à d'autres méthodes théoriques. Finalement, nous avons brièvement exposé le code de calcul WIEN2k avec le fonctionnement de ses sous-programmes où l'ensemble de ces packages est un outil d'exploitation fondamental de la méthode FP-LAPW.

## REFERENCES

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [2] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », 2, 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, Physica, 13, 392 (1947).
- [6] F. S. Ham and B. Segall, Phys. Rev, 124, 1786 (1961).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [9] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4 (1992) 7451
- [10] R. El Ouenzerfi, S. Ono, A. Quema, M. Goto, N. Sarukura, T. Nishimatsu, N. Terakubo, J. Appl. Phys. 96 (2004) 7655.
- [11] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1 (1964) 35..
- [12] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [13] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015)
- [14] T. Ouahrani, « Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW », Université de Tlemcen, Thèse (2011).
- [15] Singh, D., Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [16] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [17] Singh, D. and H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations. Physical Review B, 1991. 43(2): p. 1441.
- [18] Blaha, P., et al., Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions. Physical Review B, 1992. 46(3): p. 1321.
- [19] A. Boumaza. Etude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques et thermiques des

ternaires et quaternaires. Thèse de doctorat en physique. Université Badji Mokhtar. 2014

[20] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.

[21] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64(2001)195134.

[22] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

[23] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. 59, 339(1990)

# Chapitre IV

## **Résultats & Discussions**

IV.1. Introduction

La composition stœchiométrique générale d'un alliage Full-Heusler est  $X_2YZ$ , où X et Y sont des éléments de transition différents et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Le tableau IV-1 résume les différentes combinaisons des éléments pour former un grand nombre d'alliages Heusler.

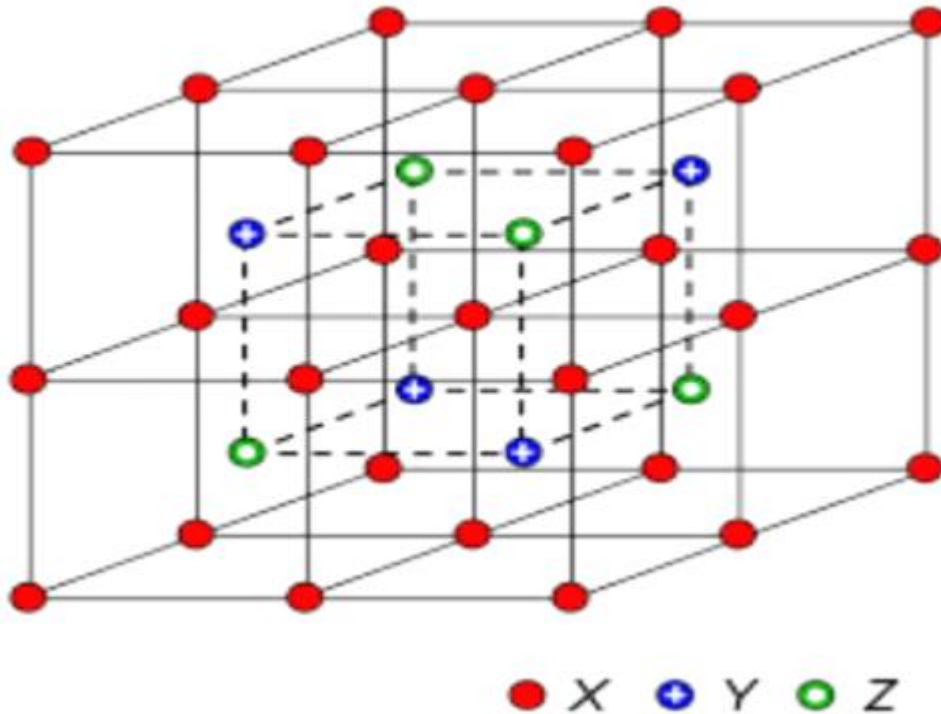
**$X_2YZ$  Heusler compounds**

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		

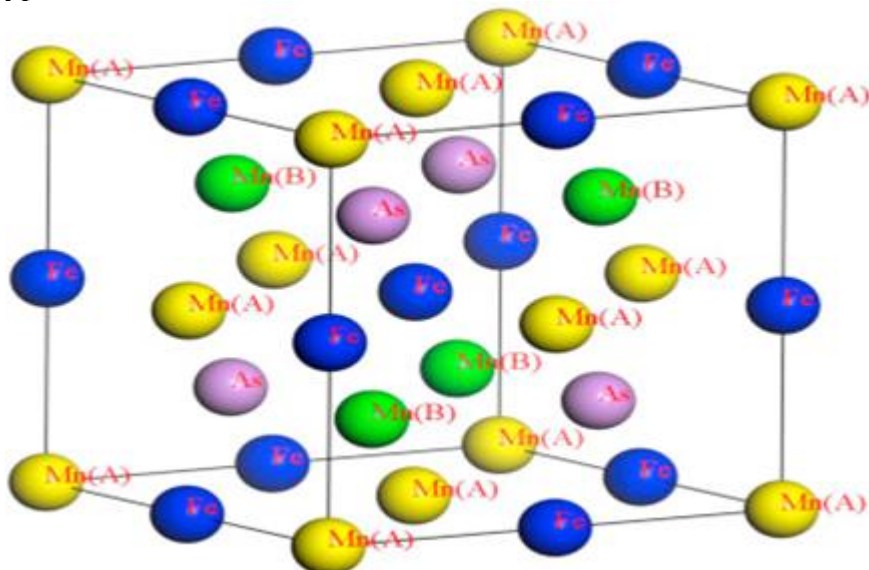
**Tableau IV-1** Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs

En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques à faces centrées du réseau de Bravais cubique. Ils se cristallisent, généralement, soit dans la structure  $L2_1$  (groupe spatial Fm-3m n<sup>0</sup> 225) avec AlCu<sub>2</sub>Mn comme prototype soit dans la structure inverse Heusler (groupe spatial F-43m n<sup>0</sup> 216) avec CuHg<sub>2</sub>Ti comme prototype. Dans la structure  $L2_1$ , 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) comme le montre la figure IV-1. Dans la structure inverse, les atomes X(1) (ou X(A)) et X(2) (ou X(B)) occupent les sites non-équivalents A (0,0,0) et B

( $1/4, 1/4, 1/4$ ), respectivement tandis que les atomes Y et Z sont localisés sur les sites C ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et D ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), respectivement (voir la figure IV-2).



**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  $Mn_2FeAs$ . Les atomes Mn(A) et Mn(B) occupent les sites non-équivalents A ( $0,0,0$ ) et B ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), respectivement tandis que les atomes Fe et As sont localisés sur les sites C ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et D ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), respectivement.

Dans les alliages Heusler à base de Mn, le  $Mn_2VAI$  était le premier composé principalement prédit d'avoir une propriété demi-métallique en 1999 [1]. Pendant la décennie qui suit, plusieurs alliages Heusler à base de Mn tels que  $Mn_2FeZ$  ( $Z = Al, Sb$ ) [2],  $Mn_2CoZ$  ( $Z = Al, Si, Ge, Sn$  et  $Sb$ ) [3, 4] et  $Mn_2CrZ$  ( $Z = Al, Sb$ ) [5] ont été trouvés comme des matériaux demi-métalliques par des études théoriques et expérimentales. Pendant ce temps,  $Mn_2NiZ$  ( $Z = Ga, In, Sn, Sb, Al$ ) [6–10] sont des nouveaux alliages ferromagnétiques à mémoire de forme (ferromagnetic shape memory alloys FSMA). Tout récemment, Berri a prédit que le  $Mn_2CoAs$  [11] est un ferromagnétique demi-métallique selon les calculs des premiers principes. Tout cela fait des alliages Heusler à base de Mn des candidats prometteurs pour la recherche de nouveaux matériaux demi-métalliques.

L'objectif du présent travail est d'étudier la structure électronique et le magnétisme de l'alliage full-Heusler  $Mn_2FeAs$  au moyen des premiers principes basés sur la théorie de la fonction de densité.

#### *IV.2. Les détails de calcul*

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage  $Mn_2FeAs$ . Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k [12] basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [13,14]. Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [15]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [16].

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés sous forme de combinaison d'harmoniques sphériques centrées autour des sites atomiques avec un cut-off égal à  $l_{max} = 10$  et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Nous avons pris le paramètre  $R_{mt} \cdot K_{max}$  qui contrôle la taille des bases égale à 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). Dans ces calculs, nous avons utilisé les rayons  $R_{mt}$ , donnés en unités atomiques (u.a ou Bohr), regroupés dans le tableau IV-2. La valeur de  $G_{max}$  est 14, dont  $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes de la densité de charges. L'énergie de séparation entre les états de valence et du cœur est prise égale à -6.0 Ry. L'intégration K sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monk horst et Pack [17] avec 3000 points.

En premier lieu nous avons effectué des calculs SCF (champ self consistant) en guise de test de convergence et le procédé itératif est répété jusqu'à ce que l'erreur sur la densité de charge soit inférieure à  $10^{-5}$ .

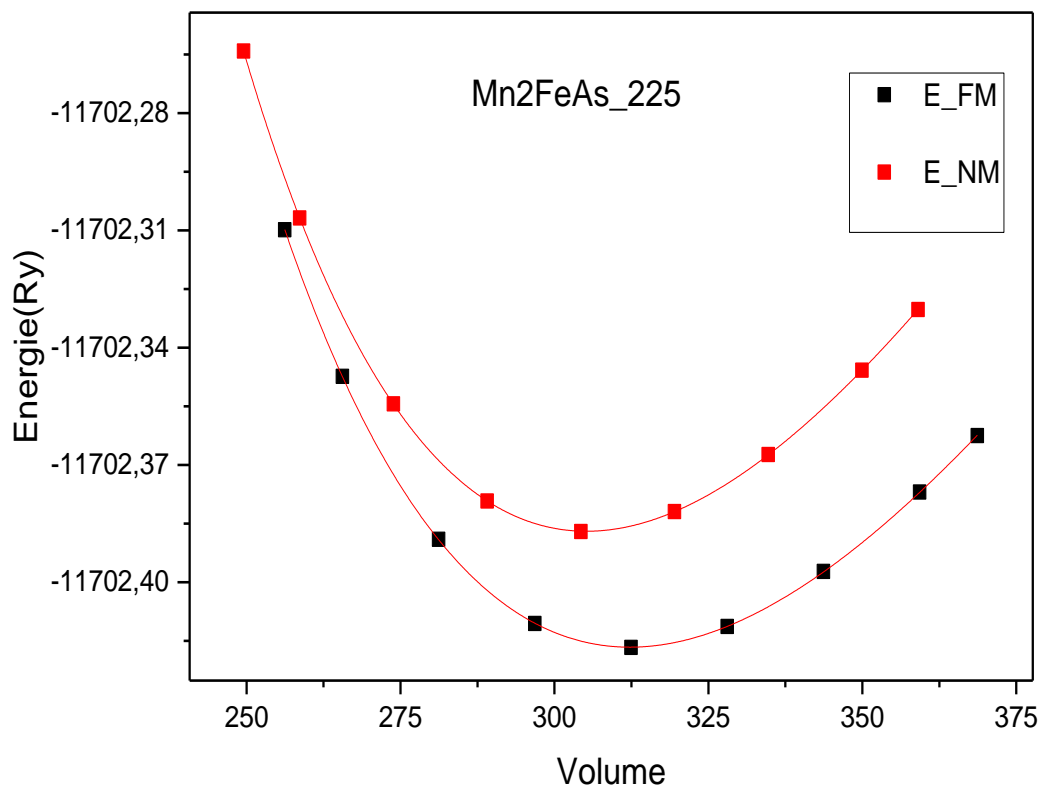
**Tableau IV-2** Rayons muffin-tin RMT des éléments constituant le composé  $Mn_2FeAs$

Atome	Mn	Fe	As
$R_{MT}$ (u. a ou Bohr)	2.0	2.0	2.1

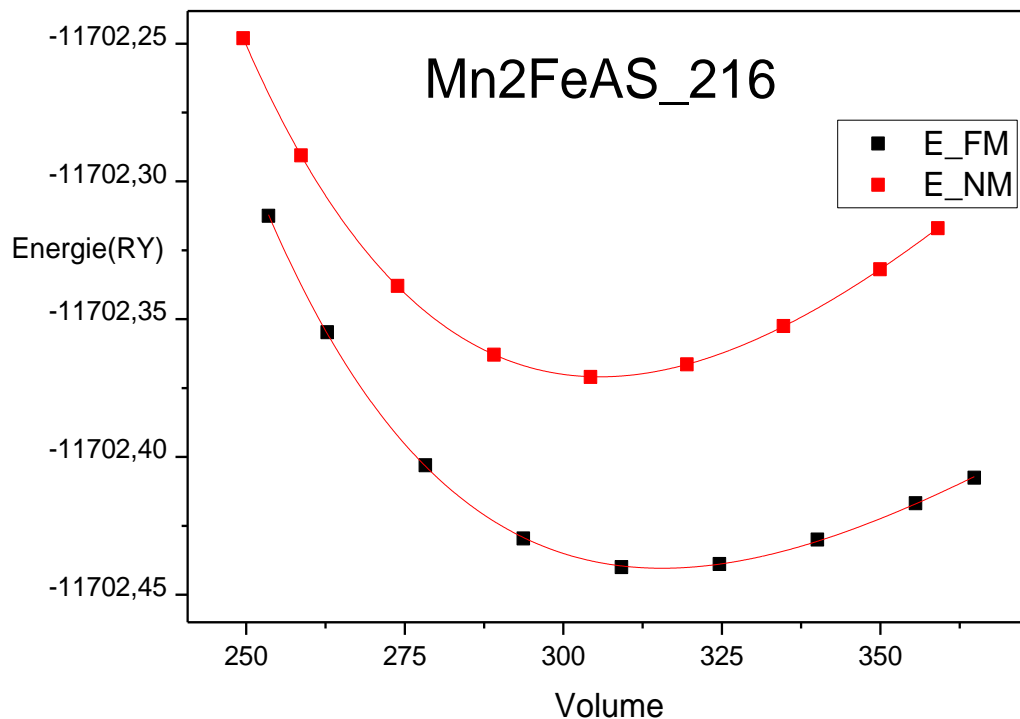
### IV-3 Propriétés structurales

L'alliage full Heusler  $X_2YZ$  comporte deux structures: la structure  $CuHg_2Ti$  et la structure  $AlCu_2Mn$ . 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 [18]. Ainsi, la structure de type  $CuHg_2Ti$  devrait être plus favorable que la structure de type  $AlCu_2Mn$  pour le composé  $Mn_2FeAs$  car l'atome de Fe est plus électronégatif que Mn puisque le fer a plus d'électrons de valence que l'atome de manganèse. Effectivement, dans cette étude, nous prouvons que le composé étudié suit cette tendance pour les éléments 3d Mn et Fe. Ce résultat est totalement identique à celui trouvé par Santa Qi et al [19] qui ont justifié la stabilité de l'alliage  $Mn_2FeAs$  dans la structure de type  $CuHg_2Ti$  par la tendance citée sans calcul d'optimisations sachant qu'ils ont utilisé la méthode des pseudo potentiels implémentée dans le code CASTEP.

Nos calculs ont été effectués par des optimisations structurales 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  $Mn_2FeAs$ . Les figures Fig. IV-3 et Fig. IV-4 montrent les énergies totales pour les deux configurations ferrimagnétiques (FM) et non magnétiques (NM) en fonction du volume pour l'alliage  $Mn_2FeAs$  dans les deux structures. On déduit que l'état FM est le plus stable puisqu'il présente une énergie plus basse dans les deux structures. On constate aussi que la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les états (NM) et les états (FM) augmente en fonction du volume dans les deux structures de types  $AlCu_2Mn$  et  $CuHg_2Ti$ , ce qui signifie que la configuration ferrimagnétique se stabilise aux grands volumes.

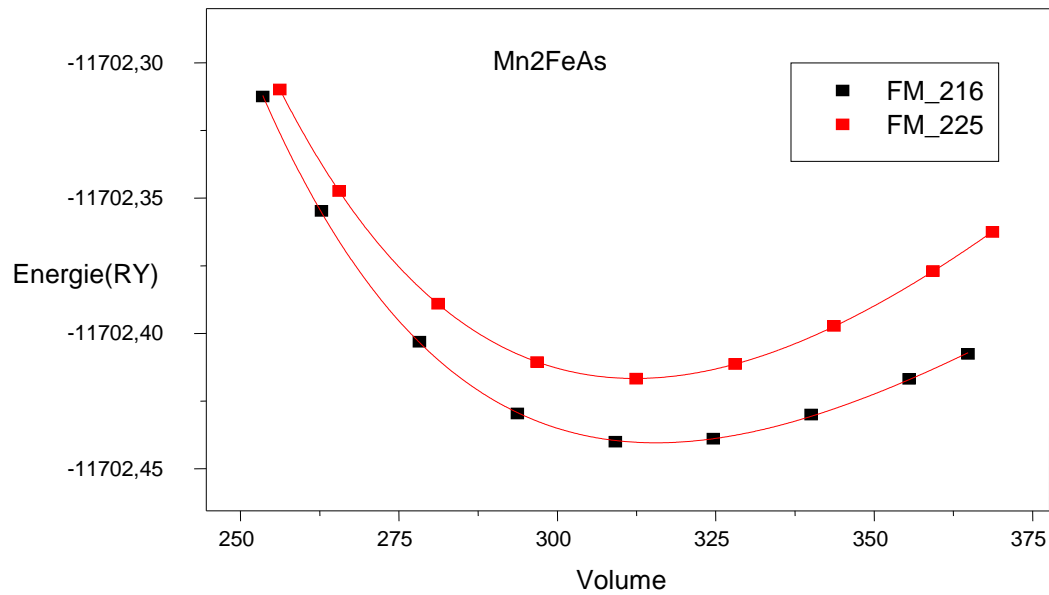


**Figure IV-3** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage  $Mn_2FeAs$  dans la structure  $AlCu_2Mn$  pour les états non magnétique (NM) et ferrimagnétique (FM).



**Figure IV-4** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage  $Mn_2FeAs$  dans la structure  $CuHg_2Ti$  pour les états non magnétique (NM) et ferrimagnétique (FM).

Pour déterminer la structure la plus stable, nous sommes amenés à tracer les énergies totales en fonction du volume pour les deux structures à l'état FM comme le montre la figure IV-5. On trouve que pour le composé  $Mn_2FeAs$ , l'énergie d'équilibre du type  $AlCu_2Mn$  est supérieure à celle du type  $CuHg_2Ti$ , ce qui indique que cette dernière structure est énergiquement plus stable.



**Figure IV-5** Energie totale calculée en fonction du volume pour l’alliage  $Mn_2FeAs$  dans les deux structures  $AlCu_2Mn$  et  $CuHg_2Ti$  pour l’état ferrimagnétique (FM)

Pour déterminer les paramètres structuraux de l’alliage Full Heusler  $Mn_2FeAs$  pour les deux structures de types  $AlCu_2Mn$  et  $CuHg_2Ti$ , nous avons effectué un calcul self-consistent de l’énergie totale en fonction du volume. Le paramètre de maille du réseau à l’équilibre  $a$  (Å), le module de compressibilité  $B_0$  (GPa) et sa dérivée par rapport à la pression  $B_0'$  sont déterminés après ajustement de l’énergie totale  $E$  en fonction du volume  $V$  à l’équation d’état de Birch-Murnaghan [20] donnée par:

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

Où:

$E$  : 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.

Le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée sont déterminés par :

$$B = V \left( \frac{d^2E}{dV^2} \right)_{V=V_0} \quad (IV-2)$$

$$B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (\text{IV-3})$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E(V)$

$$V=V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad (\text{IV-4})$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV-3 avec les résultats théoriques disponibles.

On note que les paramètres de maille d'équilibre calculés sont en bon accord avec ceux trouvés par calculs théoriques précédents[19] dans la structure  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  pour les deux phases FM et NM de l'alliage  $\text{Mn}_2\text{FeAs}$ . 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.

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

$$E_{coh}(\text{Mn}_2\text{FeAs}) = E_{tot}(\text{Mn}_2\text{FeAs}) - [2E_{tot}(\text{Mn}) + E_{tot}(\text{Fe}) + E_{tot}(\text{As})] \quad (\text{IV-5})$$

Où  $E_{coh}(\text{Mn}_2\text{FeAs})$  se réfère à l'énergie totale de l'alliage.  $E_{tot}(\text{Mn})$ ,  $E_{tot}(\text{Fe})$  et  $E_{tot}(\text{As})$  sont les énergies totales des constituants élémentaires purs. Les valeurs de l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  sont regroupées aussi dans le tableau IV-3. 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  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  est inférieure, en valeur absolue, à celle de la structure  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  puisque cette

dernière est l'état fondamental de l'alliage  $Mn_2FeAs$  où il est énergétiquement plus stable.

Type de Structure	$a(\text{Å})$	$V_0(u.a)^3$	$E_0(\text{Ry})$	$B(\text{GPa})$	$B'$	$E_{coh}(eV)$
AlCu <sub>2</sub> Mn (FM)	5.6968	312.2465	-11702.416625	214.3955	4.6995	-16.7090
AlCu <sub>2</sub> Mn (NM)	5.6554	305.1970	-11702.386972	240.6519	4.8129	
CuHg <sub>2</sub> Ti (FM)	5.7178	315.5668	-11702.440392	181.7779	6.3324	-17.035
CuHg <sub>2</sub> Ti (NM)	5.6586 5.67 <sup>[19]</sup>	305.5317	-11702.370924	234.1896	4.9133	

**Tableau IV-3** Les paramètres de maille d'équilibre  $a$ , les volumes  $V_0$ , les valeurs d'énergie d'équilibre  $E_0$ , le module de compression  $B$ , sa dérivée  $B'$  et l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  des deux structures AlCu<sub>2</sub>Mn et CuHg<sub>2</sub>Ti dans les phases FM et NM de l'alliage  $Mn_2FeAs$

#### IV-4 Propriétés électroniques

##### IV-4-1 Structures de bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide. Le niveau de Fermi  $E_F$  est défini comme 0 eV.

On a calculé les structures de bandes polarisées en spin du composé  $Mn_2FeAs$  pour les deux types de structure AlCu<sub>2</sub>Mn et CuHg<sub>2</sub>Ti, aux paramètres de maille

d'équilibre le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (ZB). On expose dans les figures IV-6 (a, b) et IV-6 (c, d) ces structures de bandes polarisées en spin.

Selon la figure IV-6 (a, b), le composé  $Mn_2FeAs$  est un métal magnétique ordinaire dans la structure régulière (de type  $AlCu_2Mn$ ) en raison du chevauchement des bandes de valence et de conduction et de la différence importante entre les bandes des deux chaînes de spins au niveau de Fermi  $E_F$ .

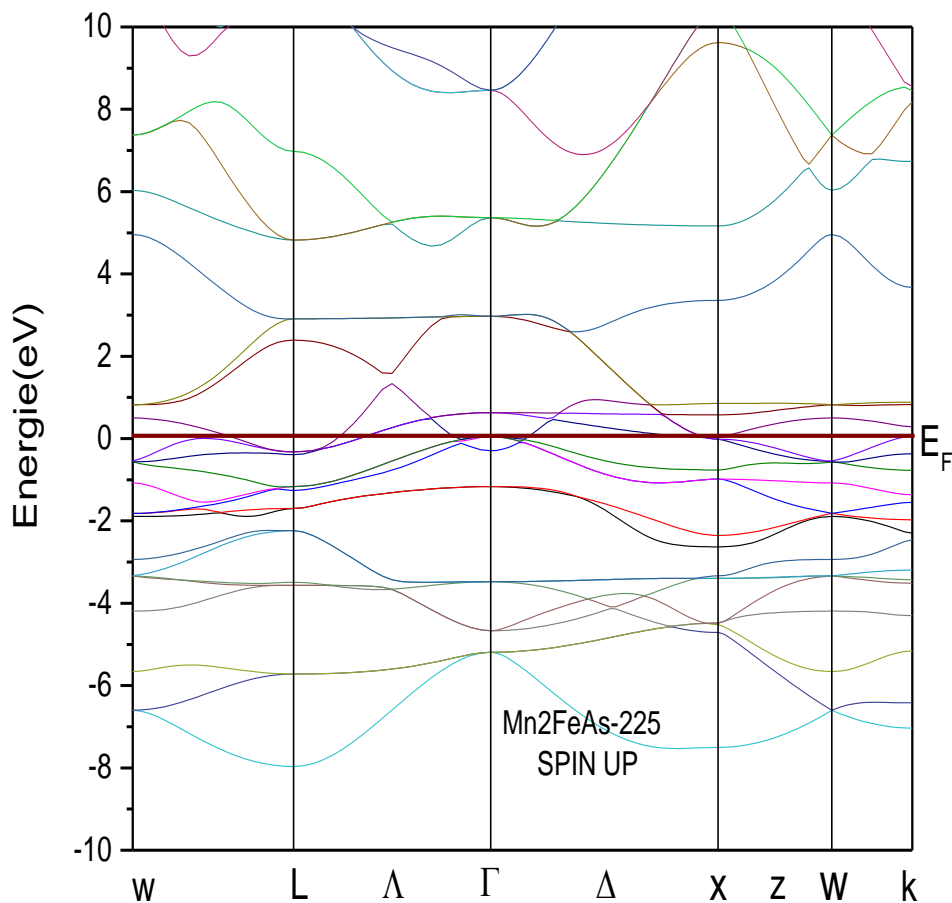
Pour la structure inverse (de type  $CuHg_2Ti$ ) et d'après la Figure IV-6-c, nous constatons des intersections entre les bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi pour les spins majoritaires, ce qui indique un comportement métallique. D'autre part et d'après la Figure IV-6-d, on observe une bande d'énergie interdite et que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se coïncident au même point  $\Gamma$ , ce qui signifie qu'il existe un gap direct  $G_{Min}$  d'une valeur de 0.36 eV dans la direction des spins minoritaires autour du niveau de Fermi. Donc, le composé  $Mn_2FeAs$  est métallique pour les spins majoritaires alors qu'il est semi-conducteur pour les spins minoritaires. Ceci confirme le caractère demi-métallique à l'état d'équilibre qui amène à une polarisation de spin de 100% à  $E_F$ . Par conséquent, le composé  $Mn_2FeAs$  est un vrai demi-métal ferrimagnétique à l'équilibre.

La valeur du gap demi-métallique  $G_{HM}$ , qui correspond à l'énergie minimale requise pour faire basculer un électron de spin down du maximum de la bande de valence au niveau de Fermi avec un spin up, est de 0,14 eV. Les valeurs des gaps  $G_{Min}$  et  $G_{HM}$  sont rapportées dans le tableau IV-4.

On note que le gap  $G_{Min}$  est légèrement inférieur à celui de la référence [19] tandis que la valeur du gap demi-métallique  $G_{HM}$  est comparable à celle de la même référence.

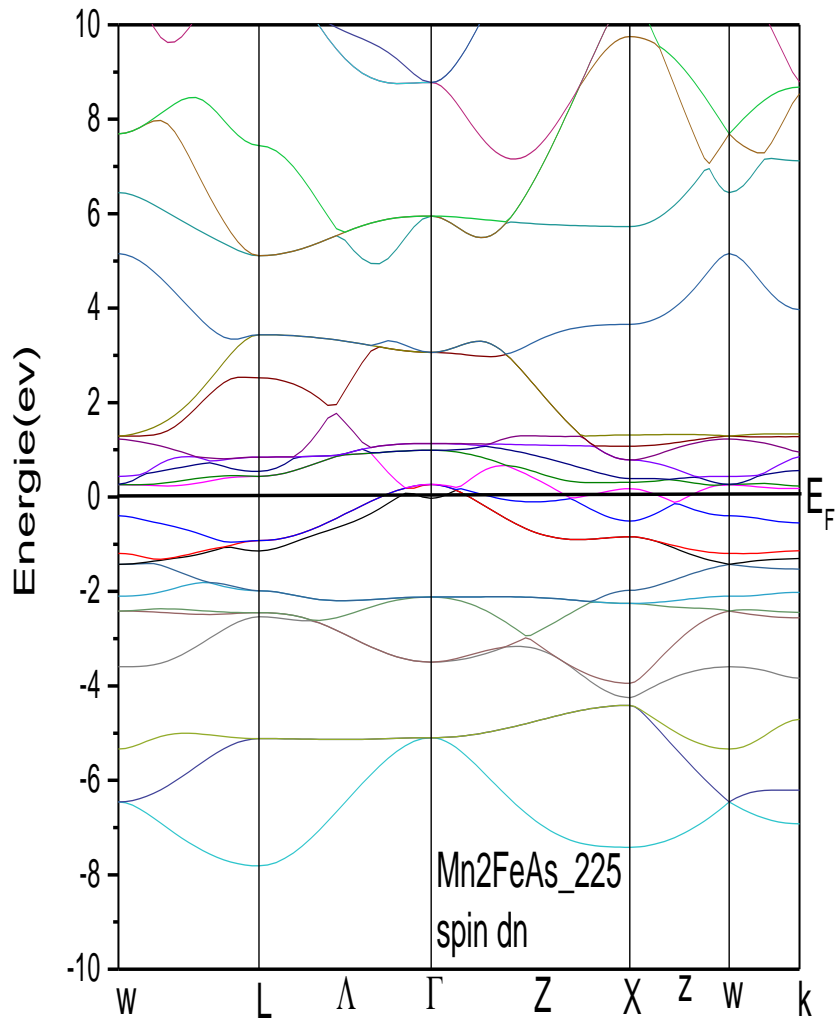
Composé Mn <sub>2</sub> FeAs	Energie du gap $G_{Min}(eV)$		Energie du gap $G_{HM}(eV)$	
	Notre calcul	Autre calcul	Notre calcul	Autre calcul
	0.36	0.46 <sup>[19]</sup>	0.14	0.10 <sup>[19]</sup>

**Tableau IV-4** Les valeurs des gaps  $G_{Min}(eV)$  et  $G_{HM}(eV)$  calculées au paramètre d'équilibre pour la bande des spins minoritaires de l'alliage Mn<sub>2</sub>FeAs dans la structure de type CuHg<sub>2</sub>Ti.

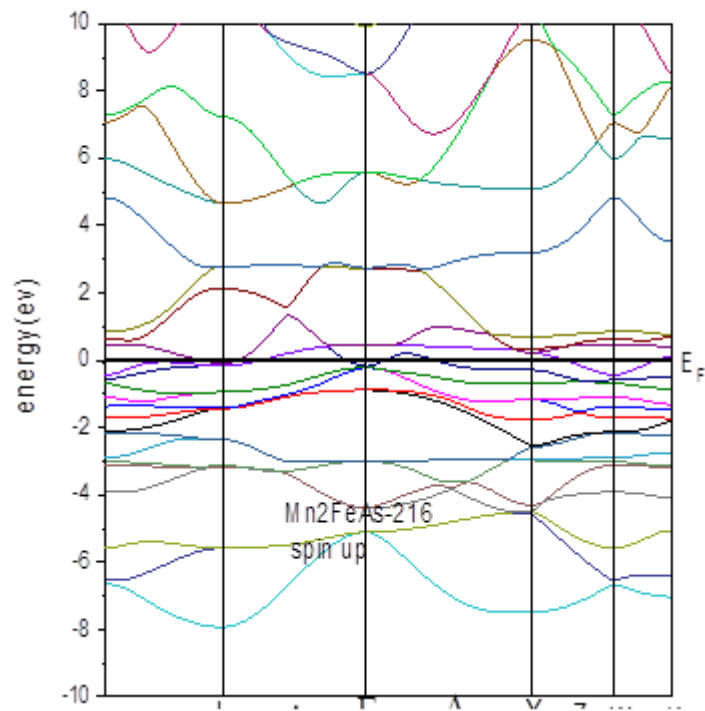


**Figure IV-6-a** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage Mn<sub>2</sub>FeAs pour des spins majoritaires dans la structure de type AlCu<sub>2</sub>Mn.

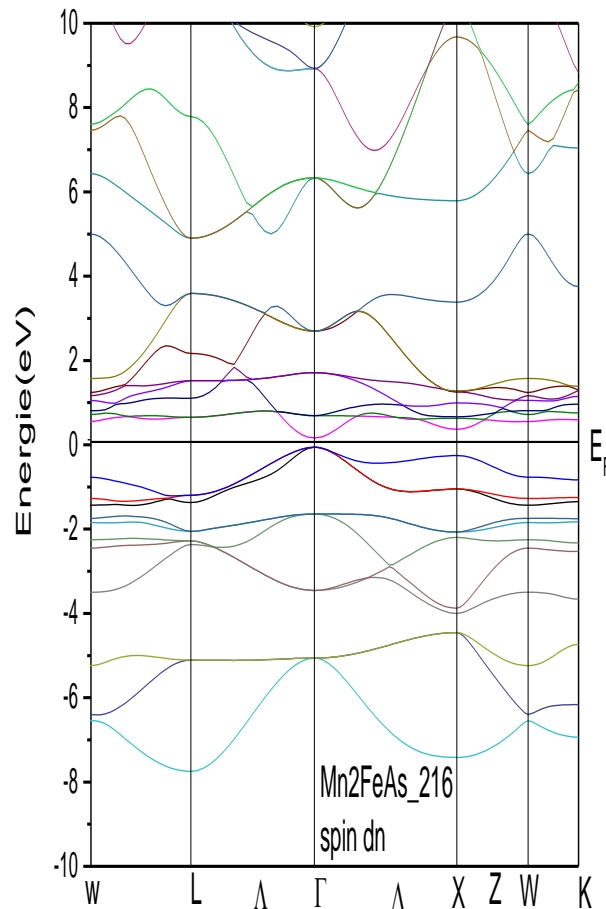




**Figure IV-6-b** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage Mn<sub>2</sub>FeAs pour des spins minoritaires dans la structure de type AlCu<sub>2</sub>Mn.



**Figure IV-6-c** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage Mn<sub>2</sub>FeAs spins majoritaires dans la structure de type CuHg<sub>2</sub>Ti.



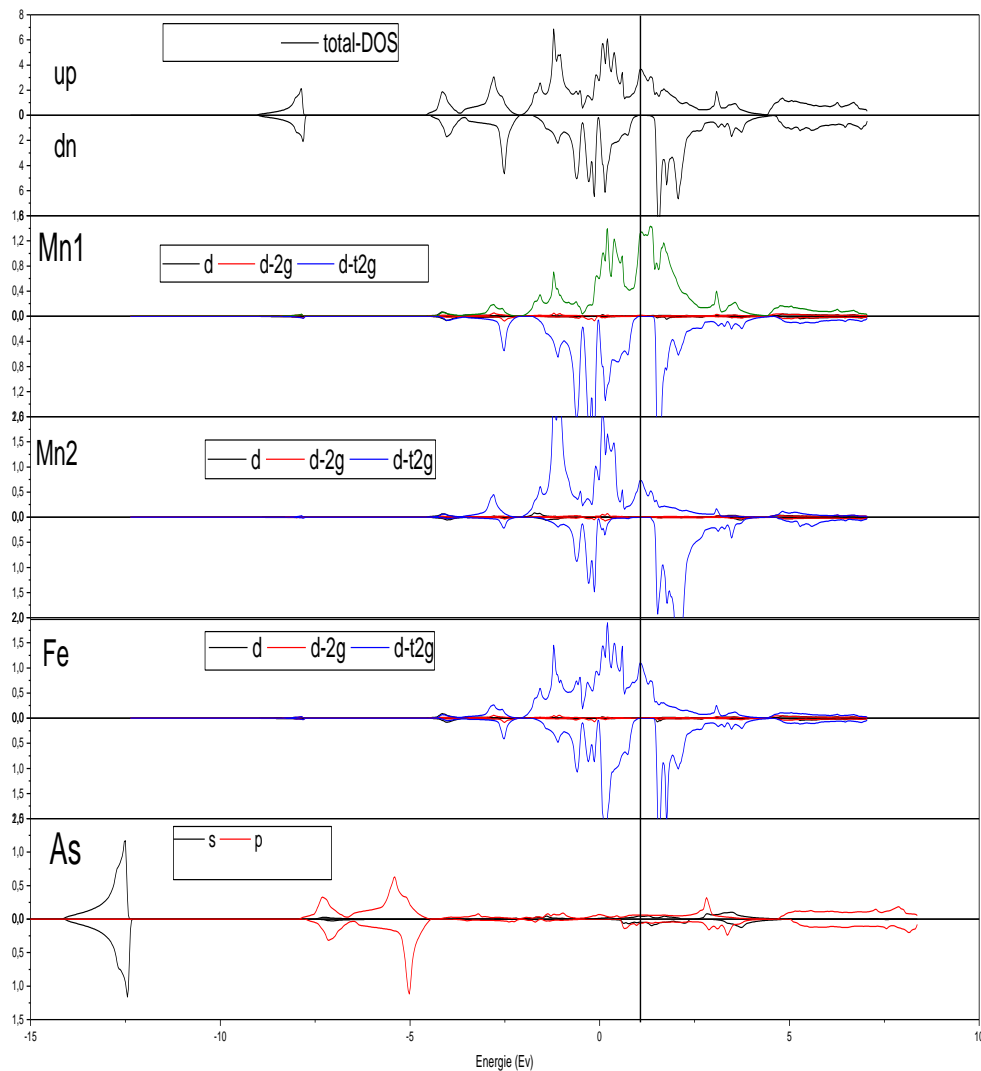
**Figure IV-6-d** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage  $\text{Mn}_2\text{FeAs}$  pour des spins minoritaires dans la structure de type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ .

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

La densité d'états électroniques, en anglais Density of States en abrégé DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle permet la compréhension de certaines propriétés physiques des matériaux comme la nature des liaisons chimiques et les propriétés de transport. Elle permet aussi de connaître le transfert de charge entre les atomes.

Pour mieux comprendre la nature de la structure des bandes et appréhender l'origine du magnétisme, on a également représenté les densités d'états électroniques

totale et partielles polarisées en spin de l'alliage  $Mn_2FeAs$  dans la structure de type  $CuHg_2Ti$ . La figure IV-7 montre ces DOS calculées à l'équilibre. D'après cette figure, on constate que le composé  $Mn_2FeAs$  présente un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins minoritaires. Alors qu'un caractère métallique est observé pour les états de spins majoritaires. Par conséquent, le composé  $Mn_2FeAs$  est un vrai demi-métal.



**Figure IV-7** Densités des états totale et partielles des atomes Mn (1), Mn (2), Fe et As de l'alliage  $Mn_2FeAs$  dans la structure de type  $CuHg_2Ti$  à l'équilibre.

Les régions d'énergie inférieures à - 12 eV sont presque identiques dans les deux chaînes de spin up et spin-down, elles appartiennent principalement aux états  $s$  des atomes As. Pendant ce temps, les principales contributions dans la région énergétique entre - 4,5 et - 7,5 eV proviennent des états  $p$  de l'atome As. La gamme d'énergie de - 3 à 4 eV se compose essentiellement des états  $d$  des atomes Mn et Fe. Dans la chaîne des spin-up, la DOS partielle des atomes Mn (2) montre une distribution à deux pics occupés et séparés qui sont situés en dessous du niveau de Fermi, tandis que dans la chaîne opposée, le splitting d'échange déplace les pics anti-liants au-dessus du niveau de Fermi tout comme la description des composés demi-métalliques  $Mn_2FeSi$  et  $Mn_2FeAl$  [2]. Le cas suggère un grand moment magnétique atomique de Mn (2), qui est également trouvé dans d'autres composés Heusler à base de Mn [11, 22]. En effet, on peut également noter à partir des DOS partielles (Fig. IV-7) qu'il existe une différence importante entre les états de spins majoritaire et minoritaire de l'atome Mn (2) autour du niveau de Fermi, ce qui signifie que le moment magnétique, dans ce composé, provient principalement de ce décalage des états Mn (2)- $d$ .

Différents des atomes Mn (2), on retrouve, dans la chaîne spin-up, une DOS partielle des atomes Mn (1) située au-dessus du niveau de Fermi. Dans la chaîne spin-down, la DOS est importante comparée à celle des atomes Mn (2) en dessous du niveau de Fermi. En conséquence, les configurations opposées du DOS partielle de Mn (1) et Mn (2) indiquent que leurs moments magnétiques atomiques seraient antiparallèles.

#### *IV-4-3L'origine du gap d'énergie*

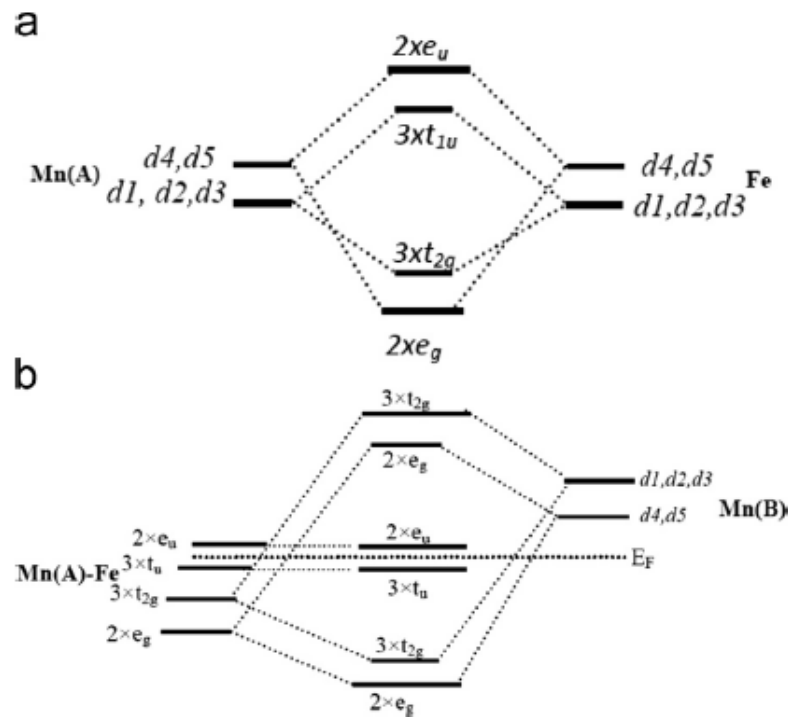
On sait que l'origine de la bande interdite est toujours divisée en trois catégories: (1) bande interdite covalente, (2) bande interdite  $d - d$  et (3) bande interdite du transfert de charge [23]. La bande interdite covalente existait dans les alliages half-Heusler à structure  $C1_b$ , tels que  $NiMnSb$  [24]. La bande interdite  $d - d$  est responsable de la nature demi-métallique des alliages Heusler à structure  $L2_1$ , tels que  $Mn_2VAl$ , tandis que la bande interdite de transfert de charge est commune dans  $CrO_2$  et les pérovskites doubles [3].

Dans notre travail, la situation est plus complexe en raison de la cristallisation du composé  $Mn_2FeAs$  dans une structure différente par rapport aux cas précédents. En

observant la Figure VI-7, il est clair qu'il existe une forte hybridation des orbitales  $d$  entre les métaux de transition Mn et Fe. Sur la base des travaux importants de Galanakis et Skaftouros[24,21], les interactions entre les métaux de transition Mn (1) et Fe sont d'abord pris en compte. Les orbitales  $d$  de chaque atome Mn (1) et Fe se divisent en états  $2x e_g(d_x^2-y^2$  et  $d_z^2)$  doublement dégénérés et en états  $3x t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}$  et  $d_{zx})$  triplement dégénérés. Les noms des orbitales et les indices suivent la nomenclature appliquée aux littératures et les coefficients dénotent la dégénérescence de chaque orbitale [25].

Les orbitales  $d - d$  de Mn (1) et Fe s'hybrident ensemble, créant cinq états liants et cinq états non-liants, qui sont respectivement  $2x e_g$  et  $3x t_{2g}$ ,  $2x e_u$  et  $3x t_u$ . Pendant ce temps, les orbitales  $d$  de Mn (2) se divisent également en états  $2x e_g(d_x^2-y^2$  et  $d_z^2)$  doublement dégénérés et en états  $3x t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}$  et  $d_{zx})$  triplement dégénérés. Par la suite, les interactions entre le couplage Mn (1) –Fe et Mn (2) sont considérées. Les cinq états liants Mn (1) –Fe ( $2x e_g$  et  $3x t_{2g}$ ) s'hybrident encore avec les orbitales  $d$  des atomes Mn (2), ce qui entraîne la formation des états liants ( $2x e_g$  et  $3x t_{2g}$ ) et anti-liants ( $2x e_g$  et  $3x t_{2g}$ ). Le splitting d'échange complexe de Mn – Mn et Mn – Fe déplacera le niveau de Fermi  $E_F$  vers la position appropriée et il peut être principalement responsable de l'origine du gap connu sous le nom gap  $d - d$  qui sera attribué à la différence  $e_u - t_{1u}$  où  $e_u$  et  $t_{1u}$  sont les états non-liants du couplage Mn(1)–Fe.

Les hybridations possibles des orbitales  $d$  entre les métaux de transition sont montrées dans la représentation schématique de la Figure VI-8.



**Figure IV-8** Représentation schématique des hybridations possibles entre les orbitales  $d$  des métaux de transition Mn et Fe du composé Heusler  $Mn_2FeAs$  dans la structure inverse. (a) Les interactions entre Mn(A)–Fe, (b) Le couplage Mn(A)–Fe avec Mn(B).

En général, l'origine de la bande interdite dans les alliages Heusler est toujours également attribuée à l'hybridation de covalence entre les états  $d$  de basse énergie du métal de transition de valence supérieure et les états  $d$  de haute énergie du métal de transition de valence inférieure [22, 26, 27]. Cependant, l'hybridation de covalence n'est pas très évidente dans la présente étude. En fait, il existe une légère hybridation entre les états  $s$  et  $p$  de l'atome As avec les états  $d$  des métaux de transition Mn et Fe, qui détermine le degré d'occupation de l'orbitale  $p - d$  et affecte la largeur de la bande interdite du chaîne spin-down [25]. Comme expliqué ci-dessus, la bande interdite  $d - d$  est le principal mécanisme responsable de la formation du gap dans la chaîne des spins down de l'alliage  $Mn_2FeAs$  dans la structure de type  $CuHg_2Ti$ .

#### IV-5 Propriétés magnétiques

Le tableau IV-5 présente les valeurs du moment magnétique total  $M_{tot}$ , les moments magnétiques atomiques et le moment interstitiel de l'alliage Heusler  $Mn_2FeAs$  dans la structure de type  $CuHg_2Ti$  calculés au paramètre de maille

d'équilibre. On constate que le moment magnétique total est exactement égal à  $3.000 \mu_B$  à l'équilibre, ce qui révèle le caractère demi-métallique de l'alliage  $Mn_2FeAs$ . D'après le tableau IV-5, le moment magnétique total provient principalement des atomes Mn et Fe, tandis que les atomes As ont juste une petite contribution au moment magnétique total.

Composé	$M_{tot}$	$M_{Mn1}$	$M_{Mn2}$	$M_{Fe}$	$M_{As}$	$M_{inte}$
$Mn_2FeAs$						
La structure	3.000	-0.619	2.588	0.871	0.034	0.126
CuHg <sub>2</sub> Ti	3 <sup>[19]</sup>	-0.56 <sup>[19]</sup>	2.62 <sup>[19]</sup>	0.86 <sup>[19]</sup>	0.08 <sup>[19]</sup>	

**Tableau IV-5** Les valeurs du moment magnétique total, des moments magnétiques partiels et interstitiel du composé  $Mn_2FeAs$  pour la structure CuHg<sub>2</sub>Ti calculée au paramètre de maille d'équilibre. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ).

On peut facilement observer que la plus grande contribution du moment magnétique total provient de l'atome Mn (2). Cela est dû au décalage important entre les états de spins majoritaire et minoritaire de cet atome.

Les différentes valeurs des moments magnétiques partiels de Mn (1) et Mn (2) résultent de l'arrangement atomique et de l'environnement différents[28]. Pour le composé  $Mn_2FeAs$  dans la structure de type CuHg<sub>2</sub>Ti, les atomes Mn (1) ont quatre atomes Mn (2) et quatre atomes As comme premiers voisins tandis que les premiers voisins des atomes Mn (2) sont formés par quatre atomes Mn (1) et quatre atomes Fe.

On remarque aussi que les moments magnétiques partiels des atomes Mn (1) et Mn (2) sont alignés antiparallèlement. Ceci peut être attribué à la distance proche entre Mn (1) et Mn (2) [2, 29]. En conséquence, l'alliage  $Mn_2FeAs$  est un composé ferrimagnétique.

De plus et comme le montre également le tableau IV-5, l'atome As porte un moment magnétique négligeable, ce qui ne contribue pas beaucoup au moment total. Mais, cet atome a un rôle clé pour déterminer le caractère demi-métallique, les



propriétés magnétiques et la largeur du gap d'énergie pour la chaîne des spins down de notre alliage Heusler. On note aussi une quantité relativement faible de moment magnétique qui se trouve encore dans la région interstitielle.

Selon la règle de Slater-Pauling, le moment magnétique calculé doit avoir une valeur entière pour qu'un composé soit un demi-métal. Le moment magnétique total calculé du composé Heusler  $Mn_2FeAs$  (indiqué dans le tableau IV-5) a une valeur entière de  $3.00\mu_B$ . Skaftouros[21] a proposé pour les alliages Heusler de structure inverse à base de Mn d'obéir à la règle édictée par Slater-Pauling selon la formule  $M_{tot} = (Z_{tot} - 24)$  où  $M_{tot}$  est le moment magnétique total par unité de formule et  $Z_{tot}$  est le nombre total d'électrons de valence dans la maille élémentaire. Donc, pour les alliages Heusler inverses à base de Mn, il y a 12 états occupés dans la direction de spin down (voir la figure IV-6) et le comportement de Slater-Pauling approprié est  $M_{tot} = (Z_{tot} - 24)$ .

En observant les résultats calculés ci-dessus, le moment magnétique total de  $Mn_2FeAs$  est de  $3\mu_B$  par unité de formule ce qui est en parfait accord avec la relation puisque  $Z_{tot}$  est 27 pour le composé  $Mn_2FeAs$  : 14 des deux atomes Mn (Mn :  $3d^5 4s^2$ ), 8 de l'atome Fe (Fe :  $3d^6 4s^2$ ) et 5 de l'atome As (As :  $4s^2 4p^3$ ). D'autre part, les bandes minoritaires comprennent 12 électrons par maille élémentaire, donc les bandes majoritaires contiennent 15 électrons pour notre alliage, ce qui donne un moment magnétique de  $3\mu_B$  par unité de formule.

#### *IV-6 L'effet du paramètre de maille sur la demi-métallicité*

Dans les processus expérimentaux de croissance, la contrainte présente un changement incontrôlé, ce qui peut entraîner une déviation du paramètre de maille par rapport à la valeur calculée. De plus, lorsque l'alliage  $Mn_2FeAs$  est préparé sous forme de multicouches par épitaxie par jet moléculaire (MBE) ou d'autres méthodes, la contrainte induite par le substrat ne peut pas non plus être échappée [30]. Par conséquent, il est utile d'étudier l'effet de variation des constantes du réseau sur les propriétés du composé  $Mn_2FeAs$  pour les futures investigations théoriques et la synthèse technique.

Le tableau VI-6 classe les moments magnétiques totaux, atomiques et interstitiels calculés pour le composé  $Mn_2FeAs$  correspondant aux différentes

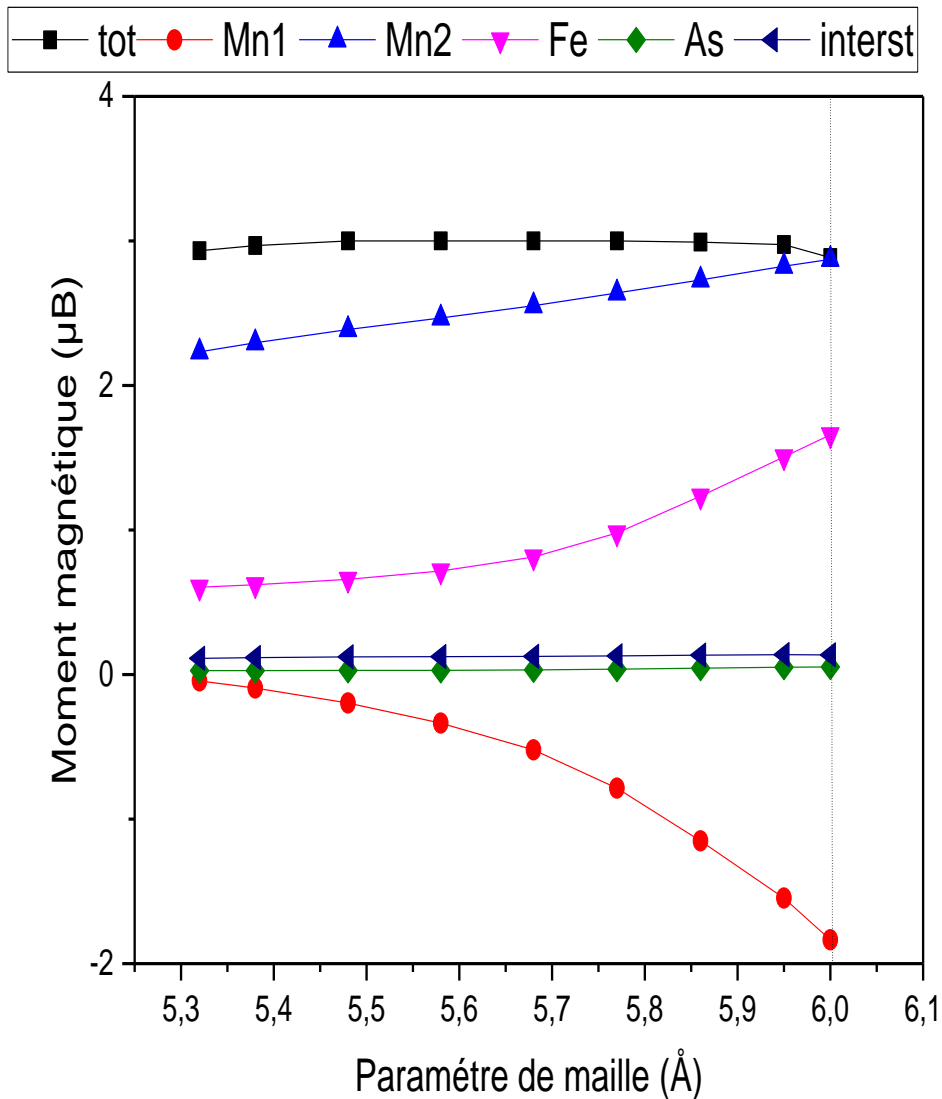
constantes de réseau, dans lesquelles le composé conserve toujours la nature demi-métallique. L'intervalle de demi-métallicité est compris entre  $a = 5,49\text{\AA}$  et  $a = 5,86\text{\AA}$ . En dehors de cet intervalle, le composé  $\text{Mn}_2\text{FeAs}$  devient un ferrimagnétique classique sans caractère demi-métallique.

La figure IV-9 présente les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Mn(1), Mn(2), Fe et As dans la structure inverse de type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler  $\text{Mn}_2\text{FeAs}$ .

$a$ (Å)	$M_{total}$	$M_{Mn(1)}$	$M_{Mn(2)}$	$M_{Fe}$	$M_{As}$	$M_{interst}$
5.32	2.93291	-0.04392	2.23325	0.60400	0.02759	0.11199
5.38	2.96694	-0.09388	2.29516	0.62170	0.02765	0.11631
5.48	2.99951	-0.19762	2.38788	0.65918	0.02810	0.12195
5.58	3.00050	-0.33656	2.46763	0.71610	0.02947	0.12386
5.68	3.00061	-0.52204	2.55153	0.81339	0.03214	0.12559
5.77	3.00055	-0.78551	2.63952	0.97948	0.03778	0.12929
5.86	2.99154	-1.15125	2.73042	1.23408	0.04484	0.13345
5.95	2.97527	-1.54600	2.82585	1.50641	0.05109	0.13791
6	2.88515	-1.83490	2.87350	1.65797	0.05274	0.13584

**Tableau VI-6** Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Mn(1), Mn(2), Fe et As calculés pour le composé  $\text{Mn}_2\text{FeAs}$  dans la structure de type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  en fonction du paramètre de maille.

La figure IV-9 présente les variations des moments magnétiques totaux, interstitiels et partiels des atomes Mn (1), Mn (2), Fe et As dans la structure inverse de type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler  $\text{Mn}_2\text{FeAs}$ .



**Figure IV-9** Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Mn(1), Mn(2), Fe et As en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler  $\text{Mn}_2\text{FeAs}$  dans la structure de type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ .

D'après le Tableau VI-6 et la Figure IV-9, la valeur du moment magnétique totalités à peu près inchangée avec une propriété demi-métallique dans l'intervalle de variation. Le moment magnétique total  $M_{tot}$  est maintenu comme une valeur entière de  $3.00 \mu_B$  sur une gamme relativement large du paramètre de maille. Pour plus d'élargissement des mailles,  $M_{tot}$  diminue et ne devient pas un entier, ce qui entraîne une perte de la demi-métallicité.

Le composé  $Mn_2FeAs$  peut conserver sa demi-métallicité lorsque les paramètres de maille sont compris dans l'intervalle de  $5,49 \text{ \AA}$  à  $5,86 \text{ \AA}$ . Autrement dit, l'énergie de Fermi se trouve dans le gap d'énergie pour la chaîne des spins minoritaires lorsque les paramètres de maille sont changés de  $-4\%$  à  $2,5\%$  par rapport au paramètre de maille d'équilibre. Alors, la demi-métallicité est préservée que ce soit pour une contraction ou pour un élargissement relativement large de la maille élémentaire. On note que cet intervalle de demi-métallicité est plus large que l'intervalle trouvé par un calcul théorique précédent [ $5,51 \text{ \AA} - 5,81 \text{ \AA}$ ][19].

Cependant, les atomes de Mn et Fe sont si sensibles aux constantes de réseau de sorte que les moments magnétiques atomiques changent tout au long de l'intervalle. On peut facilement voir que la plus grande contribution du moment magnétique total provient de l'atome Mn (2). Les valeurs de Mn (2), Fe et la valeur absolue de Mn (1) continuent d'augmenter progressivement avec la dilatation du réseau, tandis que le moment magnétique de l'atome As et le moment interstitiel ont une légère variation avec l'augmentation de la constante de réseau. On sait que la distance entre les premiers proches voisins joue généralement un rôle déterminé sur les moments magnétiques des métaux de transition dans les alliages full-Heusler[4, 31]. Avec l'expansion de la constante du réseau, les hybridations diminuent entre leurs atomes voisins ce qui augmente les moments magnétiques atomiques [22, 32].

En conséquence, le changement des moments de spin de Mn (2), Fe, Mn(1) et le moment interstitiel se compense afin d'obtenir le moment magnétique total de spin fixe dans tout l'intervalle. De plus, l'augmentation du moment partiel de l'atome Mn (2) et la diminution du moment magnétique de l'atome Mn (1) (avec signe négatif) avec l'élargissement de la constante de réseau reflètent le comportement ferrimagnétique du composé  $Mn_2FeAs$  dans le domaine de variation. On note aussi qu'aux volumes larges

des mailles élémentaires, le moment magnétique total  $M_{tot}$  se coïncide avec le moment partiel de l'atome Mn (2) du fait que les autres moments magnétiques se compensent entre eux.

*Références bibliographiques*

- [1] R. Weht, W.E.Pickett, Phys.Rev.B:Condens.Matter60(1999)13006.
- [2] H.Z.Luo, H.W.Zhang, Z.Y.Zhu, L.Ma, S.F. Xu, G.H. Wu, X.X. Zhu, C.B. Jiang, H.B.Xu, J.Appl.Phys.103(2008)83908.
- [3] G.Liu, X.Dai, H.Liu, J.Chen, Y.Li, G.Xiao, G.Wu, Phys.Rev.B:Condens.Matter 77(2008)014424.
- [4] H.Luo, Z.Zhu, L.Ma, S.Xu, X.Zhu, C.Jiang, H.Xu, G.Wu, J.Phys.D:Appl.Phys 41(2008)055010.
- [5] H.Luo, Z.Zhu, G.Liu, S.Xu, G.Wu, H.Liu, J.Qu, Y.Li, J.Magn.Magn. Mater 320 (2008)421–428.
- [6] G.Liu, J.Chen, Z.Liu, X.Dai, G.Wu, B.Zhang, X.Zhang, Appl.Phys.Lett.87 (2005)262504.
- [7] A.Chakrabarti, S.Barman, Appl.Phys.Lett.94(2009)161908.
- [8] S. Paul, S.Ghosh, J.Phys.Condens.Matter23(2011)206003.
- [9] H.Luo, F.Meng, Z.Feng, Y.Li, W.Zhu, G.Wu, X.Zhu, C.Jiang, H.Xu, J.Appl. Phys.105(2009)103903.
- [10] H. Luo, G.Liu, F.Meng, S.Li, W.Zhu, G.Wu, X.Zhu, C.Jiang, Phys.B:Condens. Matter 405(2010)3092–3095.
- [11] S. Berri, M.Ibrir, D.Maouche, R.Bensalem, J.Magn.Magn.Mater.361(2014)132–136.
- [12]. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. UniversitatWien, Austria), 2001.ISBN 3-9501031-1-2.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864;
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [15] Blaha, P. et al., *Wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [16] Perdew, J. P. Burke, and K. M. Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". Physical Review Letters, 77(18): 3865, 1996.
- [17] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev.B 13 (1976) 5188.

- [18] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 1507–1523.
- [19] S. Qi, C.H. Zhang, B. Chen, J. Shen, N. Chen, Journal of Solid State Chemistry 225 (2015) 8–12
- [20] F. Birch, Phys. Rev. 71, (1947) 809-824.
- [21] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Phys. Rev. B: Condens. Matter 87(2013)24420.
- [22] X.P. Wei, J.B. Deng, S.B. Chu, G.Y. Mao, L.B. Hu, M.K. Yang, X.R. Hu, Comput. Mater. Sci. 50(2011)1175–1178.
- [23] C.M. Fang, G.A. de Wijs, R.A. de Groot, J. Appl. Phys. 91 (2002) 8340.
- [24] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B: Condens. Matter 66 (2002) 134428.
- [25] Q.L. Fang, J.M. Zhang, K.W. Xu, J. Magn. Magn. Mater. 349(2014)104–108.
- [26] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B: Condens. Matter 66 (2002) 174429
- [27] J. Li, Y. Li, G. Zhou, Y. Sun, C.Q. Sun, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 242502.
- [28] S. Kervan, N. Kervan, Curr. Appl. Phys. 13(2013)80–83.
- [29] G. Liu, X. Dai, S. Yu, Z. Zhu, J. Chen, G. Wu, H. Zhu, J. Xiao, Phys. Rev. B: Condens. Matter 74 (2006).
- [30] J. Li, Y. Li, X. Dai, X. Xu, J. Magn. Magn. Mater. 321(2009)365–372.
- [31] M. Pugaczowa-Michalska, Intermetallics 24(2012)128–134.
- [32] S.T. Li, Z. Ren, X.H. Zhang, C.M. Cao, Phys. B: Condens. Matter 404(2009) 1965–1968.

*Conclusion Générale*



Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électronique et magnétiques de l'alliage Heusler  $Mn_2FeAs$  par la méthode des premiers principes dite des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) basée sur la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de l'approximation GGA. Les calculs sont effectués par l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de l'alliage Heusler  $Mn_2FeAs$  dans les deux cas magnétique et non magnétique pour les deux types de structure  $AlCu_2Mn$  et  $CuHg_2Ti$ .

On a trouvé que la structure de type  $CuHg_2Ti$ , dite aussi structure inverse de Heusler, dans l'état magnétique est plus stable sur le plan énergétique. D'autre part, l'alliage a un caractère ferrimagnétique conventionnel dans la structure  $AlCu_2Mn$  tandis qu'il est prédit d'avoir le comportement demi-métallique dans la structure de type  $CuHg_2Ti$  à l'équilibre de paramètre de maille 5,7178 Å. De plus, la valeur négative de l'énergie de cohésion pour l'alliage étudié montre la stabilité physique dans la structure inverse et donne la possibilité de synthétiser expérimentalement ce composé.

Les structures de bande calculées et la densité d'états prédisent que le composé  $Mn_2FeAs$  est un vrai demi-métal ferrimagnétique avec un gap d'énergie direct au point  $\Gamma$  d'une valeur de 0.36 eV et un gap demi-métallique  $G_{HMD}$  d'une valeur de 0.14 eV dans la chaîne de spins minoritaires alors que la bande majoritaire est métallique ce qui conduit à une polarisation de spin complète de 100% au niveau de Fermi. L'origine de la bande interdite est principalement due aux hybridations des orbitales  $d-d$  des atomes Mn et Fe comme expliqué récemment par Skaftouros et al. dans les alliages Heusler inverses.

Les bandes d'énergie autour du niveau de Fermi sont principalement attribuées aux fortes hybridations entre les orbitales  $d$  des métaux de transition Mn(1), Mn(2) et Fe car la contribution des états  $p$  de l'atome As est plus faible. Ces hybridations créent les états liants et anti-liants à partir des interactions entre les états  $d$  du couplage Mn(1)–Fe et les orbitales  $d$  des atomes Mn(2), ce qui entraîne l'apparition du gap au niveau de Fermi  $E_F$  qui sera attribué à la différence  $e_u - t_{1u}$  où  $e_u$  et  $t_{1u}$  sont les états non-liants du couplage Mn(1)–Fe.

Le moment magnétique total calculé du composé  $\text{Mn}_2\text{FeAs}$ , dans la structure de type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ , est de  $3.000 \mu_B$  par maille élémentaire, ce qui est en accord parfait avec la règle de Slater-Pauling appropriée  $M_{\text{tot}} = (Z_{\text{tot}} - 24)$ . Nos résultats montrent que la contribution principale au moment magnétique total provient des atomes Mn (2) et Fe. Les moments magnétiques atomiques de Mn (1) et Mn (2) sont antiparallèles, ce qui confirme que l'alliage  $\text{Mn}_2\text{FeAs}$  est ferrimagnétique. Lors de la compression et l'expansion de la constante de réseau de  $5,49 \text{ \AA}$  à  $5,86 \text{ \AA}$ , le caractère demi-métallique est préservé et le moment magnétique total conserve une valeur entière.

Par conséquent, l'alliage full-Heusler  $\text{Mn}_2\text{FeAs}$  de type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  peut être un nouveau candidat parfait pour les futures applications de la spintronique.