

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

BEKRI Djalal Eddine

Sur le thème

*Étude computationnelle des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques de l'alliage Full-Heusler
 Sc_2VGe*

Soutenu le : 25/06/2020 devant le jury composé de :

Mr .ZEMOULI Mostefa.	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr .ABADA Ahmed.	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr .SAHABI Toufik.	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur
Mme .MOKHTARI Habiba.	MAA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinatrice

Année Universitaire 2019 - 2020

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Les plus chères personnes dans ma vie mes parents

mes frères

toute la famille BEKRI sans exception.

Tous les enseignants de l'université de Saida.

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont

encourage.

B. Djalal Eddine

Remerciements

Je remercie à tout instant mon dieu .Allah. qui m'a donné de l'espoir et de l'énergie pour finir ce modeste 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 la remercie chaleureusement pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines.*

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

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **SAHABI Toufik**, maitre de conférences B à l'université de Saida, et Melle **MOKHTARI Habiba**, maître assistante A à l'université de Saïda., qui font part du jury et d'avoir passé leur temps précieux à examiner mon travail.*

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute ma famille et mes amis qui, par ses encouragements et leur assistance morale, qui m'a permis de faire ce mémoire dans les bonnes conditions.

B. Djalal Eddine

Table des matières

Table des matières

<i>Table des abréviations</i>	Iv
<i>Liste des figures</i>	V
<i>Liste des tableaux</i>	Vii
<i>Introduction Générale</i>	1
<i>Références</i>	3

Chapitre I : Les matériaux demi-métalliques

<i>I.1 Introduction</i>	6
<i>I.2 Les différentes formes du magnétisme</i>	6
<i>I.2.a Diamagnétisme</i>	7
<i>I.2.b Le paramagnétisme</i>	7
<i>I.2.c Le ferromagnétisme</i>	8
<i>I.2.d L'antiferromagnétisme</i>	8
<i>I.2.e Le ferrimagnétisme</i>	9
<i>I.3 Les matériaux demi-métalliques</i>	9
<i>I.4 Généralités sur les alliages Heusler</i>	11
<i>I.4.1 Structure cristalline des alliages Heusler et applications</i>	12
<i>I.4.1.a Les alliages full-Heusler</i>	12
<i>I.4.1.b Les alliages half-Heusler</i>	15
<i>I.4.1.c Les alliages Heusler quaternaires</i>	16
<i>I.5 La spintronique</i>	17
<i>I.5.1 La magnéto-résistance(MR)</i>	17
<i>I.5.2 Les applications</i>	18
<i>Références bibliographiques</i>	19

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

<i>II.1 Hamiltonien exacte du cristal</i>	22
<i>II.1.1 Approximation de Born Oppenheimer</i>	23
<i>II.1.2 Approximation de Hartree</i>	23
<i>II.1.3 Approximation de Hartree-Fock</i>	25

Table des matières

<i>II.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</i>	25
<i>II.2.1 Densité électronique</i>	26
<i>II.2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i>	26
<i>II.2.3 Les équations de Kohn et Sham</i>	27
<i>II.2.4 Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(r)$</i>	29
<i>II.2.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)</i>	29
<i>II.2.4.2 L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)</i>	30
<i>II.2.4.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	30
<i>II.2.4.4 L'approximation Engel-Vosko (EV-GGA)</i>	31
<i>II.2.5 Résolution des équations de Kohn et Sham</i>	31
<i>Références bibliographiques</i>	33

Chapitre III : Méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

<i>III.1 Introduction</i>	36
<i>III.2 Historique de la méthode LAPW</i>	36
<i>III.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)</i>	36
<i>III.2.2. Laméthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)</i>	38
<i>III.3. Rôle des énergies de linéarisation E_l</i>	39
<i>III.4 Développement en orbitales locales</i>	40
<i>III.4.1 Méthode LAPW+lo</i>	40
<i>III.4. 2.Méthode APW+lo</i>	41
<i>III.5.Principe de la méthode FP-LAPW</i>	42
<i>III.6 Le code WIEN2k</i>	43
<i>III.6.1 Description générale du Code Wien2K</i>	43
<i>III.6.2. Algorithme du WIEN2K</i>	44
<i>Références bibliographiques</i>	46

Table des matières

Chapitre IV : Résultats et discussions

<i>IV.1 Introduction</i>	48
<i>IV.2 Détails de calcul</i>	48
<i>IV.3 Energies totales et paramètres de maille</i>	49
<i>IV.4 Propriétés électroniques</i>	54
<i>IV.4.1 Structures de bandes</i>	54
<i>IV.4.2 Densités d'états électroniques (DOS)</i>	57
<i>IV.5 Propriétés magnétiques</i>	59
<i>IV.5.1 La règle de Slater-Pauling généralisée</i>	59
<i>IV.5.2 Moments magnétiques</i>	60
<i>IV.6 Effet du paramètre de maille sur la demi-métallicité</i>	61
<i>Références bibliographiques</i>	64
Conclusion générale	65

Table des abréviations

BZ	Zone de Brillouin (Brillouin zone)
APW	Méthode des ondes planes augmentées
M-T	Muffin-Tin
FP-LAPW	Méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel total (Full Potential-Linearized Augmented Plane Waves)
l o	Orbitales locales (local orbitals)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)
GGA-PBE96	Approximation proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof
LDA	Approximation de la densité locale (Local density approximation)
LSDA	Local spin density approximation.
GMR	Magnétorésistance géante (Giant Magnetoresistance)
TMR	Magnétorésistance tunnel (Tunnel Magnetoresistance)
DM	DM Demi-métallique (Half-metallic)
DMF	Demi-métaux ferromagnétiques
E_F	Niveau de Fermi
DOS	Densité d'états (Density of States)
c f c	Cubique à faces centrées
b c c	Cubique centré
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)
PM	Paramagnétique
FM	Ferromagnétique

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	Variations sous champ magnétique H de l'aimantation M , (b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T .	7
Figure I.2	Paramagnétisme des atomes libres	8
Figure I.3	Arrangement des moments magnétiques: (a) Ferromagnétisme, (b) Antiferro-magnétisme, (c) Ferrimagnétisme.	9
Figure I.4	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C)	10
Figure I.5	Tableau périodique montrant les éléments X, Y et Z typiques dans les composés Heusler.	12
Figure I.6	La maille conventionnelle de la phase ordonnée $L2_1$ de la structure X_2YZ .	13
Figure I.7	L'alliage Heusler X_2YZ (a) la structure $L2_1$, (b) la structure $D0_{22}$	14
Figure I.8	Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y.	15
Figure I.9	Structure cristalline des alliages half-Heusler XYZ	16
Figure I.10	Structure des alliages Heusler quaternaires	17

Chapitre II

Figure II.1	(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle (b) Système fictif de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	27
Figure II.2	Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	32

Chapitre III

Figure III. 1	Division de la maille élémentaire en région muffin-tin et région interstitielle.	36
Figure III. 2	L'organigramme du code WIEN2k	45

Chapitre IV

Figure IV.1	Structures cristallines de composé Heusler Sc2VGe : (a) Full Heusler inverse (structure de type $CuHg_2Ti$), (b) Full-Heusler (structure de type $AlCu_2Mn$).	50
Figure IV.2	Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Sc2VGe dans la structure $AlCu_2Mn$ pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM)	51

Liste des figures

Figure IV.3	Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Sc ₂ VGe dans la structure Hg ₂ TiCu pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM)	52
Figure IV.4	Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Sc ₂ VGe dans les deux structures Cu ₂ MnAl et CuHg ₂ Ti pour l'état ferrimagnétique (FM).	52
Figure IV.5(a,b)	Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage Sc ₂ VGe dans la structure de type AlCu ₂ Mn : (a) la chaîne de spin minoritaire de Sc ₂ VGe, (b) la chaîne de spin majoritaire de Sc ₂ VGe .	55
Figure IV.5(c,d)	Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage Sc ₂ VGe dans la structure de type CuHg ₂ Ti : (c) la chaîne de spin minoritaire , (d) la chaîne de spin majoritaire .	56
Figure IV.6	Densités des états totale et partielles des atomes Sc (1), Sc (2), V et Ge de l'alliage Sc ₂ VGe dans la structure de type CuHg ₂ Ti à l'équilibre	58
Figure IV.7	Représentation schématique des hybridations possibles entre les orbitales <i>d</i> du composé Heusler inverse Sc ₂ VGe..	59
Figure IV.8	Les variations des Moments magnétiques total et partiels des atomes Sc(1), Sc(2), V et Ge de composé Sc ₂ VGe en fonction du paramètre de maille dans la structure de type CuHg ₂ Ti	62

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage	13
Tableau I.2	Différents types d'occupation des sites non équivalents dans la structure de type CI_b d'un alliage half-Heusler	15
Tableau I.3	Les sites atomiques des combinaisons inéquivalentes des alliages Heusler quaternaires.	16

Chapitre IV

Tableau IV.1	Les paramètres de maille d'équilibre a , les volumes V_0 , les valeurs d'énergie d'équilibre E_0 , les différences d'énergie ΔE entre les états (NM) et les états (FM), le module de compression B , sa dérivée B' et l'énergie de cohésion E_{Coh} des deux structures $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$ dans les phases FM et NM de l'alliage Sc_2VGe	53
Tableau IV.2	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 Sc_2VGe dans la structure de type $CuHg_2Ti$.	56
Tableau IV.3	Les valeurs du moment magnétique total, des moments magnétiques partiels et interstitiels du composé Sc_2VGe pour les deux types de structure $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$ calculées aux paramètres de maille d'équilibre .	60

Introduction générale

Introduction générale

Depuis les débuts de la microélectronique, la fonction de traitement des données est dissociée de la fonction de stockage de l'information. Cette distinction s'est imposée naturellement pour des raisons technologiques. En effet, la fonction de calcul et de traitement des données est assurée par des composants utilisant des transistors à base de matériaux semiconducteurs. Dans ces composants, l'information est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction. La seconde fonction, le stockage des informations, est en revanche réalisée sur des médias magnétiques, où l'information est codée dans l'aimantation des matériaux magnétiques, c'est-à-dire dans le spin des électrons de la couche d des atomes magnétiques qui les constituent. Si dans les unités de calcul, les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées, de la même façon, dans les matériaux magnétiques utilisés pour le stockage des données, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit [1].

Depuis une vingtaine d'années, on assiste à un rapprochement de ces deux technologies et de leur physique respective au sein d'une nouvelle discipline: l'électronique de spin ou spintronique. En effet, cette discipline se fixe pour but la réalisation de dispositifs dans lesquels sont utilisées à la fois les propriétés de charge et de spin des porteurs. L'impact de cette nouvelle branche de l'électronique est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont constituées de vanes de spin, l'un des premiers dispositifs appliqués issu de la spintronique. De plus, l'attribution en 2007 du prix Nobel de physique à Albert Fert et Peter Grünberg pour la découverte de l'effet GMR [2], effet sur le quel sont basées les vanes de spin, montre également l'intérêt croissant porté par la communauté scientifique à l'électronique de spin.

Pour répondre à ces défis technologiques, ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers cette nouvelle discipline pour trouver des matériaux multilatéraux rapides, et non volatiles, qui combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs. Cette classe des matériaux qui hybride entre un conducteur et un semi-conducteur ou isolant sont appelés des demi-métaux [3].

Les composés Heusler couvrent un large éventail de propriétés physiques remarquables dans de nombreux domaines de recherche tels que, la supraconductivité, le magnétisme, l'optique,... Ils ont été le sujet idéal pour une recherche sur les états demi-métalliques pour les applications technologiques dans le domaine de la spintronique.

Introduction générale

Comprendre l'origine du magnétisme de ces matériaux représente un enjeu majeur tant du point de vue fondamental et constitue une part importante du travail de recherche en physique de la matière condensée.

Depuis la prédiction de la demi-métallicité de certains membres de cette famille dans les années 80 [3], de nombreuses études théoriques et expérimentales ont contribué à prouver que ces alliages avaient toutes les caractéristiques attendues d'un matériau magnétique pour la spintronique.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques et prévoir le comportement magnétique du composé Sc_2VGe . Nous avons utilisé dans nos calculs le code WIEN2K, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW). L'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé GGA. Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres:

- Le premier chapitre est dédié à l'état de l'art des recherches sur les matériaux demi-métalliques et à un bref historique sur le magnétisme. Nous nous intéresserons plus spécifiquement aux alliages Heusler et leurs propriétés.
- Le deuxième chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).
- Le troisième chapitre expose la méthode FP-LAPW qui présente la base du code WIEN2K.
- Le quatrième chapitre regroupe l'essentiel du travail où nous présentons les résultats obtenus de nos calculs avec une discussion parallèle sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Sc_2VGe .

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale qui résume l'essentiel des points abordés et les résultats les plus intéressants.

Références bibliographiques

- [1]. J. P. Teter, M. Wun-Fogle, A. E. Clark and K. Mahoney. *J. of App. Phys* 67, 5004 (1990).
- [2]. G. A. Prinz, *Science*, 282 1660(1998)
- [3]. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets". *Physical Review Letters*, 50(25):2024–2027, 1983.

CHAPITRE I

Les matériaux demi-métalliques

1.1 Introduction

Depuis les premières observations des faits magnétiques par les forces attractives entre la magnétite et le fer, ces phénomènes ont constamment attiré l'attention de l'homme en générale et en particulier les scientifiques surtout après les grandes avancées dans la théorie du magnétisme durant le 19^{ème} siècle, notamment après la découverte des phénomènes de paramagnétisme, diamagnétisme et ferromagnétisme par Curie et la détermination du moment magnétique intrinsèque de l'électron par Dirac.

Les recherches dans ces domaines ne cessent pas à développer jusqu'à ce jour où on trouve les matériaux magnétiques partout dans notre vie quotidienne, ils sont présentés presque dans toutes les machines, en partant de l'appareil le plus simple qui est la boussole vers les dispositifs les plus complexes comme les ordinateurs.

Dans ce chapitre on va donner quelques notions de base concernant le magnétisme et on va décrire les différentes formes, puis on va définir les alliages Heusler, leurs types et leurs propriétés. On finit cette partie par les applications de ces matériaux en domaine de la spintronique .

1.2 Les différentes formes du magnétisme

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital des électrons autour du noyau et l'état quantique de spin du noyau. Dans un atome magnétique, la contribution prédominante à son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment via la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume [1] .

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique $\vec{\chi}$ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad (\text{I.1})$$

D'une manière générale, $\bar{\chi}$ est un tenseur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire χ .

A présent, les différentes catégories de matériaux magnétiques sont présentées.

1.2.a Diamagnétisme

Lorsqu'on applique un champ magnétique H , les électrons dans la matière vont avoir un mouvement supplémentaire (*mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique*) autre que le mouvement naturel qu'ils ont dans la matière. Ce mouvement va créer un moment magnétique m_{in} induit par le champ: m_{in} est opposé au champ H , ce phénomène est appelé diamagnétisme. La susceptibilité est indépendante du champ, de la température, est négative et elle est de l'ordre de 10^{-6} (Figure I-1). Le diamagnétisme est une propriété de toute substance contient des électrons.

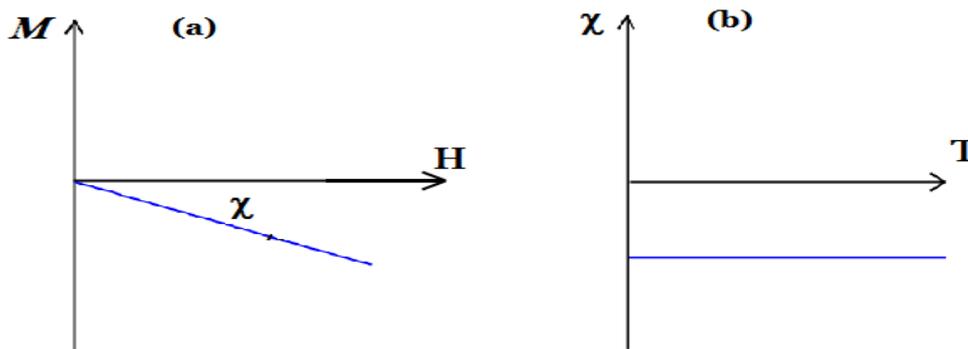


Figure I.1:(a) Variations sous champ magnétique H de l'aimantation M , (b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T

1.2.b Le paramagnétisme

Dans un matériau paramagnétique, les atomes possèdent un moment magnétique permanent m_i , ces moments sont orientés aléatoirement de sorte que l'aimantation M est nulle en absence de champ appliqué H (Figure I-2(a)). Cette orientation aléatoire est due à l'agitation thermique et au fait que les moments ne sont pas couplés. Lorsque on applique un champ magnétique extérieur H , les moments individuels m_i de chaque atome s'orientent suivant H et on aura une aimantation M non nulle dirigée suivant le champ appliqué H . Un matériau paramagnétique a une susceptibilité positive (Figure 1-2(b)) mais faible de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-6} à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité varie proportionnellement à la température (c'est la loi de Curie) (Figure I-2(c)).

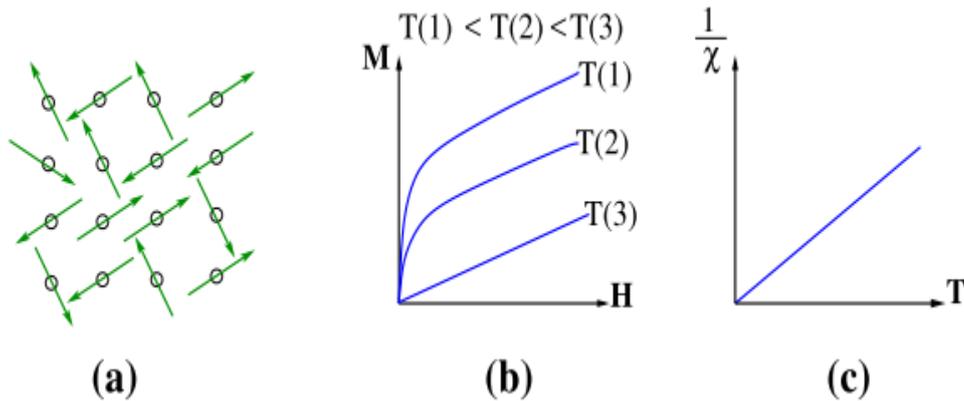


Figure I.2 Paramagnétisme des atomes libres.

1.2.c Le ferromagnétisme

Les atomes dans un matériau ferromagnétique possèdent un moment magnétique comme dans le cas de paramagnétisme mais contrairement à celui-ci, ces moments magnétiques sont alignés parallèlement même en l'absence d'un champ magnétique extérieur (Figure I-3(a)). Cet alignement parallèle des moments donne une aimantation M dite aimantation spontanée. Cette aimantation spontanée n'existe que si T est inférieure à certaine température T_C , appelée température de Curie. Si $T > T_C$, l'agitation thermique devient plus importante que l'énergie responsable de l'alignement des moments. L'alignement spontané disparaît et le matériau devient paramagnétique avec une susceptibilité donnée par la loi de Curie-Weiss.

1.2.d L'antiferromagnétisme

Les moments magnétiques voisins dans un corps antiferromagnétique sont antiparallèles (Figure I-3(b)). D'autre part, les moments ont même module et sont antiparallèles, donc le moment total et l'aimantation sont nuls. La force d'échange responsable de l'alignement anti parallèle des moments d'un matériau antiferromagnétique est de même nature que celle responsable de l'alignement parallèle des moments d'un matériau ferromagnétique. Pour un matériau antiferromagnétique, la température de Néel est la température au-dessus de laquelle l'agitation devient comparable à la force d'échange et détruit donc l'arrangement des dipôles. Le corps devient paramagnétique. La température de Néel T_N est équivalente à la température de Curie T_C d'un matériau ferromagnétique.

I.2.e Le ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est un cas particulier de l'antiferromagnétisme. Le matériau ferrimagnétique est un corps dont les moments magnétiques sont alignés antiparallèlement (Figure I.3(c)), mais les modules des moments ne sont pas égaux de sorte qu'il en résulte une aimantation spontanée pour une température T inférieure à une température critique T_{FN} . Cette température est parfois appelée température de Curie par analogie avec le ferromagnétisme car dans les deux cas on a une aimantation spontanée. On peut aussi l'appeler température de Néel par analogie avec l'antiferromagnétisme car dans ces deux cas les moments sont antiparallèles. En dessous de la température T_{FN} , les propriétés macroscopiques d'un matériau ferrimagnétique peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un matériau ferromagnétique.

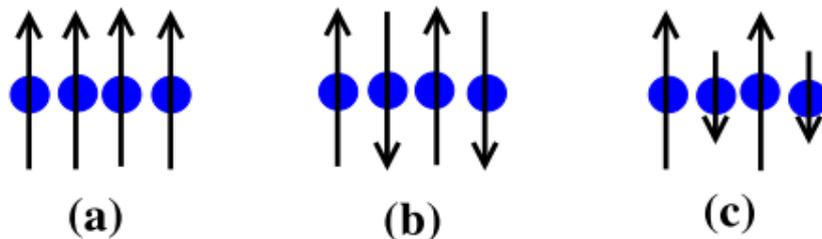


Figure I.3 Arrangement des moments magnétiques: (a) Ferromagnétisme, (b) Antiferromagnétisme, (c) Ferrimagnétisme.

I.3 Les matériaux demi-métalliques

Une hybridation entre un semi-conducteur ou isolant avec un métal est l'origine de terme demi-métal. La première apparition du terme demi-métal date du début des années 1980 par de Groot afin de caractériser la structure de bande des alliages Heusler [3]. Un demi-métal selon de Groot, est un matériau dans lequel une seule direction de spin existe pour les électrons de conduction, la deuxième direction de spin ayant un gap au niveau de Fermi. Autrement dit, les matériaux demi-métalliques ont une polarisation en spin de 100% puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin up soit des électrons de spin down (Figure I.4).

Généralement, les demi-métaux se rencontrent dans les oxydes conducteurs (Fe_3O_4 [4], $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [5]) ou dans des alliages lacunaires (alliages demi-Heusler, par ex. NiMnSb [6]), où seule la bande d est présentée au niveau de Fermi. Dans ce qui suit, nous verrons que

cette définition ainsi que le schéma C de la Figure I-4 sont incomplets car ils ne correspondent qu'à un type particulier de demi-métal.

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 ne se trouve plus dans la bande $4s$. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique. De plus, les métaux demi-métalliques ne doivent pas 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.

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (\text{I.2})$$

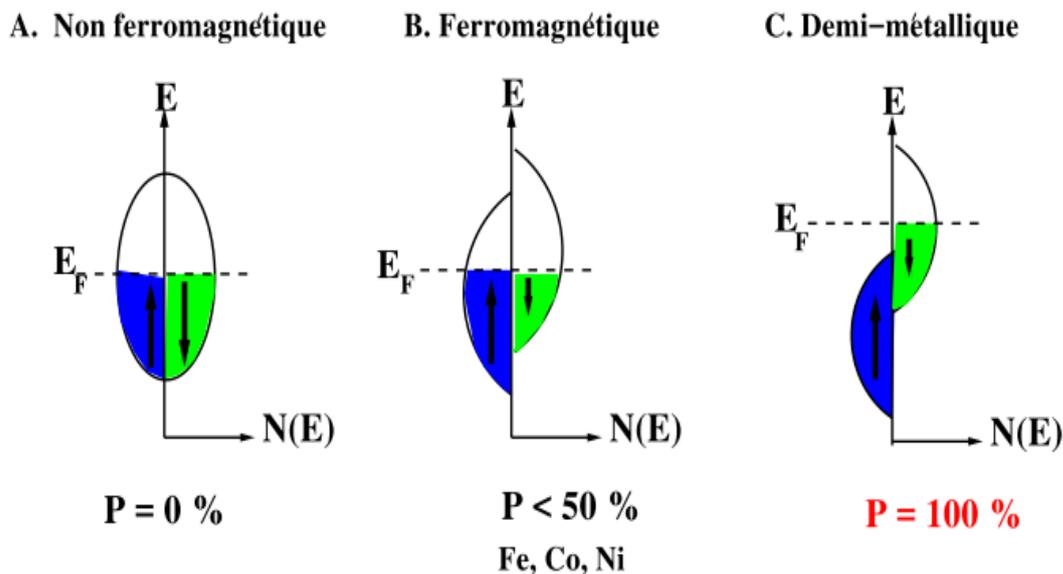


Figure I.4 Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C) [2].

I.4 Généralités sur les alliages Heusler

Depuis la naissance de la spintronique, les Heusler font encore l'objet de recherches et occupent une place intéressante en physique des matériaux à cause de leurs diverses propriétés magnétiques et électroniques. L'histoire de cette classe de matériaux peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule du type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique [7]. C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [8]. Après un répit médiatique, cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallicité pour le demi-Heusler NiMnSb [3]. Cette propriété électronique, caractérisée par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins, est intensément recherchée dans la communauté de l'électronique de spin.

Aujourd'hui, innombrables de composés Heusler sont connus et présentant une grande variété de propriétés magnétiques [9] (plus de 1000 composés identifiés). En plus de ferromagnétisme dans Cu_2MnAl , les alliages Heusler présentent toutes sortes de magnétisme: Co_2MnSi est ferromagnétique demi-métallique [10], Mn_2VAl est ferrimagnétique demi métallique [11] et Ru_2MnGe est demi-métal antiferromagnétique [12–13], ainsi que de nombreuses autres propriétés intéressantes ont été trouvées comme la semi conductivité dans l'alliage Fe_2TiSi , la supraconductivité dans Ni_2ZrGa [14], systèmes de fermions lourds comme Cu_2CeIn et l'effet mémoire de forme Ni_2MnGa [15]. Même les isolants topologiques ont été récemment prédits dans V_2YBi [16–17]. Cette classe de matériaux attire potentiellement l'attention des physiciens grâce à des calculs *ab-initio* prédisant la demi-métallicité de nombreux membres de ladite sous-famille [18–19].

Dans ce chapitre, nous prévoyons de donner une description détaillée de toutes les règles de base connues à propos des alliages Heusler et nous essayons de fournir un aperçu général de cette classe exceptionnelle des matériaux, les relations qui existent entre leurs propriétés et envisager aussi les diverses applications possibles.

La Figure I.5 montre les différentes combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

X₂YZ 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		

Figure I.5 Tableau périodique montrant les éléments X, Y et Z typiques dans les composés Heusler.

1.4.1 Structure cristalline des alliages Heusler et applications

Les alliages Heusler sont des alliages ternaires composés de deux métaux de transition et un élément *s-p*. Il existe deux groupes: les alliages dits demi-Heusler de formule XYZ et ceux dits full-Heusler de formule X₂YZ où, dans les deux cas, X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément *s-p*. Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées(cfc).Par la suite, on donne plus de détails sur la structure cristalline de ces matériaux.

1.4.1.a Les alliages full-Heusler

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X₂YZ et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée L2₁représentée sur la Figure I-6. Le prototype de cette structure régulière est Cu₂MnAl [7–8]. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace Fm-3m (N° 225), les deux atomes X occupent les sites A (0,0,0) et C (1/2,1/2,1/2) tandis que les atomes Y et Z occupent, respectivement ,les sites B (1/4,1/4,1/4) et D (3/4,3/4,3/4)dans les coordonnées de Wyckoff. Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes Y et 4 atomes Z, alors que les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atomes X.

Atome	1 ^{er} voisins	d/a_0	2 ^e voisins	d/a_0	3 ^e voisins	d/a_0
X	4Y et 4Z	0.433	6X	0.5	12X	0.707
Y	8X	0.433	6Z	0.5	12Y	0.707
Z	8X	0.433	6Y	0.5	12Z	0.707

Tableau I.1 Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage [2]

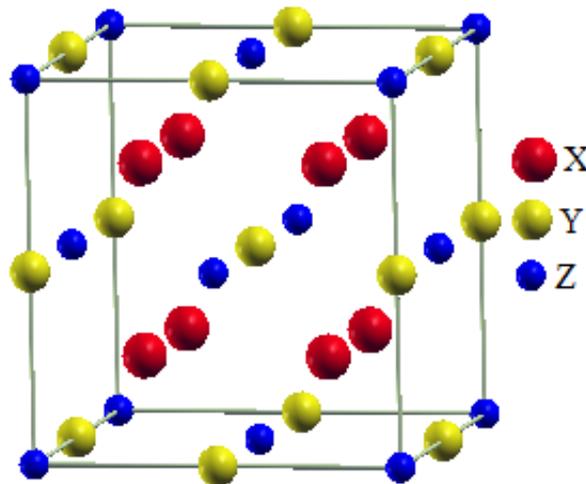


Figure I.6 La maille conventionnelle de la phase ordonnée $L2_1$ de la structure X_2YZ .

Dans de rares cas, cette description donne des composés Heusler instables dans la phase $L2_1$. Une nouvelle structure favorable peut être la structure tétragonale avec le groupe $I4/mmm$ (groupe d'espace N° 139) souvent désignée par $(D0_{22})$ [20]. En réalité, la structure $D0_{22}$ est une structure $L2_1$ déformée par un allongement de l'ordre de 27% [20] environ selon l'axe c . Cependant, cette valeur n'est plus fixe, et le rapport c/a dépend de la nature chimique des constituants de l'alliage. Dans cette structure tétragonale, les éléments X, Y et Z prennent les positions $4d (0, 1/2, 1/4)$; $2b (0, 0, 1/2)$ et $2a (0, 0, 0)$ respectivement. La Figure I-7 montre l'empilement des atomes dans la structure Heusler $D0_{22}$ et sa structure d'origine $L2_1$.

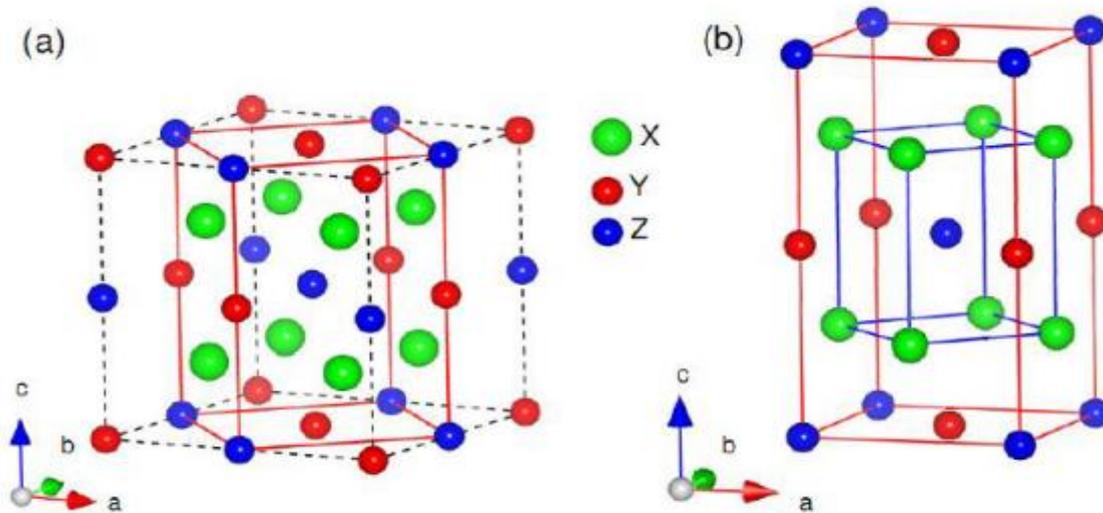


Figure I.7 L'alliage Heusler X_2YZ (a) la structure $L2_1$, (b) la structure $D0_{22}$.

Il existe une autre structure rarement observée, c'est la structure hexagonale $D0_{19}$ dérivée de la structure de type Ni_3Sn avec le groupe $P63/mmc$ (groupe d'espace N° 194) [21]. On obtient cette structure par changement de la formule générale X_3Z en substituant un atome X par un atome Y.

La structure $L2_1$ reste la structure la plus favorable fréquemment observée dans la plupart des alliages Heusler, mais dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse et différente est observée [22]. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par XA , avec le prototype $CuHg_2Ti$. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique $F-43m$ (groupe d'espace N° 216). Notons que l'élément X est plus électropositif que l'élément Y. Par conséquent, X et Z forment une structure NaCl avec une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent. Mais, les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont alors placés dans les positions 4a (0, 0, 0) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés dans les positions 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), respectivement [23].

Il est possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY)X'Z$, souvent observés pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Y) > Z(Mn)$ comme illustré dans la Figure I-8. Un exemple bien étudié, est le Mn_2CoSn ou $(MnCo)MnSn$ [24– 25].

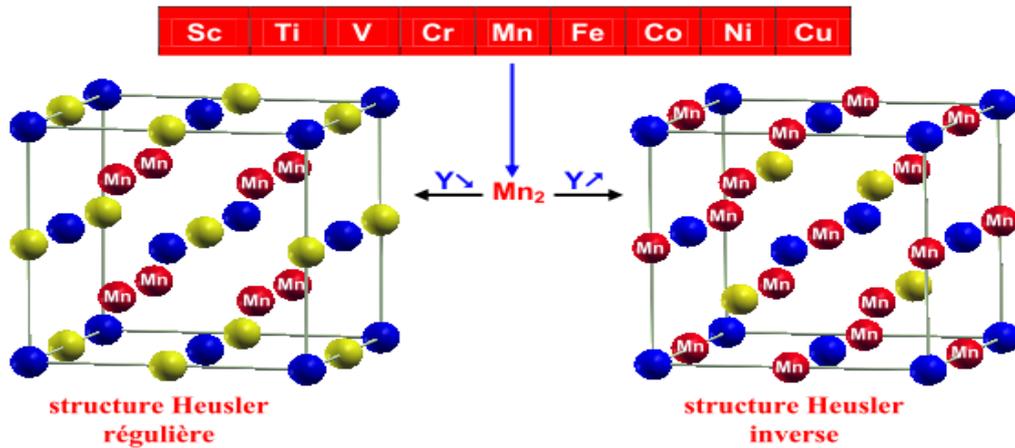


Figure I.8 Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y.

I.4.1.b Les alliages half-Heusler

Les half-Heusler cristallisent dans une structure cubique non centro-symétrique (groupes partial N°216, $F -43m, C1_b$) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure half-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées, dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [26]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Cette structure correspond à celle d'un alliage full-Heusler X_2YZ où un atome X sur deux aurait été retiré de la maille élémentaire (Figure I-9). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure (Tableau I-2). Dans la structure half-Heusler, on trouve différents types de désordre atomique.

Arrangement	4a	4b	4c
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

Tableau I.2 Différents types d'occupation des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$ d'un alliage half-Heusler.

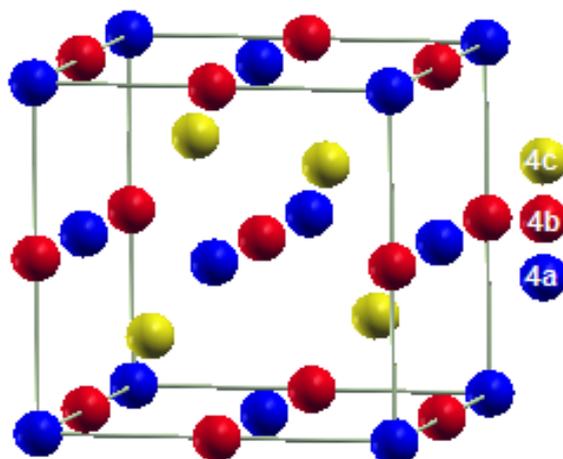


Figure I.9 Structure cristalline des alliages half-Heusler XYZ

I.4.1.c Les alliages Heusler quaternaires

Lorsque les éléments X seront partiellement substitués par X', les alliages Heusler ternaires de composition 2 : 1 : 1 génèrent d'autres alliages Heusler quaternaires de formule chimique XX'YZ qui cristallisent dans la phase cubique de type LiMgPdSn avec une composition 1 : 1 : 1 : 1 (notée Y de groupe d'espace F-43m, N° 216) [27]. Les éléments X, X', Y, Z occupent les positions atomiques 4c(1/4,1/4,1/4), 4d(3/4,3/4,3/4), 4b(1/2,1/2,1/2), 4a(0,0,0), respectivement [28](Figure I.10). Le tableau I-3 résume les trois combinaisons inéquivalentes des alliages Heusler quaternaires.

Eléments	X	X'	Y	Z
Type I	4c	4d	4b	4a
Positions des atomes	(1/4,1/4,1/4)	(3/4,3/4,3/4)	(1/2,1/2,1/2)	(0, 0,0)
Type II	4b	4d	4c	4a
Positions des atomes	(1/2,1/2,1/2)	(3/4,3/4,3/4)	(1/4,1/4,1/4)	(0, 0,0)
Type III	4a	4d	4b	4c
Positions des atomes	(0, 0,0)	(3/4,3/4,3/4)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)

Tableau I.3 Les sites atomiques des combinaisons inéquivalentes des alliages Heusler quaternaires.

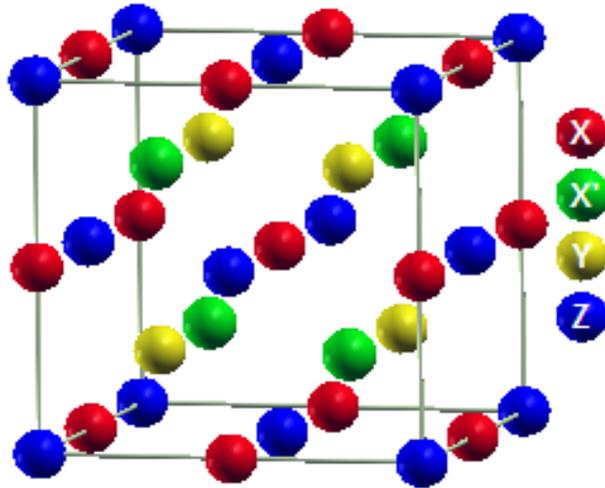


Figure I.10 Structure des alliages Heusler quaternaires

I.5 La spintronique

Ces dernières années, la spintronique, ou l'électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information. C'est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin.

I.5.1 La magnétorésistance (MR)

L'idée générale de l'électronique de spin est basée sur le passage du courant d'électrons dans des matériaux ferromagnétiques et d'utiliser l'influence de spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Fert et Grünberg [29–30] en 1988, ce domaine se développe autour de trois grands défis : augmentation du taux de magnétorésistance, injection de spin d'un matériau ferromagnétique vers un matériau semi-conducteur et le phénomène de transfert de spin.

La magnétorésistance (MR) est un effet principal dans la spintronique, qui concerne la variation de la résistance électrique d'un conducteur sous l'application d'un champ magnétique. Aujourd'hui, des valeurs très élevées de MR sont hautement recherchées pour le développement des dispositifs spintroniques tels que les mémoires magnétiques (MRAM).

Il existe plusieurs types de MR mais les plus utilisés sont la GMR et la magnétorésistance tunnel (TMR).

1.5.2 Les applications

La découverte du phénomène de GMR et TMR était la première étape de l'établissement d'une toute nouvelle discipline de l'électronique, alors que cette révolution concernant la spintronique caractérisée par l'exploitation d'une propriété supplémentaire de l'électron, son spin, et non pas seulement sa charge électrique.

La GMR considéré comme une percée technologique réside dans la sensibilité de la détection qui permet de diminuer la taille des inscriptions et d'augmenter la densité de stockage d'information sur des disques durs qui possèdent des têtes de lecture magnétiques extrêmement sensibles et fonctionnés sur le principe de la magnétorésistance géante [31].

Cette forte augmentation de la densité de stockage d'information permet aussi de fabriquer des disques aussi très petits et d'étendre ainsi l'utilisation de disques durs aux appareils de photographie numérique et à certains téléphones portables [32].

L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, et qui ont rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) et SRAM (Static Random Access Memory) à base de semi-conducteurs ont un caractère « volatile » où l'information stockée meurt dès que l'on éteint l'ordinateur [31–32]. Les systèmes MRAM (Magnetic Random Access Memory) ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, la vitesse d'écriture et de lecture élevée, durée de vie quasi-illimitée et coût de production relativement faible et devrait regrouper les avantages des autres types des mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs [31].

Une valeur infinie de la TMR est prédite, dont la polarisation en spin théorique au niveau de Fermi est de 100 % concernant des matériaux demi-métalliques.

Références bibliographiques

- [1]. Guillermo ORTIZ HERNANDEZ(Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences), Université de Toulouse2013
- [2]. FAID Fares (Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Thèse (2018).
- [3]. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets". *Physical Review Letters*, 50(25): 2024–2027, June 1983.
- [4]. G. Hu and Y. Suzuki. "Negative Spin Polarization of Fe_3O_4 in Magnetite/Manganite-Based Junctions". *Physical Review Letters*, 89: 276601, December 2002.
- [5]. J. Soulen Jr, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey. "Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact". *Science*, vol. 282 no. 5386: 85–88, October 1998.
- [6]. A. Gupta and J. Z. Sun. "Spin-polarized transport and magnetoresistance in magnetic oxides". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1): 24–43 October 1999.
- [7]. Friedrich Heusler. "Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft". *Übermagnetische Manganlegierungen*, 5(219), 1903.
- [8]. A. J. Bradley, D. Sc, J. W. Rodgers, and B. Sc. "The Crystal Structure of the Heusler Alloys". *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 144(852): 340–359, March 1934.
- [9]. Tanja Graf, Stuart S. P. Parkin, and Claudia Felser. "Heusler Compounds-A Material Class With Exceptional Properties". *IEEE Trans. Magn*, 47(02): 367–373, December 2011.
- [10]. Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki. "Huge Spin-Polarization of L_{21} -Ordered Co_2MnSi Epitaxial Heusler Alloy Film". *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(35): L1100–L1102, August 2005.
- [11]. Markus Meinert, Manuel P. Geisler, Jan Schmalhorst, Ulrich Heinzmann, Elke Arenholz, Walid Hetaba, Michael Stöger-Pollach, Andreas Hütten, and Günter Reiss. "Experimental realization of a semiconducting full-Heusler compound: Fe_2TiSi ". *Physical Review B*, 90(08): 085127, March 2014.
- [12]. N. Fukatania, K. Inagaki, T. Miyawaki, K. Ueda, and H. Asano. "Structural and magnetic properties in Heusler-type ferromagnet/antiferromagnet bilayers". *Journal of Applied Physics*, 113(17C): 103, March 2013.
- [13]. Zineb Aarizou, Soumia Bahlouli, , and Mokhtar Elchikh. "Structural, electronic and magnetic properties of Ru_2CrGe and Ru_2MnGe : FP-LAPW calculations". *Modern Physics Letters B*, 15: 1550093, Juin 2015.
- [14]. Jürgen Winterlik, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, Martin Jourdan, Kai Grube, Frédéric Hardy, Hilbert von Löhneysen, K. L. Holman, and R. J. Cava. "Ni-based superconductor: Heusler compound ZrNi_2Ga ". *Physical Review B*, 78(18): 184506, November 2008.

- [15]. R. Lahiouel, J. Pierre, E. Siaud, R. M. Galera, and M.J. Besnus. "Kondo lattice and heavy fermions in Heusler phases: $\text{CeInAg}_{2x}\text{Cu}_x$ ". *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 67(2): 185–191, February 1987.
- [16]. Antoni Planes, Lluís Mañosa, and Mehmet Acet. "Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21: 233201 (pp. 29), May 2009.
- [17]. C. Li, J. S. Lian, and Q. Jiang. "Antiferromagnet topological insulators with AB_2C Heusler structure". *Physical Review B*, 83(23): 235125, June 2011.
- [18]. S. Fujii, S. Sugimura, Ishida, and S. Asano. "Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys Co_2MnX ($X=\text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$)". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(43): 8583–8589, September 1990.
- [19]. R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida. "Magnetic properties and stability of L_{21} and $B2$ phases in the Co_2MnAl Heusler alloy". *Journal of Applied Physics*, 103(7): 07D718, 2008.
- [20]. H. Kurt, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, JMD Coey - *Physical Review B*, 83 (2011) 020405.
- [21]. Parashu Kharel, Y. Huh, V. R. Shah, X. Z. Li, N. Al-Agtash, K. Tarawneh, E. S. Krage, Renat F. Sabirianov, Ralph Skomski, and David J. Sellmyer, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 111, (2012) 07B101
- [22]. M. Puselj, Z. Ban, *Croat Chem Acta* 41 (1969) 79.
- [23]. H. ZENASNI, Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [24]. V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59 (1990) 469.
- [25]. [N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25 (2002) 309.
- [26]. P. J. Webster. "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6): 1221–1231, September 1971
- [27]. J. Drews, U. Eberz, H-U. Schuster, *Journal of the Less Common Metals*, 116 (1986) 271-278.
- [28]. M. Halder, M. Mukadam, K. Suresh, S. Yusuf, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 377 (2015) 220-225.
- [29]. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, and F. Petroff, *Phys. Rev. Lett* 61, (1988) 2472.
- [30]. G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn *Phys Rev B* 39, (1989) 4828.
- [31]. A. Schuhl et D. Lacour, *C. R. Physique* 6, 945-955 (2005)
- [32]. G. Prinz, *Science*, 282, 1660, 1998 ; *J. Mag. Mat.* 200, 57, (1999).

CHAPITRE II

Théorie de la fonctionnelle de la densité

DFT

II.1 Hamiltonien exacte du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger:

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

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{II.2})$$

Où E : Energie totale du système, Ψ : Fonction d'onde (fonction propre), \hat{H} : Hamiltonien.

Les particules pour les systèmes d'intérêt sont les électrons et les noyaux, pour un matériau donné avec M noyaux et N électrons, Ψ est une fonction de 3N coordonnées de position et N coordonnées de spin pour les N électrons, 3M coordonnées de position et M coordonnées de spin pour les M noyaux. Au total, Ψ correspond donc à 3(M + N) variables continues et (M+N) coordonnées discretes[1].

L'hamiltonien total d'un cristal s'écrit:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla^2_{R_i}}{M_n}}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla^2_{r_i}}{m_e}}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\hat{V}_{N-N}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{N-e}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{e-e}} \quad (\text{II.3})$$

où, \hat{T}_N et \hat{V}_{N-N} sont les opérateurs respectivement d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau), \hat{T}_e et \hat{V}_{e-e} représentent l'opérateur d'énergie cinétique et l'opérateur d'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron-électron) et \hat{V}_{N-e} est l'opérateur d'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau). $Z_{i,j}$ est la charge de l'ion (i,j) avec une masse M_n , m_e la masse de l'électron et e le module de la charge de l'électron, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h : étant la constante de Planck.

La résolution de l'équation (II.1) nous ramène à la résolution d'un problème à N corps ce qui est impossible analytiquement, pour cela de nombreuses approches ont été élaborées afin de pouvoir résoudre cette équation.

II.1.1 Approximation de Born Oppenheimer

En 1927, Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger[2]. L'approximation de Born-Oppenheimer a permis de négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons à cause de leur masse plus élevée ($m_p = 1836m_e$), et ne tiennent compte que de celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires[3]. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux qui devient une constante choisie comme nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer devient alors :

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

La fonction d'onde s'écrit sous forme d'un produit de deux fonctions d'onde :

$$\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \varphi_N(\vec{R}_I) \Psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II. 5})$$

où φ_N est la fonction d'onde des noyaux figés de positions \vec{R}_I . Ψ_e est la fonction d'onde électronique dépend des coordonnées électroniques \vec{r}_i et paramétriquement des coordonnées nucléaires \vec{R}_I [3]. L'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II. 6})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement \hat{T}_n et \hat{V}_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

II.1.2 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree en 1928, consiste à considérer que les électrons sont indépendants, chacun d'eux se déplace dans un champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux [4] :

L'équation de Schrödinger relative à une particule, appelée équation de Hartree [5], s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_i \Psi = E_i \Psi \quad (\text{II. 7})$$

où :

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 8})$$

\hat{H}_i : L'hamiltonien à un électron

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

$\hat{V}_{ext}(\vec{r})$: représente à la fois le potentiel du aux interactions noyau-noyau (V_{nn}) et celles des autres électron-noyau (V_{ne}). $\hat{V}_i(\vec{r})$: est le potentiel de Hartree pour i^{ème} électron, il remplace l'interaction électrostatique électron-électron avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons $\tilde{\rho}(\vec{r})$ dans l'équation (II.9) est donnée par :

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (\text{II. 10})$$

où la somme est faite sur les N états mono-électroniques occupés. La fonction d'onde comme le produit de fonctions d'ondes mono-électronique :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_1) \cdot \Psi(\vec{r}_2) \dots \Psi(\vec{r}_N) \quad (\text{II. 11})$$

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}' = E_i \Psi \quad (\text{II. 12})$$

Le potentiel de Hartree $\hat{V}_i(\vec{r})$, donné par la relation (II.9), qui en détermine les fonctions d'onde mono-électroniques $\Psi_i(\vec{r})$ est exprimé en termes de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation (II.10). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent [6].

Pour déterminer une solution auto-cohérente en utilisant la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono-électroniques occupés N utilisé est très grand, la densité mono-électronique $\tilde{\rho}(\vec{r})$ est supposée égale à la densité électronique totale $\tilde{\rho}(\vec{r})$.

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (\text{II. 13})$$

II.1.3 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock[7] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange.

L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis-à-vis l'échange de deux particules. Fock [7] a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à N électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 14})$$

où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

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

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 15})$$

Les équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié dispose d'un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons créent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [8].

II.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'énergie est exprimée en fonction de la densité électronique selon L. H. Thomas (1927)[9], E. Fermi (1927, 1928)[10] et P. A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant.

Le but de la DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [11]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn 1964[12, 13], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

II.2.1 Densité électronique

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [14].

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{II. 16})$$

$$\rho(r = \infty) = 0 \quad (\text{II. 17})$$

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\vec{r}$.

II.2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Théorème 1: Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 18})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Théorème 2: Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité d'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 19})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

Ce second théorème équivaut à un principe de minimisation qui peut être utilisé pour déterminer la densité fondamentale. Si la forme de la fonctionnelle énergie est connue, la densité peut être déterminée en utilisant le second théorème.

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

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{II. 20})$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})\hat{V}_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II. 21})$$

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est de Hohenberg et Kohn, elle est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. De même, les deux théorèmes ne donnent aucune indication sur la forme de $F_{HK}[\rho(r)]$.

II.2.3 Les équations de Kohn et Sham

Ce sont Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique de l'état fondamental [13]. L'idée de Kohn-Sham est de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif de N électrons non interagissant, de même densité électronique que le système réel en interaction.

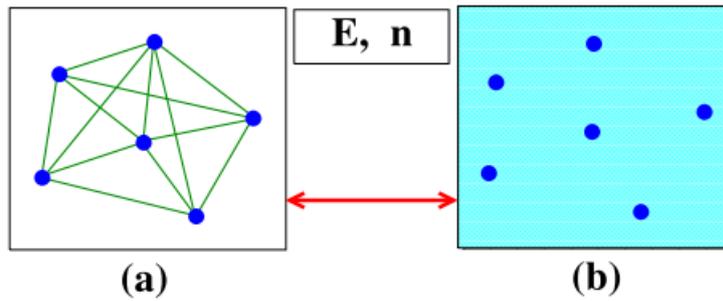


Figure II.1(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle (b) Système fictif de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

L'expression de l'énergie d'un système contenant N électrons interagissant entre eux prend la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 22})$$

où $T_0[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$: désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation.

L'hamiltonien correspondant est désigné par hamiltonien de Kohn et Sham et s'écrit :

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II. 23})$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II. 24})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est la dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad (\text{II. 25})$$

La densité exacte de l'état fondamental d'un système à N électrons est :

$$\rho(r) = \sum_{k=1}^N \varphi_k^*(r) \varphi_k(r) \quad (\text{II. 26})$$

où $\varphi_k(\vec{r})$ est la fonction d'onde d'une seule particule qui décrit mathématiquement des quasi-particules et non les fonctions d'ondes des électrons, et qui est la solution de l'équation de Kohn et Sham à une particule :

$$\hat{H}_{KS} \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k \quad (\text{II. 27})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right] \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k \quad (\text{II. 28})$$

Cette approche donne une description basée sur N fonctions d'ondes à un électron (φ_k) au lieu de la fonction d'onde de N électrons (Ψ). Ceci implique la résolution de N équations de Schrödinger "mono-électroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations connues par équations de Kohn et Sham. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche est ainsi de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k \quad (\text{II. 29})$$

Où V_{eff} représente le potentiel effectif dans lequel baignent les électrons et a pour expression :

$$V_{eff}(\vec{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II. 30})$$

Dont la densité des N fonctions d'onde mono-électroniques est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_k(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 31})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham reste impossible tant que le potentiel V_{xc} ne présente pas de forme explicite.

II.2.4 Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$

Le potentiel $V_{xc}(\mathbf{r})$ jouant un rôle clé dans la DFT permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique due au passage d'une fonction d'onde réelle multi particules vers des fonctions d'onde fictives mono particules sans interactions par la méthode de Kohn et Sham.

Pour un gaz électronique réel, les électrons (qui sont des fermions) ont des fonctions d'ondes antisymétriques. De ce fait, elles engendrent une séparation spatiale des électrons de même spins. C'est-à-dire que deux électrons ne peuvent subsister dans le même état quantique, sauf s'ils changent de spins (l'un parallèle et l'autre antiparallèle). Leur énergie coulombienne est aussi réduite. Il est nécessaire de mentionner la contribution de la différence d'énergie dite énergie d'échange dans le calcul de l'énergie totale. Sa détermination est souvent référée à l'approximation de Hartree-Fock [15], qui suppose que l'électron subit un champ effectif self-consistant dû aux autres électrons. Mais dans cette approximation, l'énergie de coulomb associée à tous les électrons ainsi que celle des électrons de spins opposés, est réduite. Ainsi, il faut exclure l'énergie calculée par l'approximation de Hartree-Fock de l'énergie du système (à plusieurs corps). Cette différence d'énergie est appelée l'énergie de corrélation.

II.2.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est une approximation réservée au traitement des systèmes poly-électroniques. Pour cette approximation, Kohn et Sham ont proposé que la densité varie assez lentement à l'intérieur du système étudié, elle est supposée être localement uniforme.

En supposant que l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz réel en tout point \mathbf{r} de l'espace $\epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{r})$ soit égale à l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(\mathbf{r})$, $\epsilon_{xc}^{hom}([\rho], \mathbf{r})$ alors l'énergie totale d'échange et de corrélation du gaz réel peut s'écrire [16, 17]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 32})$$

$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en \vec{r} . Ainsi, pour un élément de volume $d^3\vec{r}$ centré au point A de position \mathbf{r} , l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité électronique au point A.

$\epsilon_{xc}(\vec{r})$ est la somme des deux contributions, échange $\epsilon_x[\rho(\vec{r})]$ et corrélation $\epsilon_c[\rho(\vec{r})]$:

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 33})$$

dont la partie échange est calculée à travers la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II. 34})$$

La partie corrélation est complexe, et plusieurs formes sont proposées dans la littérature [18-19].

Cette approximation a eu beaucoup de succès, même pour des systèmes qui sont très différents du gaz d'électrons homogène. Par contre, elle surestime les énergies de liaisons, et sous-estime les longueurs de liaisons.

II.2.4.2 L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Si on tient compte de l'échange et corrélation d'un système avec des électrons non appariés, il faut distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spins différents dans la formulation de la densité. L'approximation qui tient en considération ceci, est connue sous le nom LSDA (Local Spin Density Approximation).

Dans cette approximation qui tient compte du spin, on considère deux densités, $\rho_\uparrow(\vec{r})$ pour les électrons majoritaires (spin-up) et $\rho_\downarrow(\vec{r})$ pour les électrons minoritaires (spin-down) dans la matrice de densité, dans un potentiel $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendant du spin (up et down). Le terme d'échange et de corrélation est décrit par la formule [20] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 35})$$

où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'approximation LSDA a une tendance à sous-estimer les valeurs de gap dans le cas des matériaux fortement corrélés.

II.2.4.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour un solide, l'homogénéité des densités de charge n'est pas toujours satisfaite, c'est un problème qui ne peut pas être résolu par l'approximation LDA (LSDA), et qui nécessite l'introduction des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, qui tiennent compte de cette inhomogénéité de la densité électronique. Cette approximation est connue sous le nom GGA (Generalized Gradient Approximation). Dans cette approximation, le terme E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sous la forme [21]:

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

où $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. De même, il existe plusieurs paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA [22-23], qui dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales et électroniques, structure de bande,...). La fonctionnelle la plus utilisée par les physiciens est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (notée PBE) [24].

II.2.4.4 L'approximation Engel-Vosko (EV-GGA)

Le point faible majeur et commun entre les deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation jugé trop simple. Afin de corriger cette lacune, Engel et Vosko ont montré [25], que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé à cause de l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, par le mixage du second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock, est nécessaire. Une nouvelle approximation dite "approximation Engel-Vosko (EV-GGA)" s'avère plus efficace pour le calcul du gap, mais son point faible est l'estimation de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux.

II.2.5 Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est pas possible analytiquement, il est nécessaire d'utiliser une méthode itérative [16, 17]. D'après le théorème de Hohenberg et Kohn, l'énergie est variationnelle, et la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue à l'aide de l'équation (II.26) [26] et celle de la $(i + 1)^{ème}$ itération à partir de la forme suivante :

$$\rho_{entr\ée}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{entr\ée}^{i+1} + \alpha\rho_{sortie}^i \quad (\text{II. 37})$$

où α est un paramètre de mixage.

Dans le cas où α est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Différentes techniques de calcul ont été élaborées dont la méthode de Broyden (1965) [27] illustrée dans le schéma de la figure II-2. Cette méthode ou technique commence par une superposition des densités atomiques afin de construire la densité cristalline initiale $\rho(r)$, qui est utilisée par la suite pour le calcul du potentiel V_{eff} utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham pour une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. À la fin, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant des critères de convergence.

Si cette densité obéit à ces conditions, le calcul s'arrête, sinon les densités de sortie et d'entrée sont mixées suivant l'équation (II-37) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

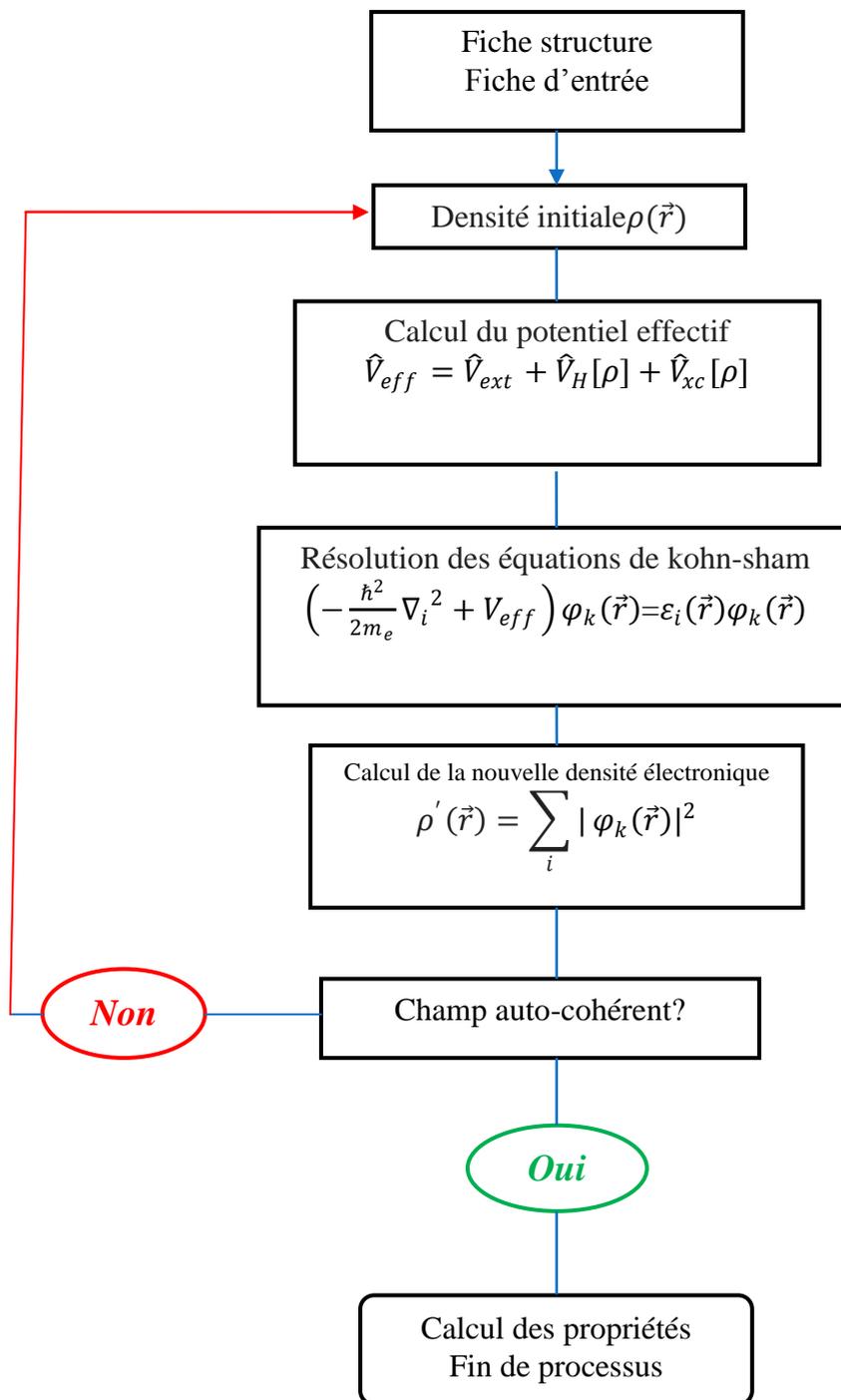


Figure II.2 Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Références bibliographiques

- [1]. Springborg, M., Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids 2000.
- [2]. S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat 9 (2010) 541.
- [3]. M. Born, R. Oppenheimer, Ann Phys, 87, (1927) 457.
- [4]. Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical review, 1926. **28**(6): p. 1049.
- [5]. D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [6]. M. Lannoo, J. Phys, 44, 1355. (1983).
- [7]. Charlotte Froese Fischer, « General Hartree-Fock program », Computer Physics Communications, vol. 43, no 3, 1er février 1987, p. 355–365 .
- [8]. E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc, 34, 678 (1938).
- [9]. L.H. Thomas, The calculations of atomic field, Proc. Camb. Phil. Soc. 3 (1927) 542.
- [10]. E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73.
- [11]. Parr. R G. and Yang. W. « Density Functional Theory », Oxford University Press, (1989).
- [12]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B (1964) 864.
- [13]. Kohn. W. and Sham. L.J., Phys. Rev., 140, (1965), 1133.
- [14]. Berarma, K., Nouveaux matériaux de type I2-II-IV-VI4: investigation théorique des propriétés physico-chimiques, 2017, Université de m'sila
- [15]. C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock *ab-initio* treatment of crystalline systems, 29 (1986) 1755-1774.
- [16]. M.C. Payne, M. P. Teter and D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos 'Iterative minimization techniques for iterative *ab-initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. 64, (1992) 1045.
- [17]. R. M. Martin, 'Electronic structure-Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004) 624.
- [18]. P. H. T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B, 54 (1996) 5326.
- [19]. J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [20]. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a crystal analysis. Can. J. Phys., 58(8) (1980) 1200-1211.
- [21]. J. A. White and D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total energy calculations. Phys. Rev, B50(7) (1994) 4954-4957.
- [22]. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Phys. Rev, B, 46(11) (1992) 6671-6687.
- [23]. A. D. Becke, Density function exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev. A, 38(6), (1988) 3098-3100.

- [24]. J. P. Pedrew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev, Lett. 77 (18), (1996) 3865-3868
- [25]. E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47, (1993) 13164.
- [26]. D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. Phys. B34, (1986) 8391
- [27]. C. G. Broyden. Math. Comp, 19, (1965) 577

CHPITRE III

*Méthode des ondes planes linéairement
augmentées (LAPW)*

III.1 Introduction

Comme la plupart des méthodes de calcul de la structure électronique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la méthode des ondes planes linéairement augmentées LAPW [1] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont adaptées au problème. Cette méthode utilise un potentiel total (FP) qui est généré automatiquement contrairement aux autres méthodes qui utilisent la DFT et un pseudo potentiel qu'il faut choisir dès de départ. La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel total généré automatiquement (FP-LAPW) donne de bons calculs des propriétés électroniques et structurales pour des matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons.

III.2 Historique de la méthode LAPW

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

En 1937, Slater a exposé la méthode des ondes planes augmentées (APW) comme fonctions de base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un électron [2,3], qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham, dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. L'idée de cette méthode (APW) est que la maille primitive illustrée sur la figure III.1 est divisée en deux types de régions :

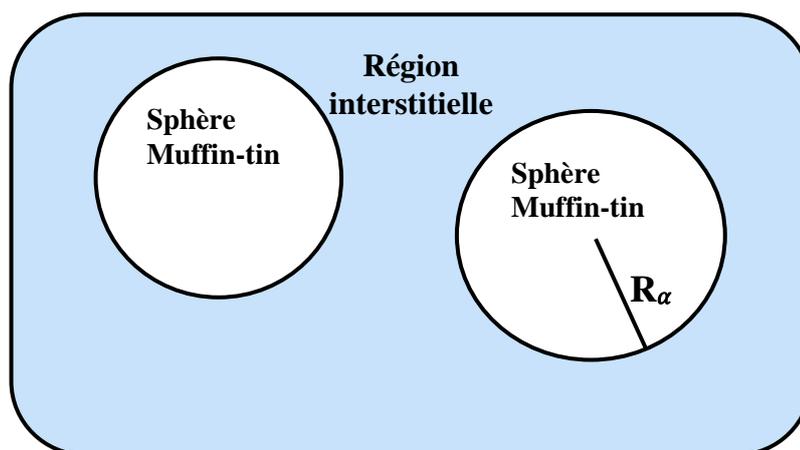


Figure III. 1 Division de la maille élémentaire en région muffin-tin et région interstitielle.

- La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé. Donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques, le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.
- La deuxième région c'est la région interstitielle, où le potentiel est considéré constant et les fonctions utilisées sont des ondes planes.

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

où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω est le volume de la maille élémentaire, $A_{l,m}$ et C_G sont des coefficients de développement et $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques.

U_l est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui est donnée par:

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

$V(r)$ 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 [3] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

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

telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

Cette approximation donne de très bons résultats pour les matériaux compacts (*hcp* et *cfc*), et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{l,m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_{MT}) Y_{l,m}^*(\vec{K} + G) \quad (\text{III. 4})$$

où j_l sont les fonctions sphériques de Bessel et R_{MT} est le rayon de la sphère dont l'origine étant prise au centre de la sphère. Les coefficients $A_{l,m}$ sont alors déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW.

La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés:

- La valeur de E doit être celle de la valeur propre de l'hamiltonien associée à $\varphi(r)$. Mais la fonction $\varphi(r)$ est inconnue, il faut donc partir d'une valeur initiale supposée de E pour obtenir la fonction d'onde et résoudre le problème par une série d'itérations.
- $U_l(R)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient $A_{l,m}$. Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l pour lesquelles $U_l(R)$ peut s'annuler à la limite de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [4] et Andersen [5]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

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

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $U_l(r, E) Y_{l,m}(r)$, et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r, E) Y_{l,m}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions $U_l(r, E)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r, E) Y_{l,m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante [6]:

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

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales U_1 et U_2 assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

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

où $B_{l,m}$ sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients $A_{l,m}$. Les coefficients $B_{l,m}$ sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin tin ».

Dans la méthode LAPW, les fonctions sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E une combinaison linéaire de U_l et \dot{U}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ de l'énergie E_l [7].

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

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

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro.

III.3. Rôle des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales dans la sphère MT en tout état de cœur. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

Le développement en orbitales locales est la solution idéale dans de tels cas. On doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible car cette option n'est pas disponible dans tous les programmes.

Enfin, il faut noter que les divers E_l devraient être définies indépendamment les unes des autres. Comme les bandes d'énergie ont des orbitales différentes, et si la bande a le même l , E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande pour obtenir un calcul précis de la structure électronique.

III.4 Développement en orbitales locales

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [1]. 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 $4f$ [8,9] et les métaux de transition [10, 11].

C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

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

III.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 [12] 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:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{l,m} U_l(r, E_{l,1}) + B_{l,m} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2})] Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 8})$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné. Une orbitale locale est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères Muffin-Tin des autres atomes d'où son nom d'orbitale locale. Les coefficients $A_{l,m}$, $B_{l,m}$ et $C_{l,m}$ sont déterminés de sorte que l'orbitale locale est normalisée et que sa valeur et sa tangente soient nulles aux limites de sphères Muffin-Tin de l'atome.

III.4. 2. Méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. La méthode LAPW+LO a pu éliminer cette dépendance mais en laissant l'inconvénient de l'utilisation d'une base de taille plus importante et de ce fait les deux méthodes APW et LAPW+LO acquièrent une limitation remarquable.

Sjösted, Nordström et Singh [13] ont apporté une amélioration en utilisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée APW+lo et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle qui est 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 des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base APW+lo est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants : des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

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

et des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r, E_1) + B_{l,m} \dot{U}_l(r, E_1)] Y_{l,m}(r,) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes des nombres 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[14].

III.5.Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW[15] combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge. Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin-Tins, c.-à-d. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [16]. Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «Full-Potential ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k V_k(r) e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 11})$$

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

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

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

III.6 Le code WIEN2k

III.6.1 Description générale du Code Wien2K

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) s'est avérée être une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel total généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. Une première version, appelée Wien (code donné à la méthode pour protéger leur travail), a été éditée par P. Blaha et al. [17]. Des versions sensiblement améliorées et des mises à jour durant les années suivantes ont été développées (WIEN93, WIEN95 et WIEN97).

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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

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

III.6.2. Algorithme du WIEN2K

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2K [18] qui est composé de différents programmes indépendants liés par C-SHELL SCRIPT (Figure III-2):

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

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué à rayon muffin-tin.

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

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

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcule les densités de valence.

LCORE : Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie et vérifie le critère de convergence.

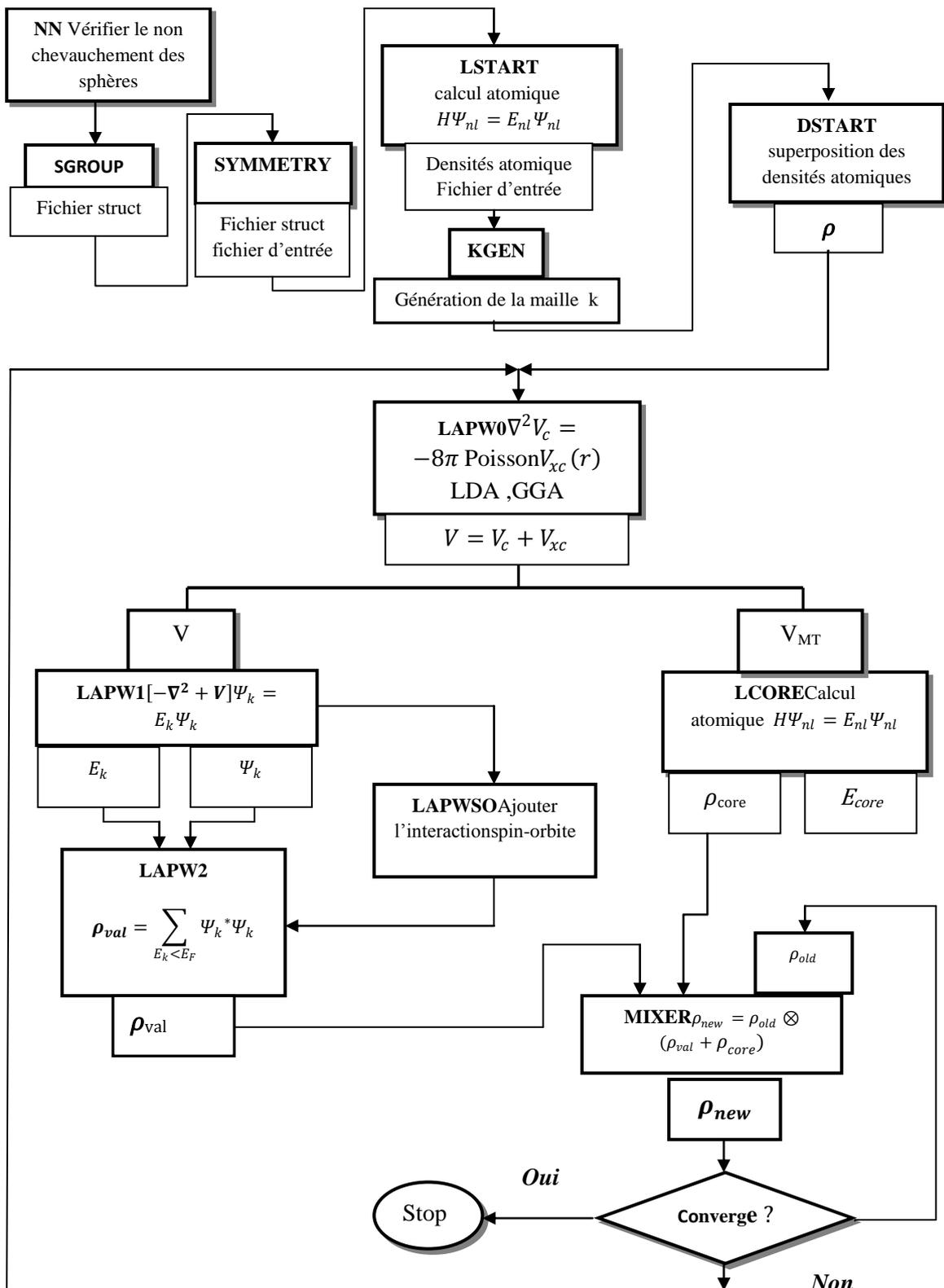


Figure III-2 L'organigramme du code WIEN2k

Références bibliographiques

- [1]. O. Krogh. Andersen. "Linear methods in band theory". Physical Review B, 12(8):3060–3083, October 1975.
- [2]. J. C. Slater. "Wave Functions in a Periodic Potential". Physical Review, 51(10):846–851, May 1937.
- [3]. Slater, J., Energy band calculations by the augmented plane wave method, in Advances in quantum chemistry 1964, Elsevier. p. 35-58.
- [4]. D. D. Koelling, G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [5]. O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6]. D. Singh, L. NORDSTRÖM "Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method", Springer (2006), ISBN 0-387-29684-0. 2^{ème} Edition.
- [7]. KAHAL LARBI, Etude des Propriétés Electroniques des Matériaux Ferromagnétiques, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed BOUDIAF-
- [8]. Singh, D., DJ Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991). Phys. Rev. B, 1991. **44**: p. 7451.
- [9]. Goedecker, S., S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990). Phys. Rev. B, 1990. **42**: p. 8858.
- [10]. Singh, D. and H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations. Physical Review B, 1991. **43**(2): p. 1441.
- [11]. Blaha, P., et al., Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions. Physical Review B, 1992. **46**(3): p. 1321
- [12]. Singh, D., D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991). Phys. Rev. B, 1991. **43**: p. 6388.
- [13]. E. Sjösted, L. Nordström, and D. J. Singh. "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method". Solid state communications, 114(1): 15–20, March (2000).
- [14]. Schwarz, K., DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **176**(2): p. 319-328.
- [15]. D. R. Hamann, phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [16]. S. Blugel et G. Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Plane wave Method" (John von Neumann Institute for Computing, 2006)
- [17]. P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [18]. X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction

La compréhension profonde des propriétés structurales et électroniques des alliages Heusler exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charges, c'est-à-dire connaître la façon avec laquelle les atomes sont placés et disposés. À ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'une importance capitale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques du point de vue microscopique.

Au cours de ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité...et les propriétés électroniques telles que la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle ainsi que les propriétés magnétiques de l'alliage full Heusler Sc_2VGe . Dans cette approche, les calculs des premiers principes, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) avec le potentiel d'échange et de corrélation décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2].

IV.2 Détails de calcul

L'optimisation structurale, les calculs de la structure électronique et l'étude des propriétés magnétiques de l'alliage Heusler Sc_2VGe sont effectués par la méthode FP-LAPW basée sur la DFT [1] à l'aide du code de calcul WIEN2k [3] qui est plus performant dans l'étude des systèmes magnétiques. Pour le traitement de l'énergie d'échange et corrélation, nous avons fait appel à l'approximation du gradient généralisé GGA [2].

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

La fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont développés par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchantes entourant les sites atomiques et par des ondes planes dans la région interstitielle.

On a pris les effets relativistes pour les états de cœur et utilisé l'approximation scalaire pour les états de valence. Dans le calcul de l'énergie totale, le couplage spin-orbite est négligé.

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison des harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères muffin-tin (MT) avec un cut-off (rayon de coupure) $l_{\max} = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cut-off $R_{MT} * K_{\max} = 8$ où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{\max} est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes.

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Les rayons de muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a ou Bohr), doivent :

- assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère muffin-tin.
- éviter le chevauchement des sphères muffin-tin.

Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin une grille 14x14x14 avec 84 points spéciaux, correspondant à 3000 points dans la zone de Brillouin[4]. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de la densité de charge soit inférieure à 10^{-5} .

Dans nos calculs, nous avons traité les états des atomes **Sc** : [Ar] $3d^1 4s^2$, **V**: [Ar] $3d^3 4s^2$, **Ge**: [Ar] $4s^2 4p^2$. Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans le calcul sont de 2.20, 2.20, 2.30 u.a (unité atomique) pour les trois atomes, respectivement.

IV.3 Energies totales et paramètres de maille

L'étape la plus importante dans un calcul de premier principe est la détermination de la structure la plus stable et le paramètre de maille d'équilibre du matériau étudié ce qui a conduit à définir le paramètre structural (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B').

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur l'alliage Full Heusler Sc_2VGe pour deux types de structure $CuHg_2Ti$ (XA, groupe d'espace $F-43m, N^\circ 216$) où l'atome **Sc** occupe 4a (0, 0, 0) et 4c (0.25, 0.25, 0.25), les atomes **V** et **Ge** sont situés aux 4b(0.5,0.5,0.5) et 4d (0.75, 0.75, 0.75), respectivement (Voir Figure IV.1 (a)) et $AlCu_2Mn$ ($L2_1$, groupe d'espace $Fm-3m, N^\circ 225$) où l'atome **Sc** occupe 4a (0,0,0) et 4b (0.5, 0.5,0.5) et les atomes **V** et **Ge** sont situés aux 4c (0.25, 0.25,0.25) et 4d (0.75, 0.75,0.75), respectivement (Voir Figure IV .1 (b))

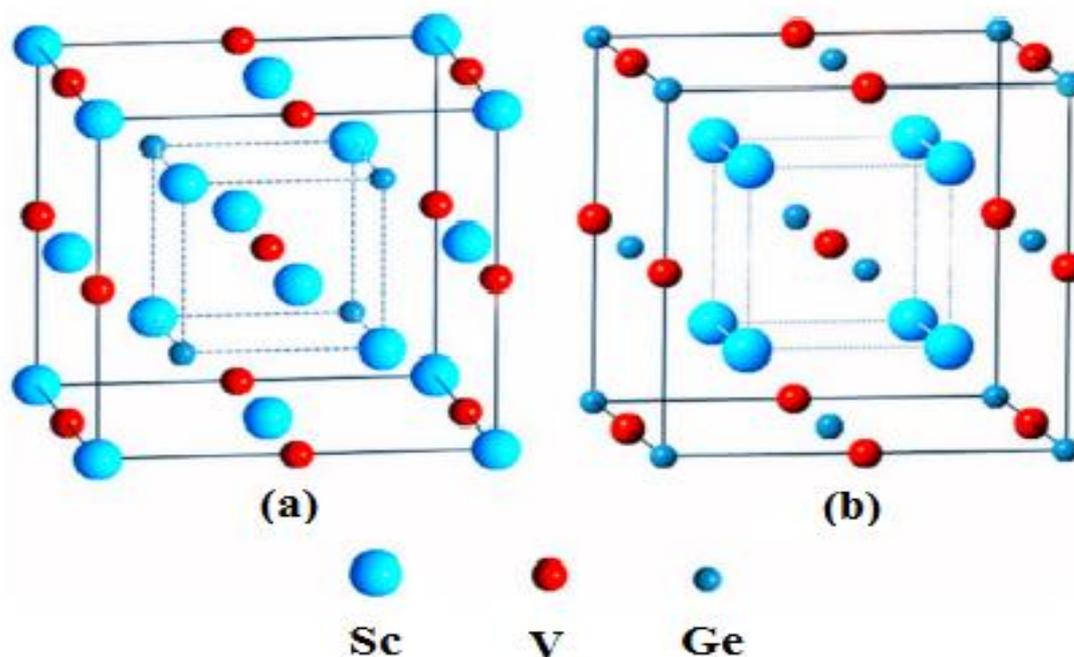


Figure IV.1 Structures cristallines du composé Heusler Sc_2VGe : (a) Full Heusler inverse (structure de type CuHg_2Ti), (b) Full-Heusler régulier (structure de type AlCu_2Mn).

Ainsi, selon la règle traditionnelle de préférence de site (the site-preference rule (SPR)) [5, 6] la structure de type CuHg_2Ti devrait être plus favorable que la structure de type AlCu_2Mn pour le composé Sc_2VGe car l'atome V est plus électronégatif que l'atome Sc car le Vanadium a plus d'électrons de valence que l'atome de Scandium. Mais, dans cette étude, nous prouvons que le composé étudié ne suit pas la tendance citée pour l'élément $3d$ Sc et peut être considéré comme une exception. Ce résultat est totalement en accord avec celui obtenu par Zongbin Chen et al [7] et par Yilin Han et al [8] sachant qu'ils ont utilisé la méthode des pseudo potentiels implémentée dans le code CASTEP. Cependant, notre résultat est entièrement opposé à celui trouvé par Liu Xing-jun et al [9] qui a justifié la stabilité de l'alliage Sc_2VGe dans la structure de type CuHg_2Ti par la règle citée SPR sans calcul d'optimisation. On rappelle que ce dernier a employé la méthode des pseudo potentiels incorporée dans le code VASP.

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume dans les deux structures de types AlCu_2Mn et CuHg_2Ti de l'alliage Full Heusler Sc_2VGe . Les figures Fig IV.2 et Fig IV.3 montrent les énergies totales pour les deux configurations ferrimagnétique (FM) et non magnétique (NM) en fonction du volume pour l'alliage Sc_2VGe dans les deux structures.

Il est clair que pour l'alliage étudié, la configuration FM est plus stable que celle NM puis qu'elle présente une énergie plus basse dans les deux structures. Ensuite et comme le montre la figure IV-4, on trouve que pour ce système, l'énergie d'équilibre dans la structure du type CuHg_2Ti est supérieure à celle pour le type AlCu_2Mn , ce qui indique que cette dernière structure est énergiquement plus stable.

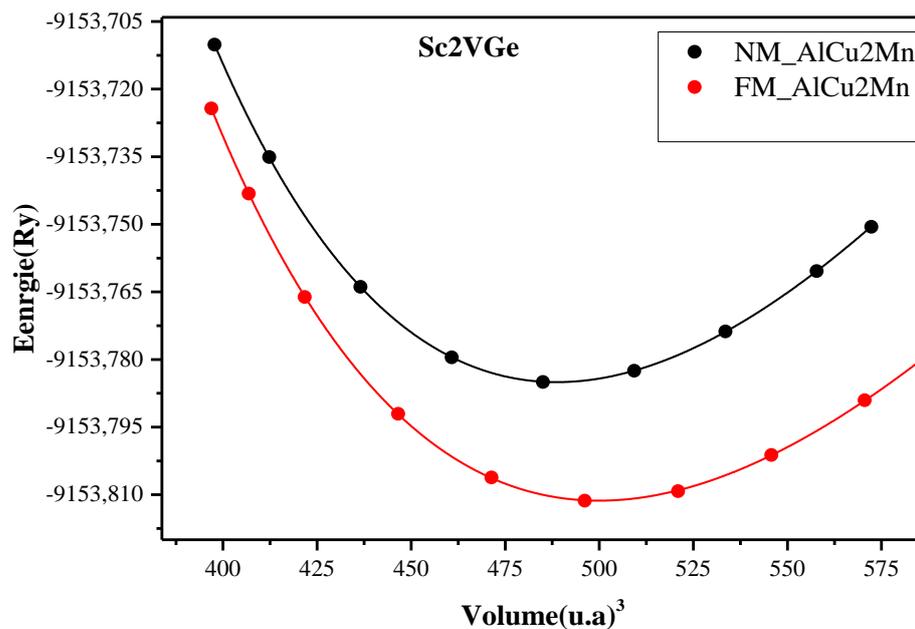


Figure IV.2 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Sc_2VGe dans la structure AlCu_2Mn pour les états non magnétique (NM) et ferrimagnétique (FM).

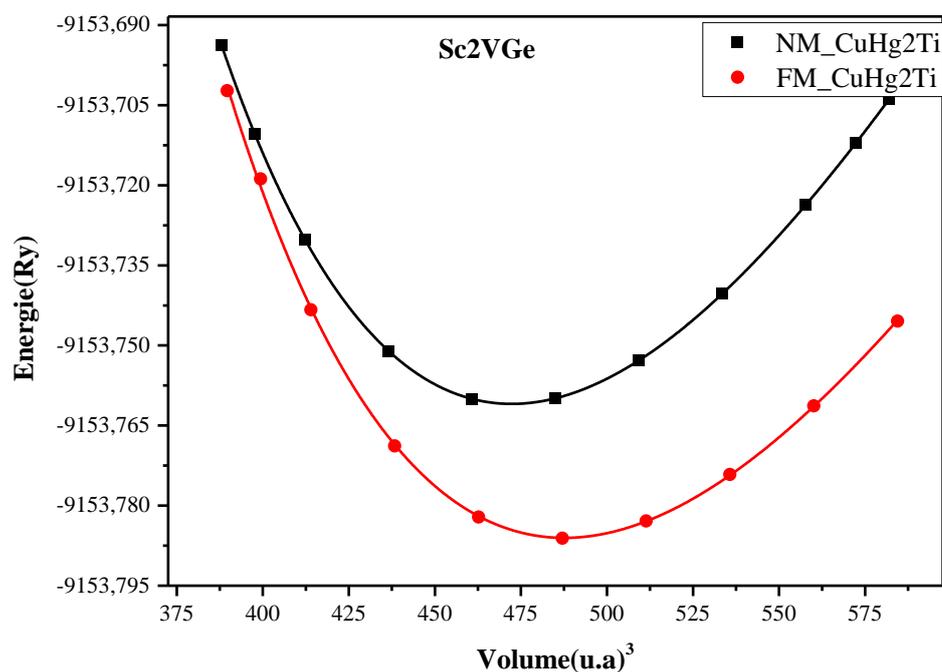


Figure IV-3 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Sc_2VGe dans la structure CuHg_2Ti pour les états non magnétique (NM) et ferrimagnétique (FM).

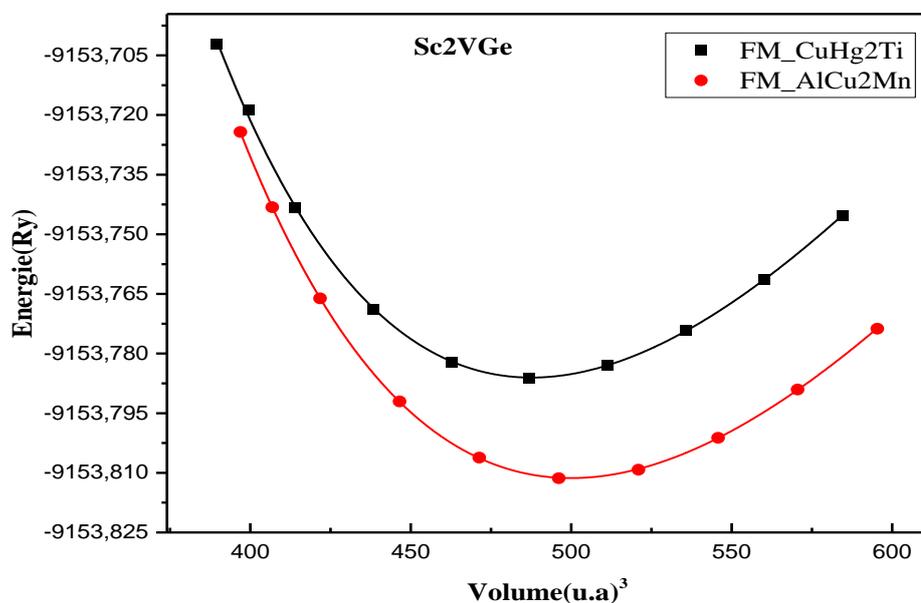


Figure IV.4 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage Sc_2VGe dans les deux structures AlCu_2Mn et CuHg_2Ti pour l'état ferrimagnétique (FM).

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V . Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Birch-Murnaghan [10] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \hat{B}_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{IV.1})$$

avec :

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

Les paramètres structuraux de l'alliage Full Heusler Sc_2VGe pour les deux types de structure AlCu_2Mn et CuHg_2Ti sont regroupés dans le tableau IV-1 avec les résultats théoriques disponibles.

Type de Structure	$a(\text{Å})$	$V_0(\text{u.a})^3$	E_0 (Ry)	ΔE (eV)	B (GPa)	B'	E_{Coh} (eV)
AlCu_2Mn (NM)	6.616	488.712	-9153.7850	0.358	92.529	3.999	-21.111
AlCu_2Mn (FM)	6.667 6.65 ^[7, 8]	499.934	-9153.8113		81.809	4.067	
CuHg_2Ti (NM)	6.542	472.323	-9153.7609	0.3415	94.161	4.101	-20.767 -20.62 ^[7]
CuHg_2Ti (FM)	6.611 6.60 ^[7, 8] 6.59 ^[9]	487.631	-9153.7860		85.627 89.492 ^[9]	4.229	

Tableau IV.1 Les paramètres de maille d'équilibre a , les volumes V_0 , les valeurs d'énergie d'équilibre E_0 , les différences d'énergie ΔE entre les états (NM) et les états (FM), le module de compression B , sa dérivée B' et l'énergie de cohésion E_{Coh} des deux structures AlCu_2Mn et CuHg_2Ti dans les phases FM et NM de l'alliage Sc_2VGe .

On note que les paramètres de maille d'équilibre calculés sont en bon accord avec ceux trouvés par des calculs théoriques précédents [7,8,9] pour les deux types de structure AlCu_2Mn et CuHg_2Ti dans la phase FM de l'alliage Sc_2VGe . 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. Les différences d'énergie ΔE entre les états NM et les états FM augmentent légèrement avec l'augmentation du volume de la maille.

On a aussi rapporté dans le tableau IV-1 l'énergie cohésive E_{coh} qui est définie comme l'énergie totale de l'alliage à l'équilibre moins la somme des énergies totales des constituants atomiques purs de ce composé. L'énergie cohésive reflète la force qui lie les atomes entre eux à l'état solide. Elle est calculée à partir de la relation suivante:

$$E_{coh} = E_{tot}^{Sc_2VGe} - [2E_{tot}^{Sc} + E_{tot}^V + E_{tot}^{Ge}] \quad (IV. 2)$$

où $E_{tot}^{Sc_2VGe}$ se réfère à l'énergie totale de l'alliage. E_{tot}^{Sc} , E_{tot}^V et E_{tot}^{Ge} sont les énergies totales des constituants élémentaires purs.

Nous pouvons constater aussi que les valeurs de l'énergie de cohésions ont négatives pour le composé étudié, ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de cet alliage dans les deux types de structure dans la phase FM. On remarque que l'énergie de cohésion dans la structure CuHg₂Ti est inférieure, en valeur absolue, à celle de la structure AlCu₂Mn puisque cette dernière est l'état fondamental de l'alliage Sc₂VGe où il est énergétiquement plus stable.

IV.4 Propriétés électroniques

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

IV.4.1 Structures de bandes

La structure de bandes est une représentation dans l'espace réciproque soumis à la relation de dispersion, qui nous aide à mieux comprendre le phénomène de la demi-métallicité dans un alliage.

Nous avons calculé les structures de bandes polarisées en spin du composé Sc₂VGe pour les deux types de structure AlCu₂Mn et CuHg₂Ti, aux constantes de réseau d'équilibre le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (ZB). Nous présentons dans la figure IV.5 (a, b) et figure IV.5 (c, d) ces structures de bandes polarisées en spin. Selon la figure IV.5(a, b), le composé Sc₂VGe est un métal magnétique ordinaire dans la structure de type AlCu₂Mn en raison de l'intersection entre les bandes de valence et de conduction et de la différence importante entre les bandes des deux chaînes de spins au niveau de Fermi E_F .

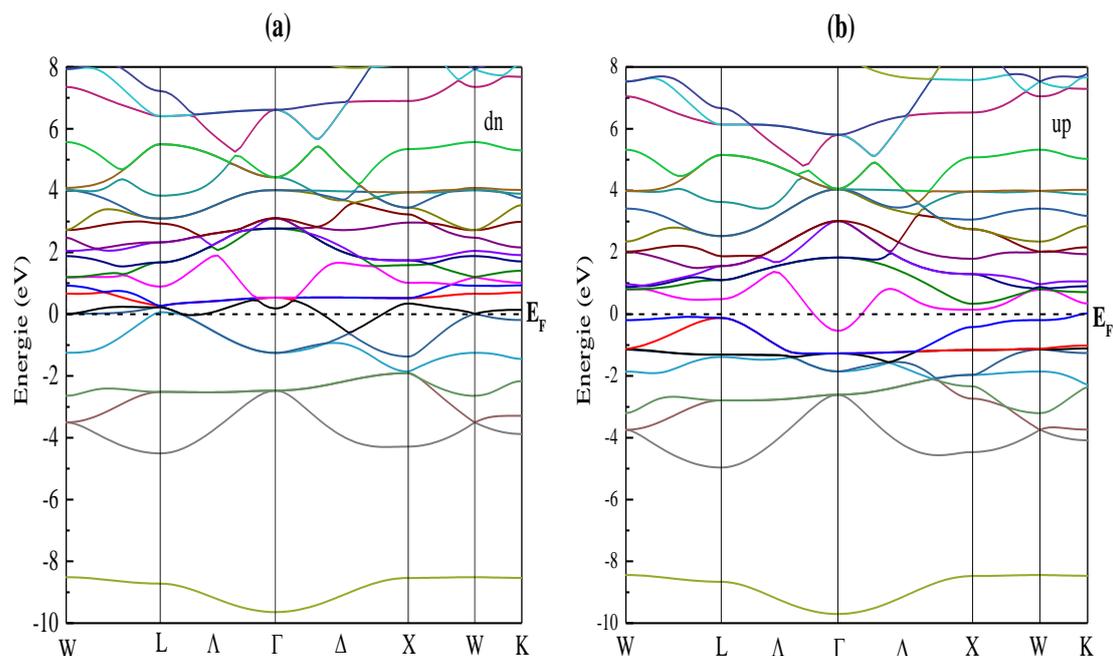


Figure IV.5(a,b) Structures de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage Sc_2VGe dans la structure de type AlCu_2Mn : (a) la chaîne de spins minoritaires, (b) la chaîne de spins majoritaires.

Comme le montre également la figure IV.5(c) et pour la structure de type CuHg_2Ti , la bande de spins minoritaires est métallique et présente des intersections au niveau de E_F tandis que dans la bande de spins majoritaires (Fig. IV.5(d)), l'alliage possède un gap direct G_{Maj} à E_F au point Γ d'une valeur de 0.422 eV indiquant un caractère semiconducteur.

Ce gap conduit à une polarisation de spin de 100% à E_F confirmant le caractère demi-métallique à l'état d'équilibre. Ainsi, Sc_2VGe est un vrai demi-métal ferrimagnétique (DMFi) à l'équilibre.

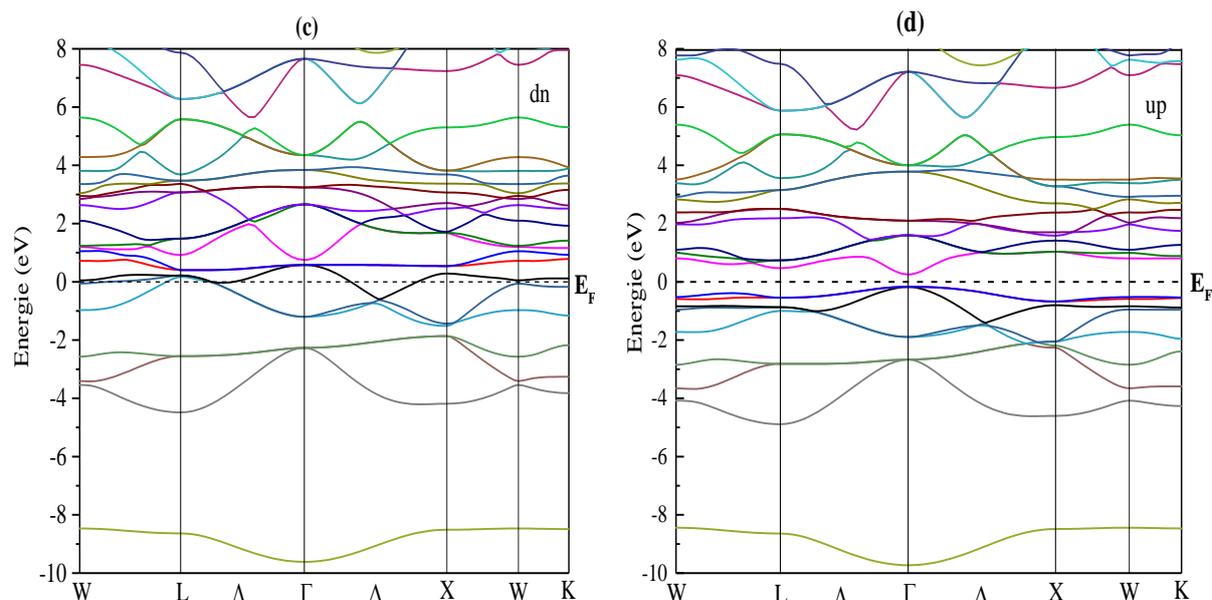


Figure IV.5(c ,d) Structures de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage Sc_2VGe dans la structure de type CuHg_2Ti : (c) la chaîne de spins minoritaires, (d) la chaîne de spins majoritaires.

La valeur du gap demi-métallique G_{HM} , qui correspond à l'énergie minimale requise pour faire basculer un électron de spin up du maximum de la bande de valence au niveau de Fermi avec un spin down, est de 0,173 eV. Les valeurs des gaps G_{Maj} et G_{HM} sont rapportées dans le tableau IV.2.

Composé	Energie du gap G_{Maj} (eV)		Energie du gap G_{HM} (eV)	
	Notre calcul	Autres calculs	Notre calcul	Autres calculs
Sc_2VGe	0,422	0.50 ^[7] 0.354 ^[9]	0,173	0.20 ^[7] 0.070 ^[9]

Tableau IV.2 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 Sc_2VGe dans la structure de type CuHg_2Ti . Ces valeurs sont comparables à celles de la référence [7] et légèrement supérieures à celles de la référence [9].

Dans la chaîne de spins majoritaires, on remarque d'après la figure IV.5(d) que la région d'énergie située entre -5 eV et -2 eV est principalement formée par les trois bandes d'énergie de électrons p de l'atome de Ge. La bande s de cet atome est très basse en énergie et bien séparée des autres bandes. Elle est située environ de -8.5 eV.

Les bandes d'énergie autour du niveau de Fermi, comprises entre -2 eV et 3 eV, sont principalement attribuées aux fortes hybridations entre les orbitales Sc (1) -3d, Sc (2) -3d et V-3d car la contribution des états Ge-p est plus faible. Ces hybridations entre les états *d* des métaux de transition créent les états liants et anti-liants comme expliqué récemment par Skaftouros et al. [11] dans les alliages Heusler inverses.

Dans les bandes de spins minoritaires (voir figure IV.5(c)), les états liants se déplacent vers le niveau de Fermi et le traversent.

IV.4.2 Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes.

Pour illustrer la nature des structures électroniques et comprendre l'origine du magnétisme, nous avons également regroupé les densités d'états électroniques totales et partielles polarisées en spin de l'alliage Sc₂VGe. La figure IV.6 indique ces DOS calculées à l'équilibre. D'après cette figure, on constate que le composé Sc₂VGe présente un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins majoritaires. Tandis qu'un caractère métallique est observé par la présence d'un pic relativement large dans les états de spins minoritaires au niveau de Fermi. Par conséquent, le caractère demi-métallique du composé Sc₂VGe est confirmé.

D'après la figure IV.6, il est clair que les électrons minoritaires (spin-down) ont un caractère métallique, tandis que l'apparition d'un gap au niveau de Fermi de largeur 0,422 eV dans le cas des spins majoritaires, confirme la propriété de demi-métallicité. La contribution des états électroniques diffère d'un atome à un autre

En effet, on note que la région d'énergie entre -5 eV et -2eV est relativement due aux bandes *p* des atomes Ge. La bande *s* est très basse en énergie environ -8.5 eV et elle est également bien séparée des autres bandes. On peut également remarquer que la DOS dans la région de -2 eV à 0 eV vient des contributions de l'atome de V. La contribution de l'orbitale *d* de l'atome V est dominante dans cette région avec une faible contribution des orbitales *d* des atomes Sc1 et Sc2. De plus, les atomes Sc1 et Sc2 contribuent également aux états d'énergie situés notamment au-dessus du niveau de Fermi de 0 eV à 3 eV avec une contribution des orbitales *d*

de l'atome V. Pour la région des hautes énergies de la bande de conduction, les orbitales d des atomes Sc1 et Sc2 contribuent fortement pour la chaîne des spins majoritaires.

Ainsi, les états liants occupés existent principalement au niveau du métal de transition V de valence supérieure, tandis que les états anti-liants inoccupés existent notamment au niveau des atomes Sc de valence inférieure.

On peut également noter à partir des DOS partielles (Fig. IV.6) qu'il existe une différence importante entre les états de spins majoritaire et minoritaire de l'atome V autour du niveau de Fermi, ce qui signifie que le magnétisme, dans ce composé, provient principalement de ce décalage des états V- d .

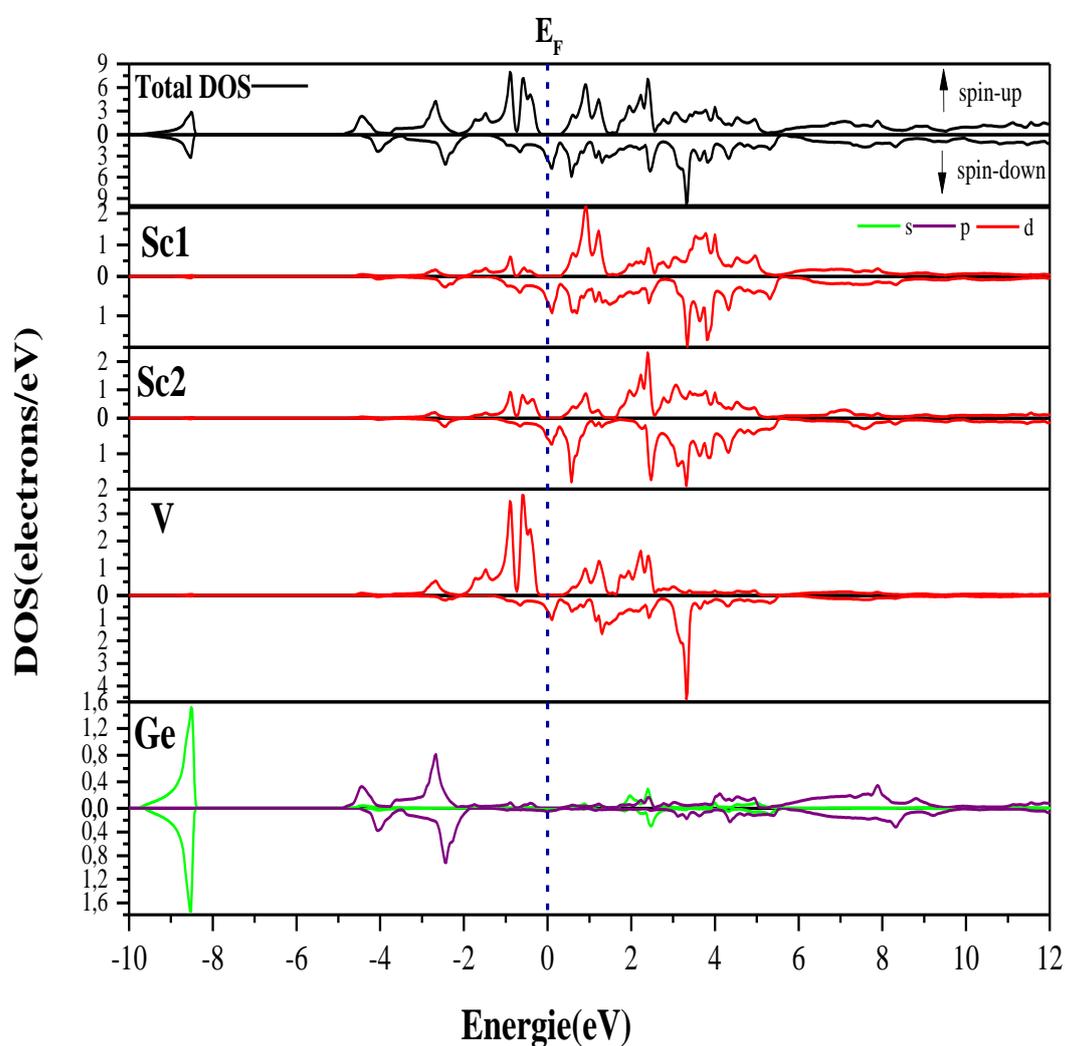


Figure IV.6 Densités d'états totale et partielles des atomes Sc (1), Sc (2), V et Ge de l'alliage Sc_2VGe dans la structure de type $CuHg_2Ti$ à l'équilibre

IV-5 Propriétés magnétiques

IV-5-1 La règle de Slater-Pauling généralisée

Les alliages Heusler inverses demi-métalliques à base de l'atome Sc suivent la règle $M_{tot} = (18 - Z_{tot}) \mu_B$ comme les alliages Half-Heusler, mais l'origine est complètement différente. Une analyse attentive des moments de spin de chaque atome, la densité d'états et la structure de bande peuvent donner plus d'informations sur l'origine de cette règle. En effet, les atomes Sc1 et V sont situés sur des sites de même symétrie, ainsi, leurs orbitales d s'hybrident de la même façon que la structure de type AlCu₂Mn pour les full-Heusler.

D'après l'étude de Skaftorous et al. [11], les orbitales d de l'atome Sc1 s'hybrident avec l'orbitale d de l'atome V pour créer cinq bandes liantes et cinq bandes non liantes. Ensuite, les cinq bandes de Sc1-V liantes à leur tour s'hybrident avec Sc2 pour créer à nouveau des bandes liantes et antiliantes. La différence avec la structure de type AlCu₂Mn Full-Heusler est que les atomes Sc1 et V ont une grande séparation énergétique de leurs orbitales d , et par conséquent les cinq bandes non liantes d de Sc1-V, les états t_{1u} et les états e_u sont très élevés en énergie et ils sont vides, alors que dans la structure AlCu₂Mn Full Heusler, les états t_{1u} triplement dégénérés ont été occupés. Une illustration schématique de ce type d'hybridation $d-d$ est représentée sur la figure IV.7. Donc, pour les alliages Heusler inverses à base de Sc, il y a 9 états occupés au lieu de 12 dans la direction de spin up et le comportement de Slater-Pauling approprié est $M_{tot} = (18 - Z_{tot}) \mu_B$. Par conséquent, le gap énergétique est attribué à la différence $t_{1u} - t_{2g}$ où t_{1u} et t_{2g} sont les orbitales antiliantes de l'hybridation Sc1-V comme illustré sur la figure IV.7.

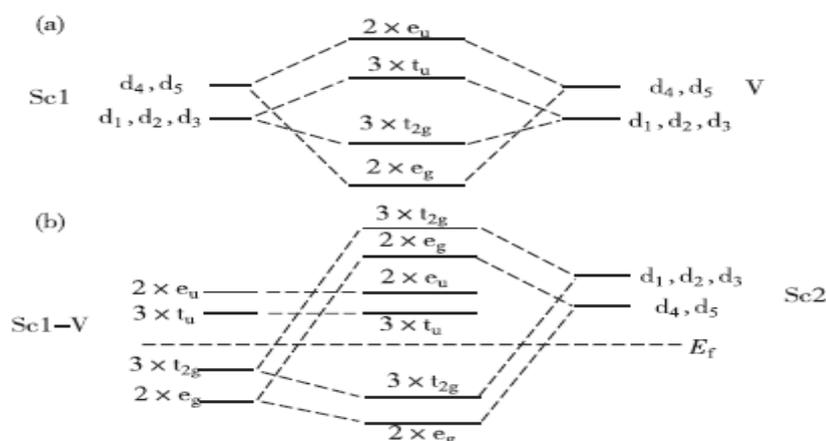


Figure IV.7 Représentation schématique des hybridations possibles entre les orbitales d du composé Heusler inverse Sc₂VGe.

IV-5-2 Moments magnétiques

Le tableau IV-3 présente le moment magnétique total M_{tot} , les moments magnétiques atomiques et le moment interstitiel de l'alliage Heusler Sc_2VGe dans les structures de type CuHg_2Ti et de type AlCu_2Mn calculés aux paramètres de maille d'équilibre. Comme on peut le voir dans ce tableau, le composé Sc_2VGe dans la structure AlCu_2Mn possède un comportement ferrimagnétique conventionnel car son M_{tot} n'est pas entier et les moments magnétiques de spin de cet alliage ont des alignements antiparallèles. Alors que dans la structure de type CuHg_2Ti , on constate que le M_{tot} du composé Sc_2VGe est exactement égal à $3.000 \mu_B$ à l'équilibre, ce qui révèle le caractère DM de cet alliage. Notre discussion porte sur le comportement des moments magnétiques de spin dans la structure de type CuHg_2Ti de l'alliage Heusler Sc_2VGe .

Composé Sc_2VGe	$M_{\text{total}}(\mu_B)$	$M_{\text{Sc}(1)}(\mu_B)$	$M_{\text{Sc}(2)}(\mu_B)$	$M_{\text{V}}(\mu_B)$	$M_{\text{Ge}}(\mu_B)$	$M_{\text{inter}}(\mu_B)$
La structure AlCu_2Mn	2.95749	0.07305	0.07305	2.11580	-0.05909	0.75467
	2.93 ^[7]	-0.01 ^[7]	-0.01 ^[7]	3.22 ^[7]	-0.27 ^[7]	
La structure CuHg_2Ti	3.00007	-0.06896	0.33582	1.98008	-0.05638	0.80951
	3.00 ^[7]	-0.28 ^[7]	0.53 ^[7]	3.07 ^[7]	-0.32 ^[7]	
	3.000 ^[9]	-0.037 ^[9]	0.571 ^[9]	2.301 ^[9]	-0.056 ^[9]	0.222 ^[9]

Tableau IV .3 Les valeurs du moment magnétique total, des moments magnétiques partiels et interstitiels du composé Sc_2VGe pour les deux types de structure AlCu_2Mn et CuHg_2Ti calculées aux paramètres de maille d'équilibre.

D'après le tableau IV.3, on peut facilement observer que la plus grande contribution du moment magnétique total provient de l'atome V. Cela est dû au décalage important entre les états de spins majoritaire et minoritaire de cet atome. Nous avons également remarqué que, dans la structure de type CuHg_2Ti , les moments magnétiques partiels des atomes Sc(1) et Ge sont alignés antiparallèlement au moment de l'atome V. En conséquence, les atomes dans cet alliage sont en arrangement ferrimagnétique. Nous pouvons noter que l'atome Sc(2) a un grand moment magnétique comparé à celui de Sc(1) en raison de l'environnement et l'arrangement atomiques différents. Comme le montre également le tableau IV.3, l'atome Ge porte un moment magnétique négligeable, ce qui ne contribue pas beaucoup au moment total. Une quantité relativement considérable de moment magnétique se trouve encore dans la région interstitielle.

Pour l'alliage Heusler Sc_2VGe , le moment magnétique total calculé, par maille élémentaire, est une valeur entière de $3.000\mu_B$, ce qui est conforme à la règle de Slater-Pauling de 18. Dans cette règle, la relation appropriée entre le moment magnétique total M_{tot} par unité de formule et le nombre total Z_{tot} d'électrons de valence dans la maille élémentaire est donnée par:

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

Pour Sc_2VGe , $Z_{\text{tot}} = 15$, 6 des deux atomes Sc (Sc: $3d^1 4s^2$), 5 de l'atome V (V: $3d^3 s^2$) et 4 de l'atome Ge (Ge: $4s^2 4p^2$). Le moment magnétique est exactement $3\mu_B$ par maille élémentaire ce qui est en parfait accord avec nos résultats *ab-initio*. D'autre part, les bandes majoritaires comprennent 9 électrons par maille élémentaire, donc les bandes minoritaires contiennent 6 électrons pour notre alliage, ce qui donne un moment magnétique de $3\mu_B$ par unité de formule.

IV-6 Effet du paramètre de maille sur la demi-métallicité

Il est bien connu qu'expérimentalement la constante de réseau peut subir des variations considérables en raison des contraintes ce qui conduit à une déviation de sa valeur d'équilibre. Par ailleurs, dans les applications des dispositifs de spintronique, la constante de réseau est largement influencée par les paramètres de mailles des substrats. Ce petit changement dans le paramètre de maille peut changer l'emplacement du gap par rapport au niveau de Fermi E_F , ce qui affecte évidemment le caractère demi-métallique [12].

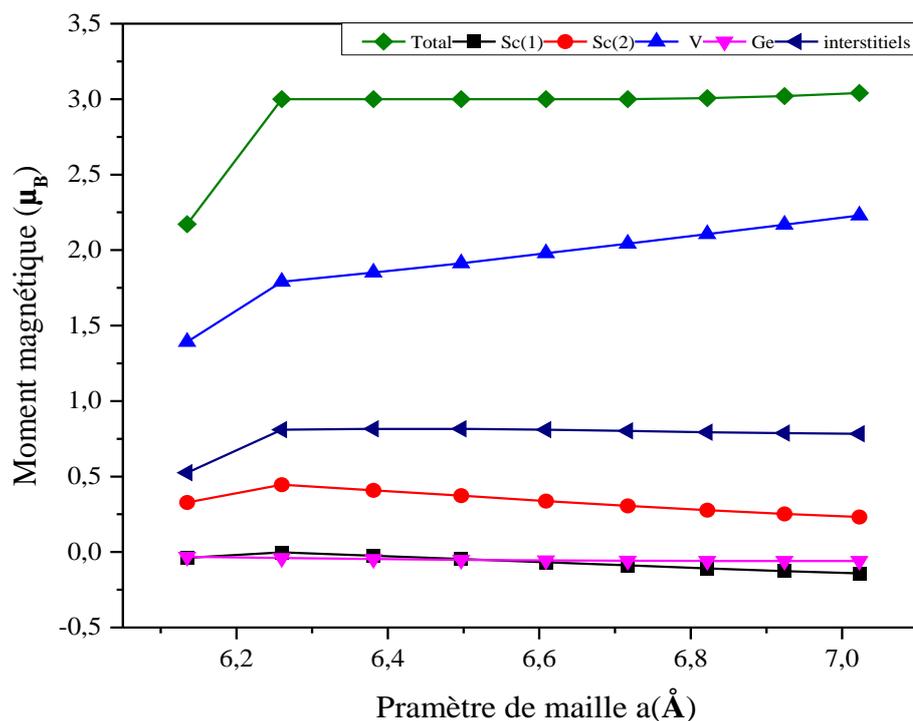


Figure IV.8 Les variations des moments magnétiques total et partiels des atomes Sc(1), Sc(2), V et Ge du composé Sc₂VGe en fonction du paramètre de maille dans la structure de type CuHg₂Ti.

La figure IV.8 présente les variations des moments magnétiques total et partiels des atomes Sc(1), Sc(2), V et Ge dans la structure inverse de type CuHg₂Ti en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler demi-métallique Sc₂VGe.

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. Comme on le voit également sur cette figure, le M_{tot} n'est pas considérablement affecté par un changement modéré de la constante de réseau. Pour plus d'élargissement des mailles, M_{tot} augmente et ne devient pas un entier, ce qui entraîne une perte de la demi-métallicité.

Selon la figure IV.8, la demi-métallicité se situe dans l'intervalle de 6,26 Å à 7,00 Å, ce qui signifie que l'énergie de Fermi se trouve dans le gap d'énergie à partir de la densité d'états majoritaires, que ce soit pour une contraction ou pour un élargissement relativement large de la maille élémentaire. En effet, le composé Sc₂VGe peut conserver sa demi-métallicité lorsque les paramètres de mailles ont changés de - 5,30% à 5,90% par rapport au paramètre de maille d'équilibre. On note que cet intervalle de demi-métallicité est plus large que les intervalles trouvés par des calculs théoriques précédents [6,16 Å–6,69Å][7] et [6,44 Å– 6,71Å][9].

Par ailleurs, nous pouvons observer que les moments magnétiques partiels sont fortement sensibles à la contraction ou à la dilatation du réseau. Le moment partiel de l'atome V augmente avec l'élargissement de la constante de réseau tandis que les moments magnétiques des atomes Sc(1) (avec signe négatif) et Sc(2) et le moment interstitiel diminuent avec l'augmentation de la constante de réseau jusqu'à l'obtention d'un M_{tot} fixe dans la maille élémentaire. Simultanément, le moment magnétique de l'atome Ge a une légère variation avec l'expansion de la constante de réseau. Le changement des moments de spin V, Sc(1), Sc(2) et le moment interstitiel se compense afin d'obtenir le moment magnétique total de spin entier. Cette augmentation des moments de spin partiels est due à l'amélioration du caractère de type atomique résultant de la diminution de l'hybridation entre les atomes voisins lorsque la constante de réseau augmente. Ceci peut être expliqué que lorsque nous élargissons le réseau, nous diminuons l'hybridation entre atomes voisins et nous augmentons leur type de caractère atomique ce qui va augmenter leurs moments magnétiques.

Références bibliographiques

- [1]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864; W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [2]. Perdew, J. P. Burke, and K. M. Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". Physical Review Letters, 77(18): 3865, 1996.
- [3]. 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. Universitat Vienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [4]. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [5]. Galanakis, I.; Dederichs, P.H.; Papanikolaou, N. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. Phys. Rev. B 2002, 66, 174429.
- [6]. Luo, H.; Xin, Y.; Liu, B.; Men, F.; Li, H.; Liu, E.; Wu, G. Competition of L_{21} and XA structural ordering in Heusler alloys X_2CuAl ($X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$). J. Alloy. Compd. 2016, 665, 180–185.
- [7]. Zongbin Chen, Heju Xu, Yongchun Gao, Xiaotian Wang and Tie Yang, Crystals 2019, 9, 445; doi:10.3390/cryst9090445
- [8]. Yilin Han, Zongbin Chen, Minquan Kuang, Zhuhong Liu, Xiangjian Wang, Xiaotian Wang "171 Scandium-based full Heusler compounds: A comprehensive study of competition between XA and L_{21} atomic ordering" Results in physics 12 (2019) 435-446
- [9]. Liu Xing-jun, Wang Zheng-wei, Xu Wei-wei, Han Jia-jia, Wang Cui-ping, Journal of Xiamen University (Natural Science) Vol.53 No.5, 750-758 (2014); doi:10.6043/j.issn.0438-0479.2014.05.021
- [10]. F. Birch, Phys. Rev. 71, (1947) 809-824.
- [11]. S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, "Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds". Physical Review B, 87024420, 2013.
- [12]. T. Block, M. J. Carey, B. A. Gurney, and O. Jepsen. "Band-structure calculations of the half-metallic ferromagnetism and structural stability of full- and half-Heusler phases". Physical Review B, 70(20) 205114, 2004.

conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, les calculs sont effectués 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 pour étudier les propriétés structurales telles que la constante du réseau, le module de compressibilité et la stabilité des structures par le calcul de l'énergie totale d'équilibre dans les deux cas magnétique et non magnétique, ainsi que les propriétés électroniques telles que la structure des bandes, la densité d'états et les gaps énergétique et demi-métallique correspondants et en fin les propriétés magnétiques principalement le comportement magnétique par le calcul des moments magnétiques total et partiels de l'alliage Heusler Sc_2VGe dans les deux types de structure AlCu_2Mn et CuHg_2Ti .

Les principaux résultats sont résumés comme suit:

- Nous avons constaté que la structure de type AlCu_2Mn dans l'état magnétique est plus stable sur le plan énergétique, mais que l'alliage a un caractère ferrimagnétique conventionnel dans cette structure. D'autre part, il est prédit que le composé montre le comportement demi-métallique dans la structure de type CuHg_2Ti . Pour ces raisons, nos calculs sont concentrés et liés à cette dernière structure, dite aussi structure inverse de Heusler, prise au paramètre de maille d'équilibre de 6,611 Å.
- La valeur négative de l'énergie de cohésion pour l'alliage étudié Sc_2VGe prouve la stabilité physique dans la structure de type CuHg_2Ti et donne la possibilité de synthétiser expérimentalement ce composé.
- Le composé Sc_2VGe est prédit comme étant un vrai demi-métal ferrimagnétique avec un gap d'énergie direct au point Γ d'une valeur de 0.422eV dans la chaîne de spins majoritaires alors que la bande minoritaire est métallique ce qui conduit à une polarisation de spin complète de 100% au niveau de Fermi de cet alliage.
- On note que notre valeur $G_{\text{HM}} = 0,173$ eV est légèrement supérieure sachant qu'une valeur considérable du gap demi-métallique G_{HM} est favorable pour les applications technologiques.
- Les bandes d'énergie autour du niveau de Fermis ont principalement attribuées aux fortes hybridations entre les orbitales $\text{Sc}(1) -3d$, $\text{Sc}(2) -3d$ et $\text{V}-3d$ car la contribution des états $\text{Ge}-p$ est plus faible. Ces hybridations entre les états d des métaux de transition créent les états liants et anti-liants comme expliqué récemment par Skaftouros et al. dans les alliages Heusler inverses. Ceci nous permet également de comprendre le mécanisme de base pour

Conclusion générale

la formation du gap d'énergie dans la chaîne des spins majoritaires dont les hybridations des états d entre le couplage Sc(1)-V et les orbitales Sc(2) d sont responsables de l'apparition du gap au niveau de Fermi E_F qui sera attribué à la différence $t_{1u} - t_{2g}$.

- Le présent calcul nous montre aussi que les états liants occupés existent principalement au niveau du métal de transition V de valence supérieure, tandis que les états anti-liants inoccupés existent notamment au niveau des atomes Sc de valence inférieure.
- Le moment magnétique total calculé est $3.000\mu_B$, par unité de formule, ce qui est en accord parfait avec la règle de Slater-Pauling $M_{tot} = (18 - Z_{tot})\mu_B$. Nos résultats montrent que la contribution principale au moment magnétique total provient des atomes V et Sc(2). Les moments partiels des atomes Sc(1) et Ge, alignés antiparallèlement aux moments des atomes V et Sc(2), confirment que les atomes dans cet alliage sont en arrangement ferrimagnétique.
- La demi-métallicité du composé Sc_2VGe est préservée sur un large intervalle de paramètres de maille de $6,26 \text{ \AA}$ à $7,00 \text{ \AA}$. On note que cet intervalle est plus large que les intervalles trouvés par des calculs théoriques précédents ce qui présente un avantage pour les applications technologiques.

Finalement, ce travail ouvre des perspectives en sciences des matériaux pour l'intégration de ce composé demi-métallique puisqu'il est possible de l'utiliser comme un candidat prometteur pour des futures applications dans le domaine de spintronique.