

**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 Matériaux**

Par

**CHEGOUFI WAFAA**

Sur le thème

**Investigation théorique des propriétés structurales,  
électroniques et magnétiques de l'alliage Full-Heusler  
RbMgO<sub>2</sub>**

Soutenu le : 08/07/2021 devant le jury composé de :

<b>Mr. Kouidri Smain</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Président</b>
<b>Mr. Abada Ahmed</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Mr. Zemouli Mostefa</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Examineur</b>
<b>Melle. Saadaoui Fatiha</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Examinatrice</b>

**Année Universitaire 2020 - 2021**

# *Dédicaces*

Enfin, mon rêve de remise des diplômes est devenu réalité Je dédie cette remise de diplôme a ma chère mère et a mon cher père, que Dieu ait pitié d'eux et les remercie de rester avec moi et de se sacrifier a toutes les étapes de ma vie .et Je le dédie aussi :

- A mon cher mari qui m'a encouragé a étudier.
- A ma chère fille, Alaa, que Dieu la protège.
- A ma très chère grand –mère et mère, que Dieu la protège.
- A mon unique et cher frère Nadir.
- A tous mes enseignants du primaire à l'université.
- A toutes mes amies, mes collègues et à tous ceux qui m'aiment.

# Remerciements :

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

*De même volonté, J'adresse mes remerciements à Monsieur **Kouidri Smain** 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 Melle **Saadaoui Fatiha**, maitre de conférences B à l'université de Saida, et Monsieur **Zemouli Mostefa**, maitre de conférences A à l'université de Saida, qui fait part du jury et d'avoir passé leur temps précieux à examiner mon travail.*

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

# Sommaire

Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I : L'intérêt des demi-métaux.....</b>	<b>03</b>
I.1 Introduction.....	04
I.2 Magnétorésistance.....	05
I.3 Electronique de spin.....	06
I.4 Demi-métallicité des alliages Heusler.....	08
I.5 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin.....	09
Références.....	11
<b>Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité.....</b>	<b>13</b>
II.1 Introduction .....	14
II.2. Approche ab-initio.....	14
II.2.1. Equation de Schrödinger d'un cristal.....	14
II.2.2Approximation de Born-Oppenheimer.....	15
II.2.3Approximation Hartree (des électrons libres).....	16
II.2.4Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	18
II.2.4.1Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	18
II.2.4.2Les équations de Kohn-Sham.....	17
II.2.4.3.Traitement de terme d'échange et corrélation.....	22

II.2.4.3a. Approximation de la densité locale (LDA).....	22
II.2.4.3b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	24
II.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	25
Références .....	27

## Chapitre III : Ondes planes augmentées linéarisées.....29

III.1 Introduction.....	30
III.2 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	30
III.2-1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	31
III.2-2 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW).....	33
III.3 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	34
III.4 Développement en orbitales locales .....	34
III.4.1. Méthode LAPW+LO.....	34
III.4.2. Méthode APW+LO .....	35
III.5 Le concept de la méthode FP-LAPW.....	36
III.6 .Le code Wien2k.....	36
III.6.1 . Wien2k .....	38
III.7. Conclusion .....	39
Références.....	40

## Chapitre IV : Résultats et discussions.....35

IV.1. Introduction .....	36
--------------------------	----

IV.2. Les détails de calcul .....	37
IV.3. Propriétés structurales .....	38
IV.4. Propriétés électroniques.....	39
IV.4.1. Structures de bandes.....	40
IV.4.2. Origine du gap .....	41
IV.4.3. Densité d'états électroniques.....	42
IV.5. Propriétés magnétiques.....	43
IV.6. Effet de distorsion.....	44
<b>Références</b>	
<b>Conclusion Général.....</b>	<b>45</b>

# *Table des figures*

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

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

**Figure I-3** diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %.

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

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

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

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

**Figure III-2** L'organigramme du programme de wien2k.

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

**Figure IV-2** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage  $RbMgO_2$  dans la structure  $AlCu_2Mn(225)$  pour les états non magnétique (NM) et ferrimagnétique (FM).

**Figure IV-3** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage  $\text{RbMgO}_2$  dans la structure  $\text{CuHg}_2\text{Ti}(216)$  pour les états non magnétique (NM) et ferrimagnétique (FM).

**Figure IV-4** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage  $\text{RbMgO}_2$  dans les deux structures  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  et  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  pour l'état ferrimagnétique (FM) .

**Figure IV-5-a** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage  $\text{RbMgO}_2$  pour des spins majoritaires dans la structure de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ .

**Figure IV-6-b** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage  $\text{RbMgO}_2$  spins minoritaires dans la structure de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ .

**Figure IV-7** Densités des états totale et partielles des atomes O, Mg et Rb de l'alliage  $\text{RbMgO}_2$  dans la structure de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  à l'équilibre.

**Figure IV-8** Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes O, Rb et Mg en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler  $\text{RbMgO}_2$  dans la structure de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  .

# *Liste des tableaux*

**Tableau IV-1** Rayons muffin-tin RMT des éléments constituant le composé RbMgO<sub>2</sub>.

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

**Tableau IV-3** Les valeurs des gaps  $G_{Min}$ (eV) et  $G_{HM}$ (eV) calculées au paramètre d'équilibre pour la bande des spins minoritaires de l'alliage RbMgO<sub>2</sub> dans la structure de type AlCu<sub>2</sub>Mn .

**Tableau IV-4** Les valeurs du moment magnétique total, des moments magnétiques partiels et interstitiel du composé RbMgO<sub>2</sub> pour la structure AlCu<sub>2</sub>Mn calculée au paramètre de maille d'équilibre. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ).

**Tableau VI-5** Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes O Mg et Rb calculés pour le composé RbMgO<sub>2</sub> dans la structure de type AlCuMn en fonction du paramètre de maille.

# Liste des abréviations

Abréviations fréquemment utilisées :

APW : Augmented Plane Waves.

APW+lo : Augmented Plane Waves + local orbitals.

DFT : Density Functional Theory.

DMF : Demi-Métal Ferromagnétique.

DOS: Density Of States.

EF: Fermi level. FM: Ferromagnetic.

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

FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

GGA : Generalized Gradient Approximation.

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

GMR : Giant Magneto Résistance.

HF : Hartree-Fock.

HK : Hohenberg–Kohn.

HMF : Half-Metal Ferromagnetic.

KS : Kohn–Sham.

LAPW : Linearized Augmented Plane Waves.

LDA : Local Density Approximation.

LSDA : Local Spin polarized Density Approximation.

SCF: Self-Consistent Field.

TMR : Tunnel Magneto Resistance.

XC : Exchange-Correlation potentiel.

# Introduction Générale

## **I. Introduction générale :**

L'électronique classique qui a envahi notre quotidien est basée sur le contrôle des courants de charges. Ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers une nouvelle discipline appelée l'électronique du spin ou spintronique où en plus de la charge des électrons, leur spin est aussi pris en considération pour agir sur la mobilité des électrons et ouvrir un champ d'application sur la miniaturisation des systèmes de stockage et la détection de l'information.

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

Les alliages Heusler ont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler qui, en 1903, a rapporté que le  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants ne le sont pas. Depuis la prédiction de la demi-métallicité par de Groot et al. en 1983, de l'alliage  $\text{NiMnSb}$ , l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux. Plusieurs alliages Heusler ont été ensuite prédits par des calculs *ab-initio* tels que les alliages qui contiennent le Cobalt (Co) et qui sont des candidats prometteurs pour les applications de spintronique en raison de leur haute température de Curie.

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

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Full-Heusler  $\text{RbMgO}_2$  en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où le traitement du potentiel d'échange et corrélation est fait par l'approximation GGA avec la méthode de FP-LAPW incorporée dans le code Wien2K.

Ce mémoire est structuré comme suit :

- Le premier chapitre présente l'intérêt des demi-métaux.
  
- Le deuxième chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).
  
- Le troisième chapitre présente la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave) dans le code Wien2k

- Enfin le quatrième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec un travail théorique disponible en littérature.

Cette partie est destinée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé  $\text{RbMgO}_2$ .

# Chapitre I

## I. L'intérêt des demi-métaux :

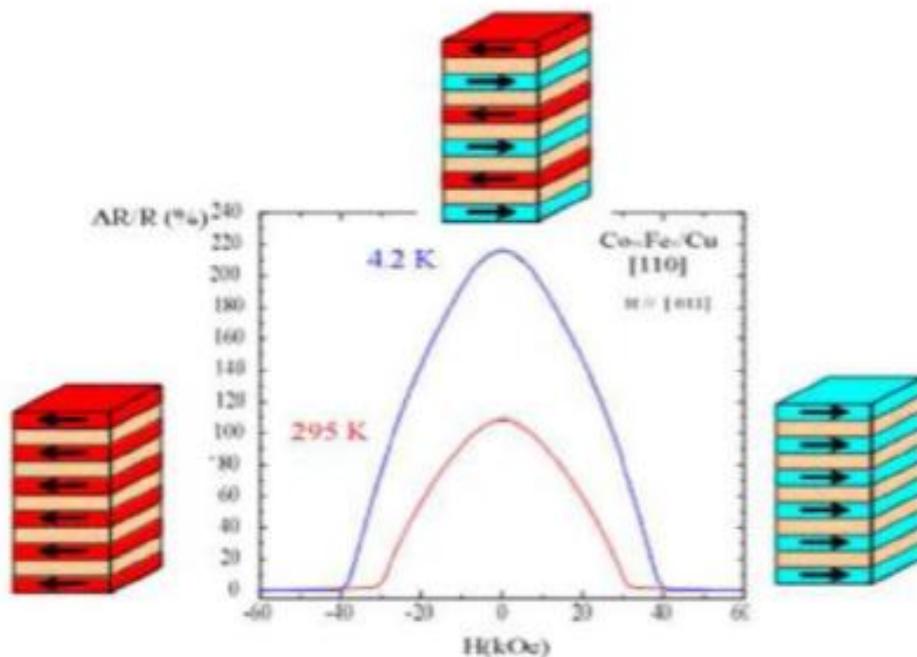
### I.1. Introduction :

L'électronique de spin profite du spin de l'électron pour transporter l'information. Les jonctions magnétiques tunnels sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération de composants spintroniques car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel (TMR) à température ambiante. Récemment, des taux de TMR excédant les 500% ont été obtenus en utilisant des barrières tunnels. D'autre part, ces dernières années le retournement de l'aimantation par courant polarisé en spin, en utilisant le couple de transfert de spin, a été mis en évidence. Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle à la constante d'amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi (**Figure I.2.b**) présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs. Théoriquement, certains types de matériaux, tels que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [1,2]  $\text{CrO}_2$ [3], les pérovskites à valence mixte [4] et les alliages Heusler[5, 6], ont été prédits comme étant des demi-métaux. En outre, cette propriété demi-métallique a été démontrée expérimentalement à basse température. Toutefois, les oxydes demi-métaux ont une faible température de Curie et donc la polarisation en spin doit être dérisoire à température ambiante. Les alliages Heusler, par contre, sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques, parce qu'un certain nombre d'entre eux ont généralement des températures de Curie très élevées [7] et offrent donc une possibilité de posséder le caractère demi-métallique même à température ambiante. De plus, ils jouissent d'une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie et leurs champs coercitifs sont très faibles.

## I. 2. Magnétorésistance

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

La magnétorésistance géante est l'outil adéquat pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale a été développée dans les années 90. Elle concerne les têtes de lecture pour disques durs où un petit élément magnéto résistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/ écriture pour disques durs est constituée de têtes magnéto résistives de type vannes de spin.



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

Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR a été observé dans des jonctions tunnel métal / isolant/ métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques, d'où le nom de magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel Magneto-Resistance) [9]. Une variation importante de la résistance de la jonction est observée lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient.

La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, permet d'utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique.

Paradoxalement, en parallèle avec l'expansion vertigineuse des composants (spin)-électroniques, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que le comportement « macroscopique » de la GMR et de la TMR soit identique, le mécanisme physique à l'origine de chacun est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal / isolant. Un autre enjeu important émerge alors qui concerne la recherche de matériaux ferromagnétiques demi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent, et donc une asymétrie de spin de 100%.

### **I.3. Electronique de spin :**

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

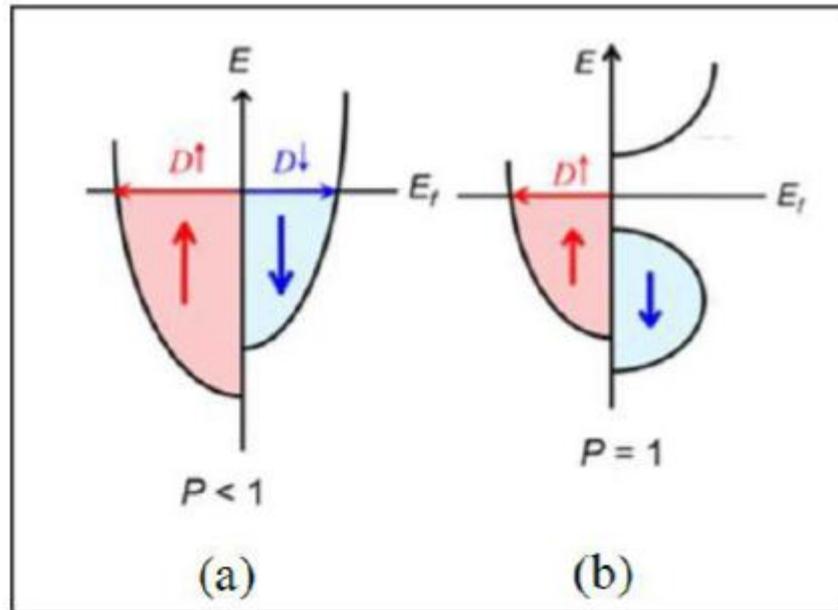
Ce genre de capteur est employé dans les têtes de lecture des ordinateurs pour lire les bits magnétiques enregistrés sur les disques durs. Chaque année plus de 600 millions de têtes de lecture GMR sont fabriquées par l'industrie informatique. Dans la mesure où ses capteurs sont très petits, la densité des bits magnétiques peut être très élevée. Cela a justement conduit depuis une dizaine d'années à une augmentation très importante de la capacité des disques durs. Il s'agit d'une des applications de cette nouvelle branche de l'électronique que l'on appelle pour des raisons évidentes l'électronique de spin ou spintronique [10].

#### I.4. Demi-métallicité des alliages Heusler

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

$$p = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)}$$

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



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

Depuis l'étude de Groot[11], un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler,  $\text{CrO}_2$ [13] ou le graphène[14] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des alliages Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, les premières indications de demi-métallicité sont rapportées sur les couches de  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  et de  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  par Kübler[15] et de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  par Ishida[16]. Le composé  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  [17,18] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement demi-métallique.

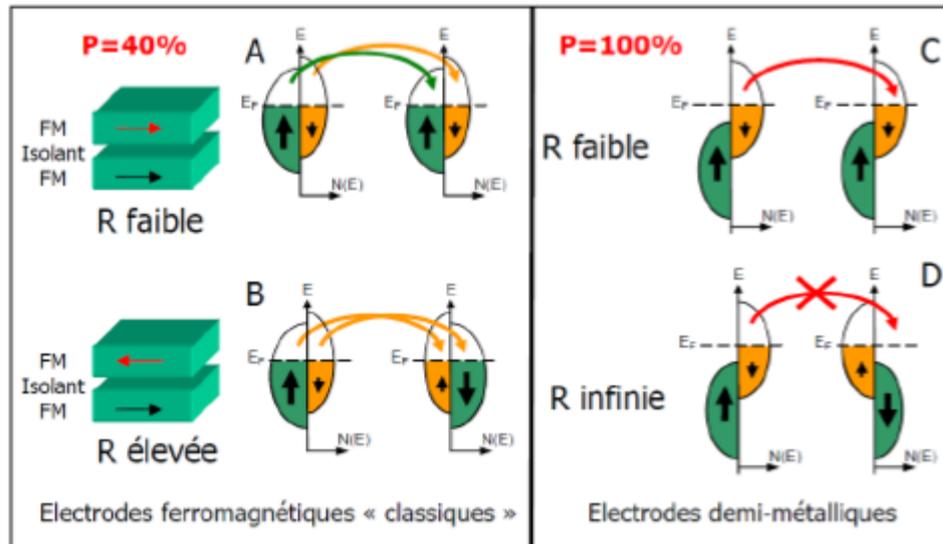
Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire comme, par exemple, les alliages  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$  [18] et  $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}$  [19,20]. Gercsiet *al.* [18] ont étudié les alliages à base de cobalt, de forme quaternaire tel que  $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$  et ont montré que la largeur de la bande interdite (gap) de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al.

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

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

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

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



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

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

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

## Références

- [1] A. Yanase and K. Siratori, "Band Structure in the High Temperature Phase of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 53, no. 1, pp. 312–317, Jan. 1984.
- [2] Z. Zhang and S. Satpathy, "Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 24, pp. 13319–13331, Dec. 1991.
- [3] K. Schwarz, "CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. 1986.
- [4] J.-H. Park, Vescovo E., Kim H.-J., Kwon C., Ramesh R., and Venkatesan T., "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet," *Nature*, vol. 392, pp. 794–796, Apr. 1998.
- [5] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 1507–1523, Mar. 2007.
- [6] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983
- [7] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, "Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review," *J. Phys.*
- [8] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier – février numéro 69 (2008).
- [9] M. Jullière, *Phys. Lett. A* 54, 225 (1975).
- [10] C: \ Documents and Settings \ pc \ Bureau \ mémoire chapitre1 \ Le prix Nobel de physique 2007 la magnéto-résistance géante - Dossiers - Science\_ gouv\_ fr.mht.
- [11] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [12] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "Magnéto-résistance géante et électronique de spin." *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10- Nov 2002.

- [13] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, “Half-metallic ferromagnetism: Example of  $\text{CrO}_2$  (invited),” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, 2002.
- [14] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Half-metallic graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [15] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, “Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- [16] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, “Theoretical search for half-metallic films of  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$ ),” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1998.

# Chapitre II

## **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**

## II-2 Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

## II. 2. Approches *ab-initio*

### II.2.1. Equation de Schrödinger d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger:

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

Tel que E est l'énergie totale du système, décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  du cristal. H est l'opérateur hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [1].

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

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

Dans laquelle les termes  $T_e$ ,  $T_N$ ,  $V_{e-e}$ ,  $V_{N-N}$  et  $V_{e-N}$  correspondent respectivement :

- $T_e = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$  est l'énergie cinétique des électrons
- $T_N = - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k$  est l'énergie cinétique des noyaux
- $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  Interaction répulsive (électron -électron)
- $V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{l,k} \frac{e^2 z_k z_l}{|\vec{R}_l - \vec{R}_k|}$  Interaction répulsive (noyaux – noyaux)
- $V_{e-N} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{e^2 z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$  Interaction attractive (noyaux – électron)

$e$  : la charge de l'électron.

$m$  : la masse de l'électron

$M$  : masse de noyau

$\vec{r}_i, \vec{r}_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$\vec{R}_k, \vec{R}_l$  : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

$\vec{Z}_k, \vec{Z}_l$  : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

Donc on peut écrire l'équation (II-1) qui conduit à l'évolution d'un problème à N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

## II. 2. 2 Approximation de Born-Oppenheimer

Suivant *Born* et *Oppenheimer* [2], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors

les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{N-N}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (II-2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [2] :

$$H_{tot} = T_e + V_{N-e} V_{e-e} \quad (\text{II-3})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-4})$$

Avec  $\Psi_e$  et  $E_e$  : l'état propre et l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons :  
 $E_{total}$  : l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{tot} = E_e + E_N \quad (\text{II-5})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de  $N_e$  électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie  $E_e$ . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques *ab-initio* vont intervenir.

### II.2.3 Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{approx} = \Psi_{1(r_1)} \cdot \Psi_{2(r_2)} \cdot \Psi_{N(r_N)} \quad (\text{II-6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée.

- Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II-7})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi(r)$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$[-\nabla^2 + w(r) + U_i(r)] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{II-8})$$

Le premier terme potentiel  $W(r)$  d'équation (II -8) est issu directement du hamiltonien  $H$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel  $U(r)$  de l'équation (II -8) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$  :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\acute{r})}{|r-\acute{r}|} d^3\acute{r} \quad (\text{II-9})$$

où

$$\rho_i(\acute{r}) = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\acute{r})|^2 \quad (\text{II-10})$$

Pour chaque densité électronique au point  $r'$ , il existe  $N$  équations de la forme (II -8), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

## II. 2. 4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique  $\rho$  et l'énergie totale du système exactement.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [5,6] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique  $\rho$  définie sur l'espace usuel  $R^3$ .

La densité électronique  $\rho(r)$  étant la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire en r. Cette quantité est définie de la façon suivante [7]

$$\rho(r_1) = N \int_{\text{tout espace}} \int_{\text{tout espace}} \Psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II-11})$$

et :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-12})$$

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

### II. 2. 4. 1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de **Hohenberg-Kohn** (1964) [8]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

**Théorème 1:** Ce théorème montre que la densité électronique  $\rho(r)$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité

électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  et le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et donc entre  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$  et la fonction d'onde de l'état fondamental  $\Psi_{fond}$ .

$$E = E[\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{e-N}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \quad (\text{II-13})$$

avec

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II-14})$$

où :  $F_{HK}[\rho_{fond}]$  la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

- $T[\rho]$ : L'énergie cinétique
- $V[\rho]$ : L'interaction électron-électron.

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

**Théorème2** : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $\rho[\mathbf{r}]$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ .

$$E(\rho_{fond}) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II-15})$$

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

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E|\rho_{test}| \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (\text{II-16})$$

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

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

### II. 2. 4. 2. Equations de Kohn-Sham :

En 1965 *Walter Kohn* et *Lu Sham* [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de  $N$  électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ .

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

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-17})$$

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

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \rho \frac{\rho(\vec{r}')d\mathbf{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II-18})$$

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

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-19})$$

Dans cette expression (II-19)  $E_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - T_{founde}[\rho] \quad (\text{II-20})$$

$T[\rho]$  est l'énergie cinétique des électrons de *Kohn-Sham* et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

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

$$E \left\{ \begin{array}{l} H\Psi = E_j \Psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 \end{array} \right. \quad (\text{II-21})$$

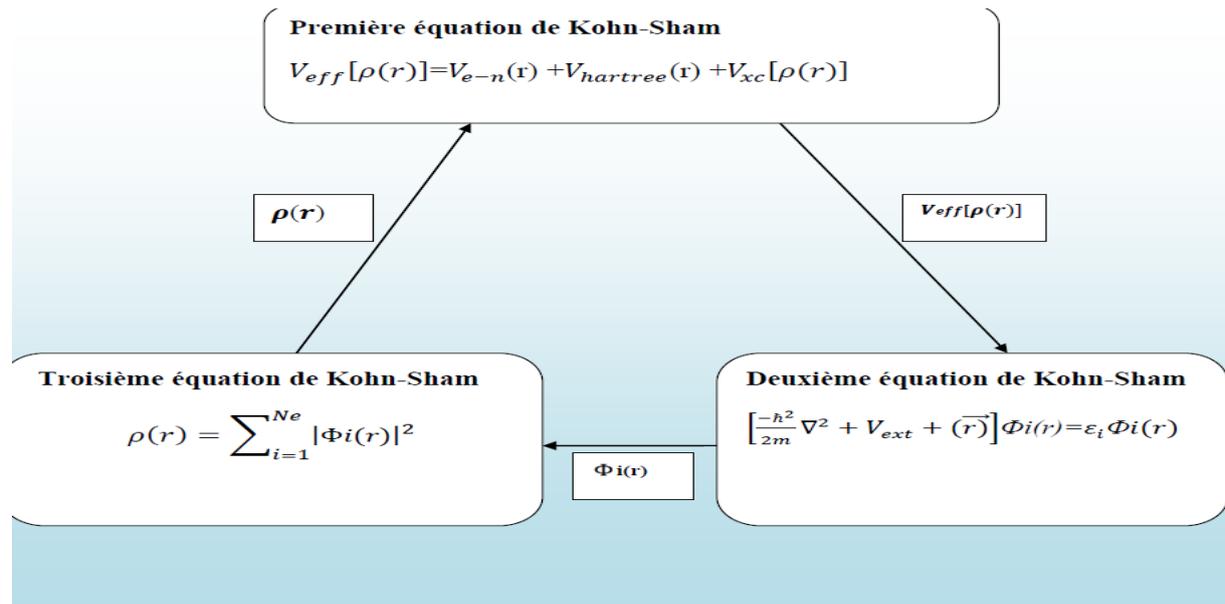
par le problème plus simple :

$$\begin{aligned} \hat{E} \{ H_{KS} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad \rho_{fond}(\vec{r}) = \\ \sum_j^n = 1 |\psi_j(\vec{r})|^2 \end{aligned} \quad (\text{II-22})$$

Le problème  $E'$  est plus simple que le problème  $E$  car : On a résout une équation de *Schrödinger* à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel  $V_{eff}$  qui permet d'obtenir la seconde équation de **Kohn-Sham** à  $N_e$  états  $\varphi_j$ .

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

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (Figure II -1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de **Kohn-Sham** ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.



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

### II. 2. 4. 3. Traitement de terme d'échange et corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de *Kohn-Sham* demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_H[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations :

#### II. 2. 4. 3. a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA [10] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$  [11, 12]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-23})$$

où :  $\epsilon_{xc}$  représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^2 \quad (\text{II-24})$$

La partie corrélation  $\varepsilon(\rho)$  ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [14]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de  $\varepsilon(\rho)$  comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [15] ou Perdew et al [16].

En utilisant la LDA (II.23) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles  $\rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho)dr$  donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [17,18], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [19].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [20] où il proposa la méthode  $X\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + V_{e-N}(r) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{X\alpha}^{LDA}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) + \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-25})$$

avec le potentiel local  $V_{X\alpha}$ :

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-26})$$

Dans l'équation (II.26),  $\alpha$  désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [21]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus  $\alpha=2/3$ . La méthode  $X\alpha$

peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par :

$$E_X^{LDA} = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \quad (\text{II-27})$$

### II. 2. 4. 3. b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de *Taylor* :

$$E_{Xc}^{GEA} = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r))\rho(r)dr + \int C_{xc}(\rho(r)) \frac{|\Delta\rho(r)|}{\rho^{\frac{3}{4}}(r)} dr + \dots \quad (\text{II-28})$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique.

Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II-29})$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho(r)] = (\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{II-30})$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie

$$\varepsilon_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(r)) \rho^{3/4}(r) dr \quad (\text{II-31})$$

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{3/4}(r)} \quad (\text{II-32})$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [22, 23]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de *Perdew, Burke* et *Ernzerhof (PBE)* [24] de la construction qui est transparente et libre de paramètres.

#### II. 2. 4. 4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (II -24) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme:

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad (\text{II-33})$$

où:  $\varphi_\alpha$  sont les fonctions de base et les  $C_{j\alpha}$  sont les facteurs de l'expansion. Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de **KS** revient à déterminer les  $C_{j\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.2). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire:

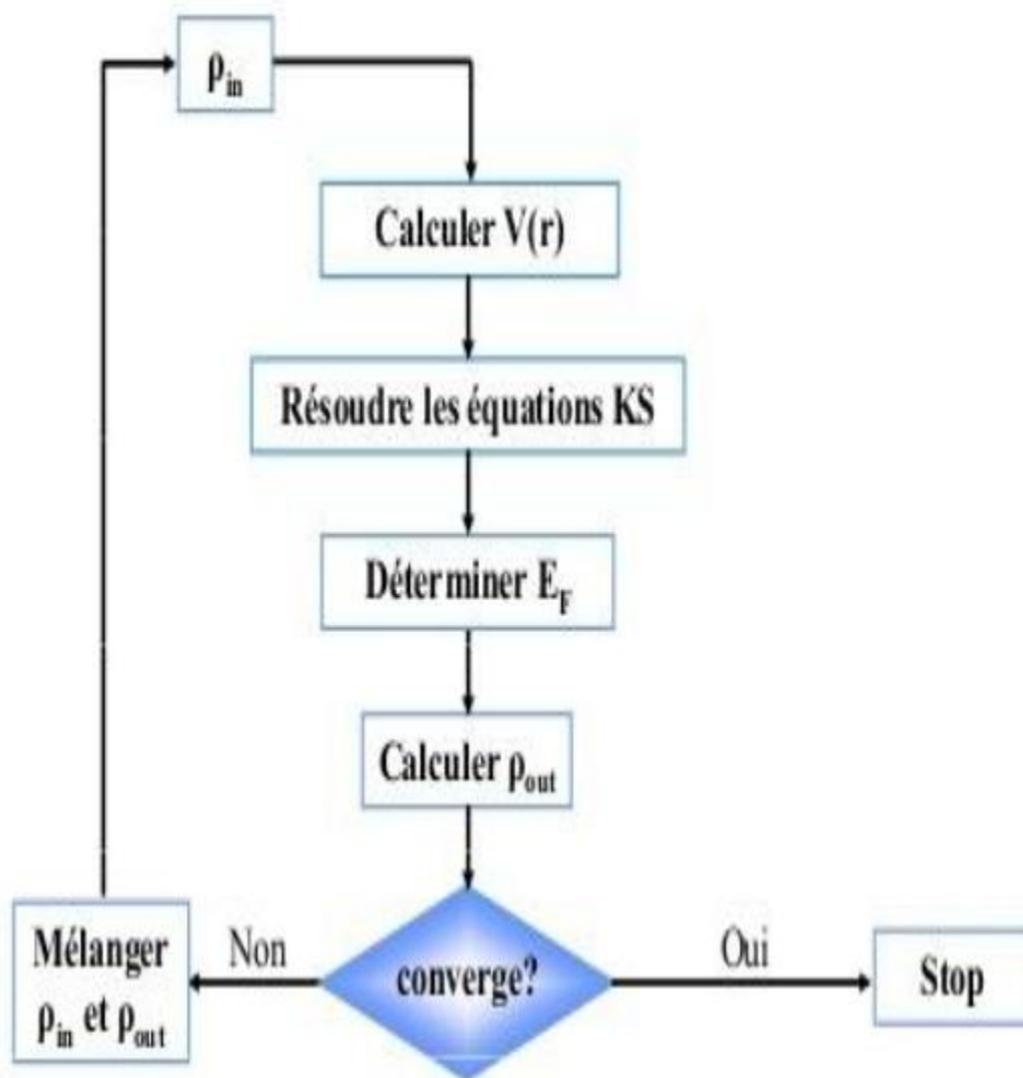
$$(H - \varepsilon_j S)C_j = 0 \quad (\text{II-34})$$

avec : **H** représente la matrice hamiltonienne et **S** la matrice de recouvrement.

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

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - \alpha)\rho_{out}^j \quad (\text{II-35})$$

$j$  représente la  $j^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après:



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

**Références**

- [1] E. Schrödinger, *Ann.phys*, **79**, 489, (1926); E.Schrodinger, *Ann.Phys.*, **79**, 361,(1926).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, **84**, 457, (1927).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* **24**, 89, (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930).
- [5] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23**, 542, (1927).
- [6] E. Fermi, Un metodo satatistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6**, (1927) 602.
- [7] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford Science Publication), (1989).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864, (1964).
- [9] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev*, **A1133**, 140, (1965).
- [10] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (Plenum, NewYork), (1985).
- [11] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098, (1988).
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671, (1992).
- [13] P. A. M. Dirac, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **23**, 542, (1927).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566, (1980).
- [15] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, *J. Phys. C* **4**, 2064, (1971).
- [16] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electronxwsgaz correlation energy, *Phys. Rev. B* **45**, 13244, (1992).
- [17] A. Zunger and A. J.freeman, *Phys. Rev. B* **16**, 2901, (1977).
- [18] A. Zunger and A. J.freeman, *Phys. Rev. B* **16**, 4716, (1977).
- [19] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. William, *Calculated Electronic Properties of Metal*, Pergamon, New York (1978).
- [20] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385, (1951).

[21] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques. A primer in Density Functional Theory. Springer, (2003).

[22] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **55**, 1665–1668 (1985).

[23] J. P. Perdew, Physica B **1**, 172 (1991).

[24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

# Chapitre III

Method des Ondes Planes Augmentées Linéairisées

### **III. 1. Introduction**

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

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

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

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

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

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

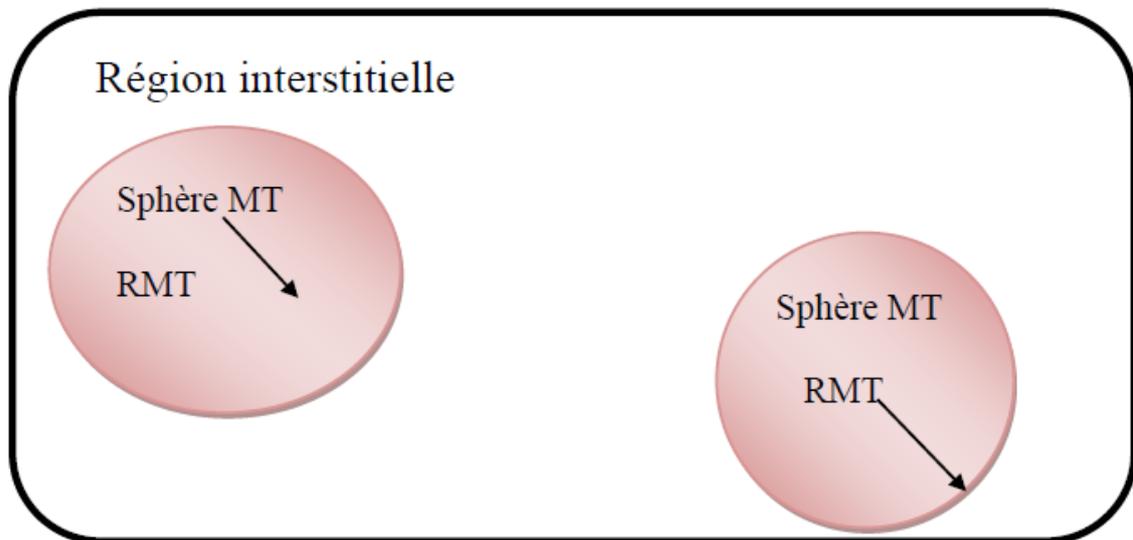
une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [11, 4]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

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

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

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

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



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

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

$$\{\varphi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) Y_{lm}(r) \text{ à l'intérieur de la sphère RMT} \quad (\text{III-1})$$

$$\{\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} \text{ hors de la sphère RMT} \quad (\text{III-2})$$

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

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

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

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

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

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

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface de la sphère *MT*, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes de la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés de la façon suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi l i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(R_{MT})} \sum_G C_G (|K + G| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{III-5})$$

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

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

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

### **III. 2. 2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)**

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

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

La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW .

### **III. 3. Les roles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )**

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

La solution idéale dans tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les diverses  $E_l$  devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisie le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### **III.4 Développement en orbitales locales**

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ [7]. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ce qui n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [15, 16] et les métaux de transition [17, 18]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir résoudre ce problème, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### **III. 4. 1.Méthode LAPW+LO**

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Le principe est de

traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions [19] :

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

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

### III.4.2.Méthode APW+LO

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

*Sjöstedts*, *Nordström* et *Singh* [20] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette méthode est appelée: *APW+Lo* et correspond à une base indépendante de l'énergie et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+Lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états  $3d$  des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+Lo et le reste avec une base LAPW [21].

### **III. 5. Le concept de la méthode FP-LAPW**

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW[22], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère  $MT$  et le développe :

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

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

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

### **III. 6. Le 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 complet généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. Une première version, appelée *Wien*, a été éditée par P. Blaha et *al.* [15]. Des versions mises à jour les années suivantes et sensiblement améliorées ont été développées par la suite (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Une version ultérieure, WIEN2k, est disponible. Elle est basée sur un ensemble de base alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi.

### **III. 6.1. Wien2k**

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [16]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (figure III-3) qui sont liés par C. Shell Script :

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

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

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

**KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin

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

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

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité

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

**LAPW2** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcule les états du coeur et les densités.

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

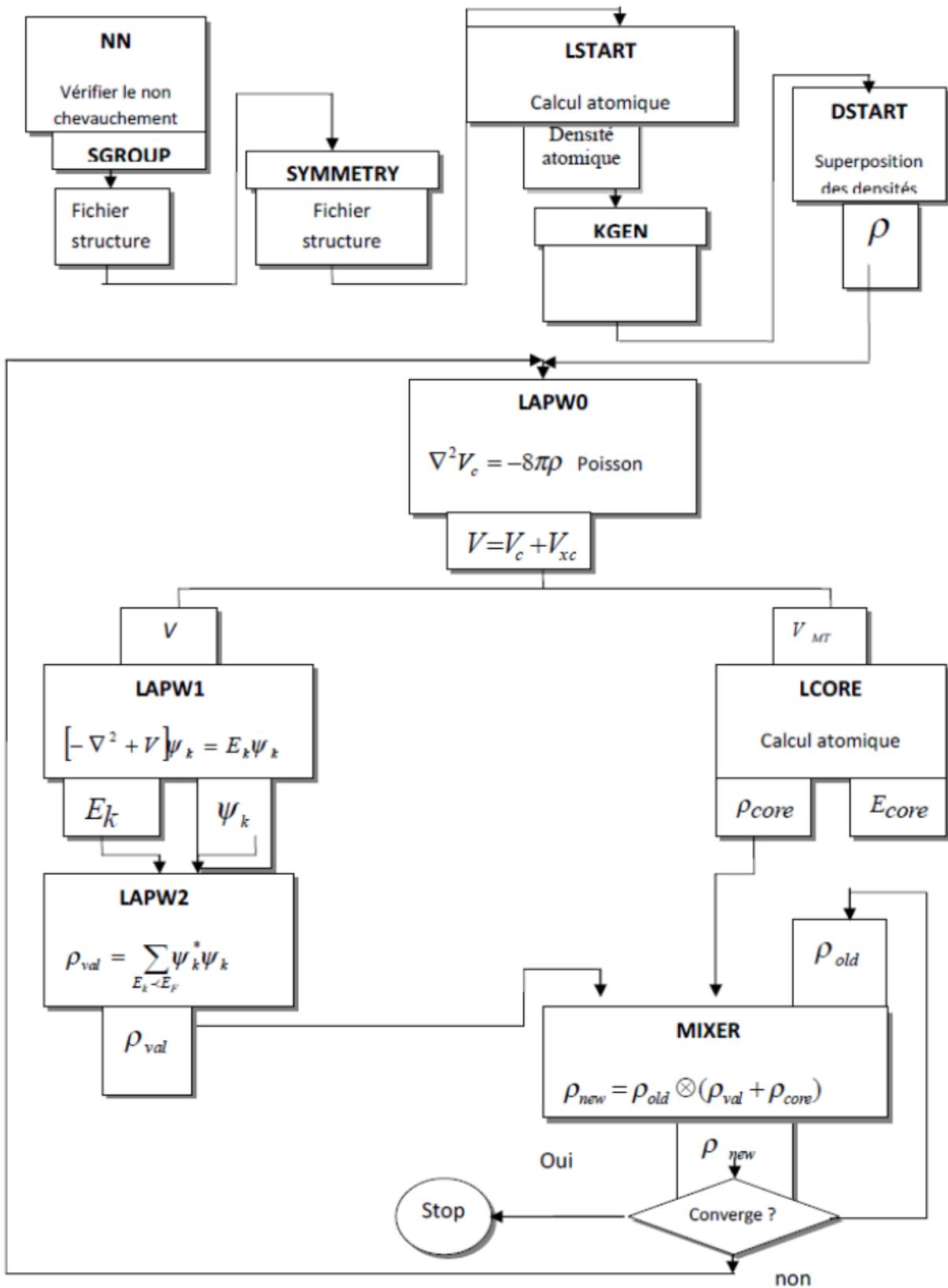


Figure III-2 L'organigramme du programme de wien2k.

**III.7. Conclusion**

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

**Références**

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [2] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », **2**, 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, Physica, **13**, 392 (1947).
- [6] F. S. Ham and B. Segall, Phys. Rev, **124**, 1786 (1961).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [9] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4 (1992) 7451.
- [10] R. El Ouenzerfi, S. Ono, A. Quema, M. Goto, N. Sarukura, T. Nishimatsu, N.Terakubo, J.Appl. Phy.96 (2004) 7655.
- [11] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1 (1964)35..
- [12] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041
- [13] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015) .
- [14] T. Ouahrani, « Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW », Université de Tlemcen, Thèse (2011).
- [15] Singh, D., Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [16] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [17] Singh, D. and H. Krakauer, *H-point phonon in molybdenum: Super linearized augmented plane wave calculations*. Physical Review B, 1991. **43**(2): p. 1441.
- [18] Blaha, P., et al., *Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions*. Physical Review B, 1992. **46**(3): p. 1321.
- [19] A. Boumaza. Etude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques et thermique des ternaires et quaternaires. Thèse de doctorat en physique. Université Badji Mokhtar (2014).
- [20] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [21] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64(2001)195134.

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

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

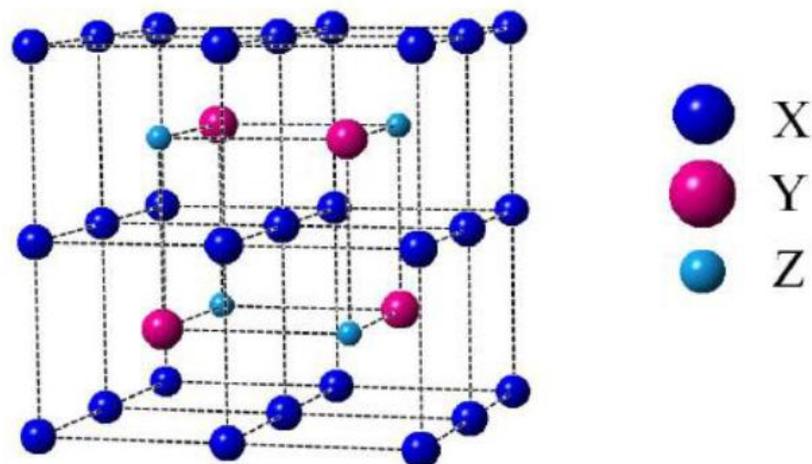
# Chapitre IV

## *Résultats et discussions*

### IV-I Introduction

En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées. Les alliages dits Full Heusler ont une composition stœchiométrique de type  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Ils cristallisent soit dans la structure régulière  $L2_1$  (Fm-3m, groupe spatial n° 225) avec  $Cu_2MnAl$  comme prototype, soit dans la structure inverse Heusler (groupe spatial F-43m n° 216) avec  $CuHg_2Ti$  comme prototype.

Dans la structure  $L2_1$ , les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Y occupe le site B (1/4, 1/4, 1/4) et l'atome de Z occupe le site D (3/4, 3/4, 3/4) comme le montre la figure IV-1. Dans la structure inverse, les atomes X(1) (ou X(A)) et X(2) (ou X(B)) occupent les sites non-équivalents A (0, 0,0) et B (1/4,1/4,1/4), respectivement, tandis que les atomes Y et Z sont localisés sur les sites C (1/2,1/2,1/2) et D (3/4,3/4,3/4), respectivement.



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

Il existe une classe intéressante des alliages Heusler qui ne contenant pas des métaux de transition et qui présentent le comportement demi métallique [1-7]. Récemment, des études théoriques ont montré que ces alliages peuvent avoir de hautes températures de Curie et de faibles moments magnétiques. Ceci donne un avantage

primordial dans les applications et motive la recherche de nouveaux matériaux demi-métalliques qui peuvent être de bon candidats pour la spintronique.

Notre objectif dans le présent travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Full-Heusler  $\text{RbMgO}_2$  par un calcul *ab-initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## **IV-2 Les détails de calcul**

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage  $\text{RbMgO}_2$ . Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k [8] basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [9,10]. Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [11]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé GGA PBEsol (2008) [12].

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés sous forme de combinaison d'harmoniques sphériques centrées autour des sites atomiques avec un cut-off égal à  $l_{max} = 10$  et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Nous avons pris le paramètre  $R_{MT} \cdot K_{max}$  qui contrôle la taille des bases égale à 8 (où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{max}$  est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes). Dans ces calculs, nous avons utilisé les rayons  $R_{MT}$ , donnés en unités atomiques (u.a ou Bohr), regroupés dans le tableau IV-I. La valeur de  $G_{max}$  est 12, dont  $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes de la densité de charges. L'énergie de séparation entre les états de valence et du cœur est prise égale à -6.0 Ry. L'intégration K sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [13] avec 3000 points. Nous avons effectué des calculs SCF (champ self consistent) avec test de convergence tel que le procédé itératif est répété jusqu'à ce que l'erreur sur la densité de charge soit inférieure à  $10^{-5}$ .

**Tableau IV-1** Rayons muffin-tin  $R_{MT}$  des éléments constituant le composé  $\text{RbMgO}_2$ .

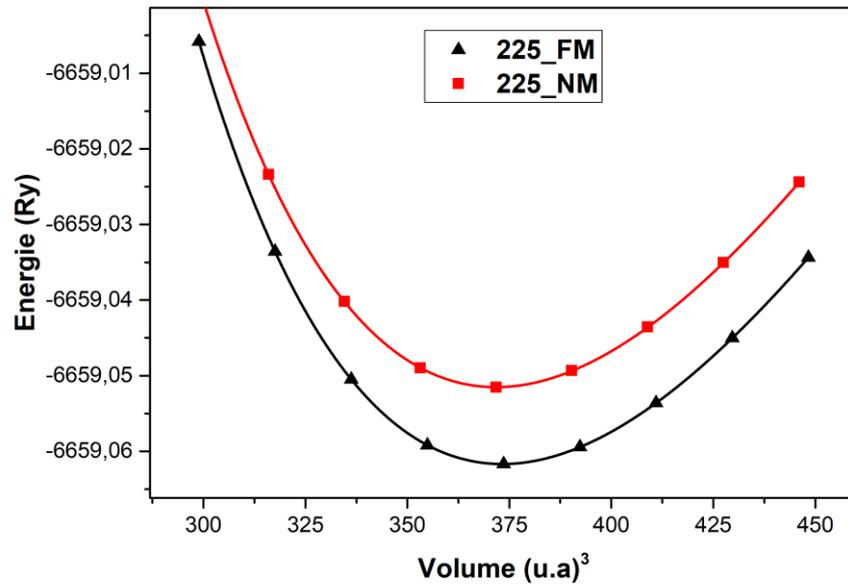
Atome	Rb	Mg	O
$R_{MT}$ (u.a ou Bohr)	2	2	2

### **IV-3 Propriétés structurales**

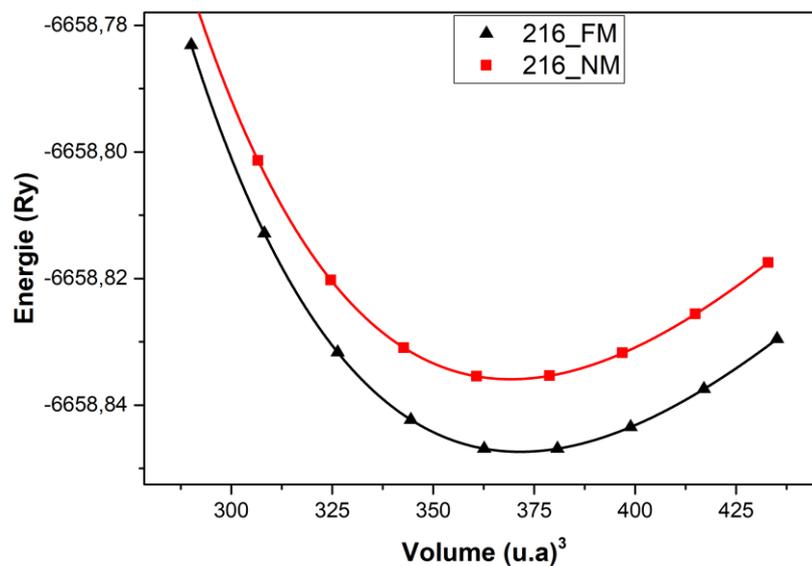
L'alliage full Heusler  $X_2YZ$  comporte deux structures: la structure  $AlCu_2Mn$  ou  $L2_1$  de groupe d'espace n° 225 et la structure  $CuHg_2Ti$  ou inverse de groupe d'espace n° 216. Pour notre alliage  $RbMgO_2$  et dans la structure  $L2_1$ , les atomes O occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Rb occupe le site B (1/4, 1/4, 1/4) et l'atome de Mg occupe le site D (3/4, 3/4, 3/4). Dans la structure inverse, les atomes O(1) et O(2) occupent les sites non-équivalents A (0, 0,0) et B (1/4,1/4,1/4), respectivement tandis que les atomes Rb et Mg sont localisés sur les sites C (1/2,1/2,1/2) et D (3/4,3/4,3/4), respectivement.

Nos calculs sont effectués par des optimisations structurales en minimisant l'énergie totale en fonction du volume  $V$  dans les deux structures de types  $AlCu_2Mn$  et  $CuHg_2Ti$  de l'alliage Full Heusler  $RbMgO_2$ . Les figures IV-2 et IV-3 montrent les énergies totales pour les deux configurations ferrimagnétiques (FM) et non magnétiques (NM) en fonction du volume pour l'alliage  $RbMgO_2$  dans les deux structures. On déduit que l'état FM est le plus stable puisqu'il présente une énergie plus basse dans les deux structures. On constate aussi que la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les états (NM) et les états (FM) augmente en fonction du volume dans les deux structures de types  $AlCu_2Mn$  et  $CuHg_2Ti$ , ce qui signifie que la configuration ferromagnétique se stabilise aux larges volumes.

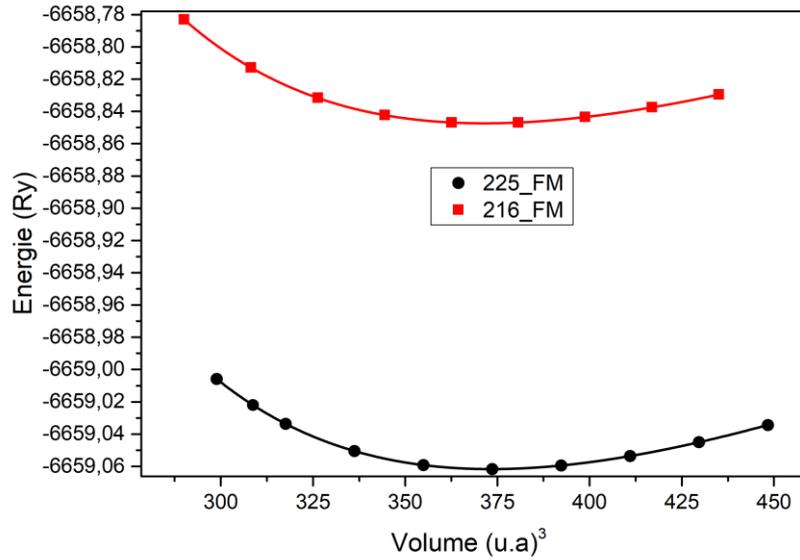
Pour déterminer la structure d'équilibre, nous avons tracé les énergies totales en fonction du volume pour les deux types de structure à l'état FM comme le montre la figure IV-4. On trouve que pour le composé  $RbMgO_2$ , l'énergie d'équilibre du type  $CuHg_2Ti$  est supérieure à celle du type  $AlCu_2Mn$ , ce qui indique que cette dernière structure est énergiquement plus stable. Ainsi, la structure de type  $AlCu_2Mn$  est plus favorable que la structure de type  $CuHg_2Ti$  pour le composé  $RbMgO_2$ .



**Figure IV-2** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage RbMgO<sub>2</sub> dans la structure AlCu<sub>2</sub>Mn (225) pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).



**Figure IV-3** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage RbMgO<sub>2</sub> dans la structure CuHg<sub>2</sub>Ti (216) pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).



**Figure IV-4** Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage RbMgO<sub>2</sub> dans les deux structures AlCu<sub>2</sub>Mn et CuHg<sub>2</sub>Ti pour l'état ferromagnétique (FM) .

Pour déterminer les paramètres structuraux de l'alliage Full Heusler RbMgO<sub>2</sub> pour les deux structures de types AlCu<sub>2</sub>Mn et CuHg<sub>2</sub>Ti, nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume. Le paramètre de maille du réseau à l'équilibre  $a$  (Å), le module de compressibilité  $B_0$  (GPa) et sa dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  sont déterminés après ajustement de l'énergie totale  $E$  en fonction du volume  $V$  à l'équation d'état de Birche-Murnaghan [14] donnée par:

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

où:

$E$  : l'énergie totale,  $E_0$  l'énergie de l'état fondamental,  $B_0$  le module de compression.

$B'_0$ : La dérivée première du module de compression par rapport à la pression,  $V$  : le volume de la maille élémentaire et  $V_0$  : le volume initial de la maille.

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

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

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

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

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'_0 P}{B_0} \right]^{1/B'_0} \quad (\text{IV.4})$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV-2 avec les résultats théoriques disponibles. On note que le paramètre de maille d'équilibre calculé est en bon accord avec celui trouvé par un calcul théorique précédent [15] dans la structure  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  pour la phase FM de l'alliage  $\text{RbMgO}_2$ . A partir du tableau IV-2, on remarque que notre paramètre de maille est légèrement supérieur à celui donné par la référence [15]. Cette différence entre les deux valeurs est due aux approximations utilisées sachant que la GGA surestime le paramètre de maille par rapport au LSDA dont les auteurs de la référence [15] ont utilisé la méthode TB-LMTO avec l'approximation LSDA.

On remarque aussi que les modules de compression  $B$  dans la structure  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  sont supérieurs à ceux de la structure  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ .

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

$$E_{coh}(\text{RbMgO}_2) = E_{tot}(\text{RbMgO}_2) - [2E_{tot}(\text{O}) + E_{tot}(\text{Rb}) + E_{tot}(\text{Mg})] \quad (\text{IV-5})$$

où  $E_{tot}(\text{RbMgO}_2)$  est l'énergie totale de l'alliage.  $E_{tot}(\text{O})$ ,  $E_{tot}(\text{Rb})$  et  $E_{tot}(\text{Mg})$  sont les énergies totales des constituants élémentaires purs. Les valeurs de l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  sont regroupées aussi dans le tableau IV-2. Nous pouvons constater aussi que les valeurs de l'énergie de cohésion sont négatives, pour le composé étudié, ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de cet alliage dans les deux types de structure. On remarque que l'énergie de cohésion dans la structure  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  est inférieure, en valeur absolue, à celle de la structure  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  puisque cette dernière est l'état fondamental de l'alliage  $\text{RbMgO}_2$  où il est énergétiquement plus stable.

Type de structure	a(Å)	$V_0(u.a)^3$	$E_0(Ry)$	B(GPa)	B'	$E_{coh}(eV)$
AlCu <sub>2</sub> Mn (FM)	6.0481 6.018 <sup>[15]</sup>	373.2479	-6659.061677	74.17 70 <sup>[15]</sup>	4.4329	-12,86 -16.81 <sup>[15]</sup>
AlCu <sub>2</sub> Mn (NM)	6.0399	371.7350	-6659.051510	74.14	4.3134	-12,73
CuHg <sub>2</sub> Ti (FM)	6.0385	371.4659	-6658.847372	65.44	4.8424	-9,95
CuHg <sub>2</sub> Ti (NM)	6.0259	369.1452	-6658.835907	67.01	4.8075	-9,79

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

#### **IV-4 Propriétés électroniques**

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

On a calculé les structures de bandes polarisées en spin du composé RbMgO<sub>2</sub> dans la structure régulière, au paramètre de maille d'équilibre le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (ZB). On présente, dans les figures IV-5 (a, b), ces structures de bandes polarisées en spin.

Selon la figure IV-5-a, on constate l'existence d'une bande d'énergie interdite importante telle que le maximum de la bande de valence se trouve au point X et le minimum de la bande de conduction se coïncide avec le point  $\Gamma$ , ce qui signifie qu'il existe un gap indirect  $G_{Maj}$  d'une valeur considérable de 2.961 eV dans la direction des spins majoritaires autour du niveau de Fermi.

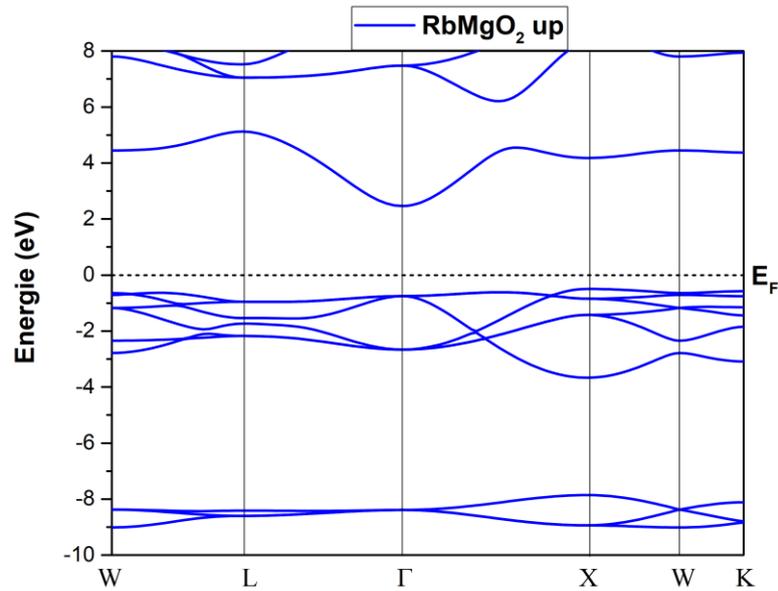
D'autre part et d'après la Figure IV-5-b, nous constatons des intersections entre les bandes de valence et le niveau de Fermi pour les spins minoritaires, ce qui indique un comportement métallique. Par conséquent, le composé RbMgO<sub>2</sub> est un semiconducteur pour les spins majoritaires alors qu'il est métallique pour les spins minoritaires. Ceci confirme le caractère demi-métallique à l'état d'équilibre qui amène à une polarisation de spin de 100% au niveau  $E_F$ . Alors, le composé RbMgO<sub>2</sub> est un vrai demi-métal ferromagnétique à l'équilibre.

On note que le gap  $G_{Maj}$  est légèrement inférieur à celui de la référence [15]. Cette différence est attribuée au fait que les auteurs de la référence [15] ont utilisé la méthode TB-LMTO avec l'approximation LSDA tout en sachant que la GGA sous-estime les valeurs des gaps.

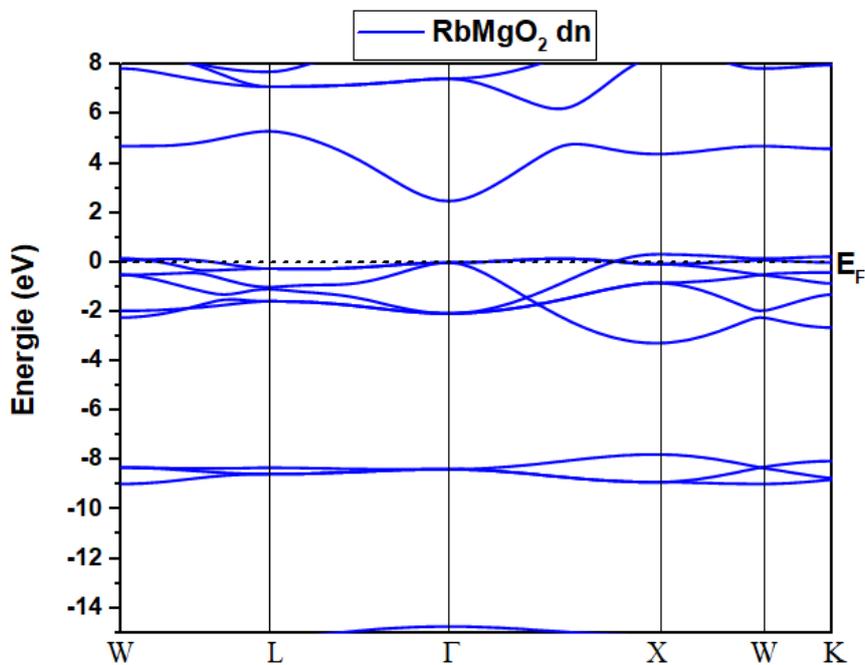
La valeur du gap demi-métallique  $G_{HM}$ , qui correspond à l'énergie minimale requise pour faire basculer un électron de spin up du maximum de la bande de valence au niveau de Fermi avec un spin down, est de 0.495 eV. Elle est légèrement supérieure à celle citée dans la référence [15]. Les valeurs des gaps  $G_{Maj}$  et  $G_{HM}$  sont rapportées dans le tableau IV-3.

Le composé	Energie du gap $G_{Maj}$ (eV)		Energie du gap HM $G_{HM}$ (eV)	
	Notre calcul (GGA PBEsol)	Autre calcul (LSDA)	Notre calcul (GGA PBEsol)	Autre calcul (LSDA)
RbMgO <sub>2</sub>	2.961	3.094 <sup>[15]</sup>	0.495	0.400 <sup>[15]</sup>

**Tableau IV-3** Les valeurs des gaps  $G_{Maj}$  (eV) et  $G_{HM}$  (eV) calculées au paramètre d'équilibre pour la bande des spins majoritaires de l'alliage RbMgO<sub>2</sub> dans la structure de type AlCu<sub>2</sub>Mn.



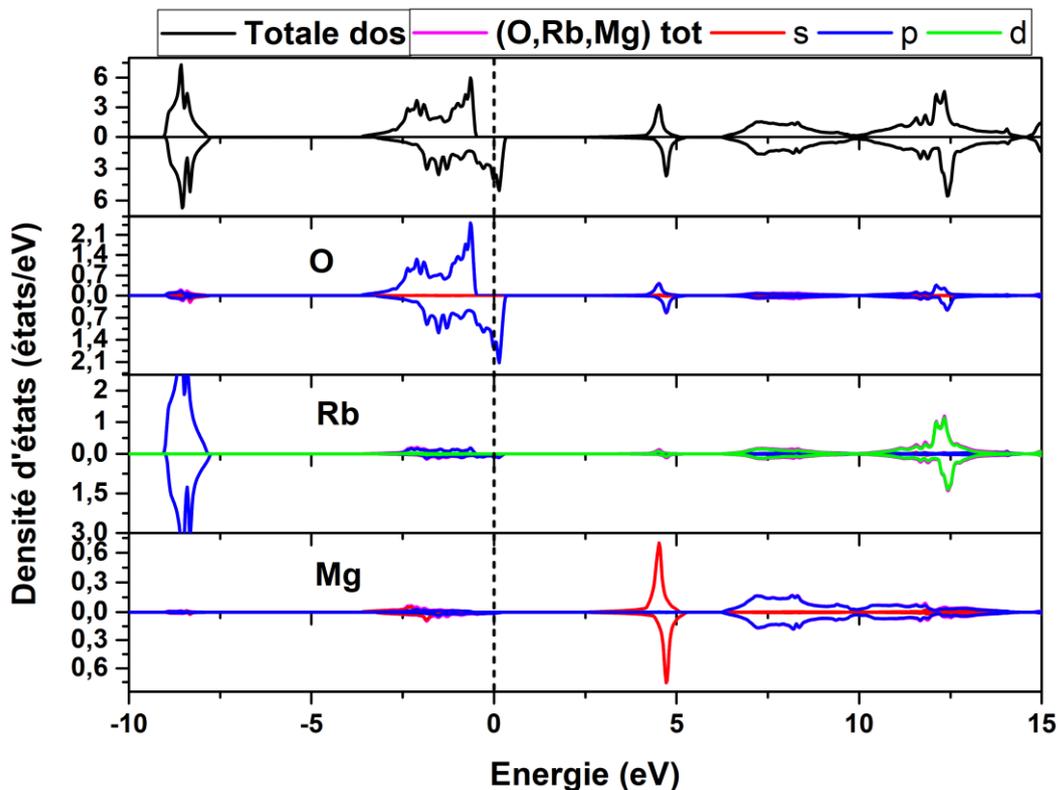
**Figure IV-5-a** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage RbMgO<sub>2</sub> pour des spins majoritaires dans la structure de type AlCu<sub>2</sub>Mn.



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

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

Pour mieux comprendre la nature de la structure des bandes et l'origine du magnétisme, on a aussi représenté les densités d'états électroniques totale et partielles polarisées en spin de l'alliage  $\text{RbMgO}_2$  dans la structure  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ . La Figure IV-6 montre ces DOS calculées à l'équilibre. D'après cette figure, on remarque que le composé  $\text{RbMgO}_2$  présente un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins majoritaires. Alors qu'un caractère métallique est observé pour les états de spins minoritaires. Par conséquent, le composé  $\text{RbMgO}_2$  est un vrai demi-métal.



**Figure IV-7** Densités des états totale et partielles des atomes O, Mg et Rb de l'alliage  $\text{RbMgO}_2$  dans la structure de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  à l'équilibre.

Les régions d'énergie autour de -8 eV sont identiques dans les deux chaînes de spin up et spin down, elles appartiennent principalement aux états  $p$  de l'atome Rb. La contribution essentielle dans la région énergétique autour du niveau de Fermi proviennent des états  $p$  de l'atome O. En effet, on peut également noter à partir des DOS partielles qu'il existe une différence entre les états de spins majoritaire et minoritaire de l'atome O autour du niveau de Fermi, ce qui signifie que le moment

magnétique, dans ce composé, provient principalement de ce décalage des états  $p$  de l'atome O. La région d'énergie autour de 5 eV est due aux états  $s$  de l'atome Mg et les états  $p$  de l'atome O qui sont presque identiques pour les deux directions de spin. L'intervalle d'énergie autour de 8 eV est attribuée aux états  $p$  de l'atome Mg. La gamme d'énergie au dessus de 12 eV se compose essentiellement des états  $d$  de l'atome Rb.

#### **IV-5 Propriétés magnétiques**

Le tableau IV-4 présente les valeurs des moments magnétiques total  $M_{tot}$ , atomiques et interstitiel de l'alliage Heusler RbMgO<sub>2</sub> dans la structure de type AlCu<sub>2</sub>Mn calculés au paramètre de maille d'équilibre. On constate que le moment magnétique total est égal à 1.000  $\mu_B$  à l'équilibre, ce qui révèle le caractère demi-métallique de l'alliage RbMgO<sub>2</sub>. D'après le tableau IV-4, le moment magnétique total provient principalement de l'atome O. Cela est dû au décalage important entre les états de spins majoritaire et minoritaire de cet atome.

Le composé RbMgO <sub>2</sub>	$M_{tot}$	$M_O$	$M_{Mg}$	$M_{Rb}$	$M_{inte}$
La structure AlCu <sub>2</sub> Mn.	0.99999 1.0 <sup>[15]</sup>	0,50318 0,513 <sup>[15]</sup>	0,01666 - 0,018 <sup>[15]</sup>	- 0,01705 - 0,045 <sup>[15]</sup>	- 0,00598

**Tableau IV-4** Les valeurs du moment magnétique total, des moments magnétiques partiels et interstitiel du composé RbMgO<sub>2</sub> dans la structure AlCu<sub>2</sub>Mn calculées au paramètre de maille d'équilibre. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ).

De plus et comme le montre également le tableau IV-4, les atomes Rb et Mg ont une faible contribution au moment magnétique total. Mais, ces atomes ont un rôle important pour déterminer le caractère demi-métallique, les propriétés magnétiques et la largeur du gap d'énergie pour la chaîne des spins up de notre alliage Heusler. On constate aussi que la région interstitielle porte un moment magnétique négligeable, ce qui ne contribue pas beaucoup au moment total.

On remarque aussi que les moments magnétiques partiels des atomes O et Mg sont alignés parallèlement. Par contre, le moment magnétique partiel de l'atome Rb est aligné antiparallèlement mais sa valeur reste faible. En conséquence, l'alliage  $\text{RbMgO}_2$  est un composé demi-métallique ferromagnétique.

Pour qu'un composé soit un demi-métal, il faut que son moment magnétique total soit un entier. Le moment magnétique total calculé du composé Heusler  $\text{RbMgO}_2$  a une valeur entière de  $1.00 \mu_B$  qui suit parfaitement la règle de Slater-Pauling. La relation appropriée selon cette règle est donnée par la formule:

$M_{tot} = (16 - Z_{tot})$  où  $M_{tot}$  est le moment magnétique total par unité de formule et  $Z_{tot}$  est le nombre total d'électrons de valence dans la maille élémentaire.

Pour l'alliage Heusler  $\text{RbMgO}_2$ , le moment magnétique total est de  $1 \mu_B$  par unité de formule ce qui est en parfait accord avec la relation citée puisque  $Z_{tot}$  est 15: 12 des deux atomes O ( $2s^2 2p^4$ ), 1 de l'atome Rb ( $5s^1$ ) et 2 de l'atome Mg ( $3s^2$ ).

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

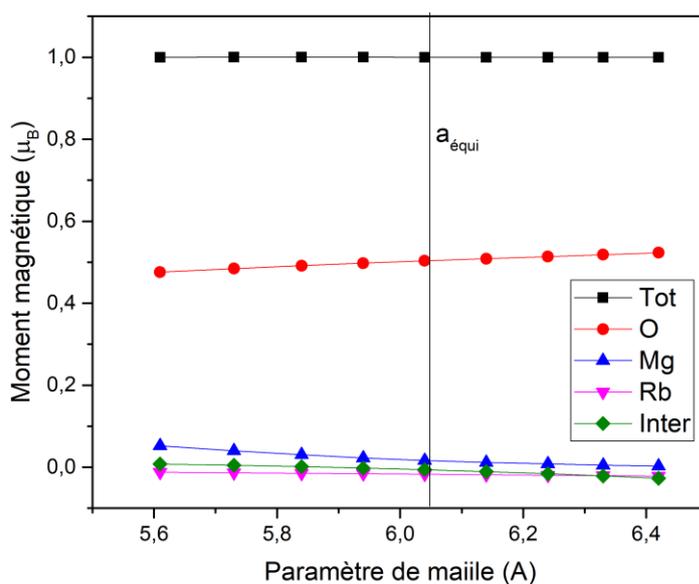
Pour la synthèse technique et les exigences des processus expérimentaux de croissance, il est utile d'étudier l'effet de variation des constantes du réseau sur les propriétés du composé  $\text{RbMgO}_2$ .

Le tableau IV-5 regroupe les moments magnétiques totaux, atomiques et interstitiels calculés pour le composé  $\text{RbMgO}_2$  correspondant aux différents paramètres de maille, pour lesquels le composé conserve toujours la nature demi-métallique. L'intervalle de demi-métallicité est compris entre  $a = 5.61 \text{ \AA}$  et  $a = 6.42 \text{ \AA}$ . En dehors de cet intervalle, le composé  $\text{RbMgO}_2$  devient un ferromagnétique classique sans caractère demi-métallique.

a (Å)	M <sub>tot</sub>	M <sub>O</sub>	M <sub>Mg</sub>	M <sub>Rb</sub>	M <sub>interst</sub>
5,61	0.99998	0.47583	0.05254	-0.01202	0.00780
5,73	1.00003	0.48428	0.04010	-0.01384	0.00478
5,84	1.00002	0.49143	0.03033	-0.01470	0.00153
5,94	1.00002	0.49766	0.02264	-0.01590	-0.00204
6,04	0.99998	0.50328	0.01656	-0.01707	-0.00607
6,14	0.99997	0.50852	0.01175	-0.01824	-0.01058
6,24	0.99997	0.51354	0.00793	-0.01942	-0.01562
6,33	0.99997	0.51837	0.00495	-0.02062	-0.02109
6,42	0.99996	0.52316	0.00265	-0.02187	-0.02714

**Tableau IV-5** Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes O, Mg et Rb calculés, en unité  $\mu_B$ , pour le composé  $\text{RbMgO}_2$  dans la structure de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  en fonction du paramètre de maille.

La figure IV-7 présente les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes O, Rb et Mg dans la structure régulière de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler  $\text{RbMgO}_2$ .



**Figure IV-8** Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes O, Rb et Mg en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler  $\text{RbMgO}_2$  dans la structure de type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ .

D'après le Tableau VI-5 et la Figure IV-7, la valeur du moment magnétique total reste inchangée dans l'intervalle de variation. Le moment magnétique total  $M_{tot}$  est préservé comme une valeur entière de  $1.00 \mu B$  sur une gamme relativement large que ce soit par une compression ou par une dilatation de la maille élémentaire par rapport à celle d'équilibre jusqu'à ce que le paramètre de maille soit compressé à une valeur critique de  $5.61 \text{ \AA}$  ou soit dilaté à une valeur critique de  $6.42 \text{ \AA}$ . Alors, la demi-métallicité du composé  $\text{RbMgO}_2$  est conservée par une compression de 7.2 % et une expansion de 6.1 % du paramètre de maille par rapport à l'équilibre. Au même temps, l'énergie de Fermi se trouve au sein du gap d'énergie pour la chaîne des spins majoritaires. En dehors de cet intervalle,  $M_{tot}$  ne devient pas un entier, ce qui entraîne une perte de la demi-métallicité.

On peut aussi facilement voir que la plus grande contribution au moment magnétique total provient de l'atome O dont les valeurs de son moment magnétique augmentent légèrement en fonction du paramètre de maille.

Par ailleurs, les moments magnétiques des atomes de Mg et Rb sont peu sensibles aux constantes de réseau et diminuent (avec signe négatif pour l'atome Rb) légèrement le long de l'intervalle de variation. De plus, on note que les valeurs négligeables du moment interstitiel ont aussi un faible décroissement en fonction du paramètre de maille.

En conséquence, le changement des moments magnétiques de O, Mg, Rb et le moment interstitiel se compense afin d'obtenir le moment magnétique total fixe dans tout l'intervalle. De plus, la variation légère des moments atomiques en fonction de la constante de réseau reflète le comportement ferromagnétique du composé  $\text{RbMgO}_2$  dans le domaine de variation.

## Références

- [1] R. Umamaheswari, D. Vijayalakshmi and G. Kalpana, Phys. B: Condens. Matter 448 (2014) 256.
- [2] H. Rozale, A. Amar, A. Lakdja, A. Moukadem and A. Chahed, J. Magn. Magn. Mater. 336 (2013) 83.
- [3] T. Malsawmtluanga, B. Vanlalruata and R. Thapa, J. Phys.: Conf. Ser. 765 (2016) 012018.
- [4] H. Rozale, A. Lakdja, A. Amar, A. Chahed and O. Benhelal, Comp. Mater. Sci. 69 (2013) 229.
- [5] Y. Gao and X. Wang, J. Korean Phys. Soc. 66 (2015) 1160.
- [6] G.Y. Chun, W.X. Tian and H. Rozale, Chin. Phys. B 24 (2015) 067102.
- [7] L. Zhang, X. Wang, H. Rozale, J.W. Lu and L.Y. Wang, J. Supercond. Nov. Magn. 28 (2015) 3701.
- [8] 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. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864;
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [11] Blaha, P. et al., *Wien2k*. An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [12] J.P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008)
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [14] F. Birch, Phys. Rev. 71, (1947) 809-824.
- [15] R. Umamaheswari, "Theoretical Investigation of *sp*-Half Metals in Heusler Structure" Thèse de Doctorat, Université ANNA, (2014).

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Full Heusler  $\text{RbMgO}_2$  dans la structure dite régulière (ou  $L2_1$ ) de groupe d'espace n° 225 avec  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$  comme prototype, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA PBEsol 2008). Cette méthode est afféree efficace pour l'étude des solides.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales du composé  $\text{RbMgO}_2$ . On a ainsi déterminé le paramètre de maille, le module de compressibilité  $B$  et l'énergie de cohésion dans les deux types de structure régulière et inverse en utilisant l'approximation GGA PBEsol. Les résultats ont montré que la phase ferromagnétique (FM) est plus stable par rapport à celle non magnétique (NM).

Les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité des états montrent clairement le caractère demi-métallique de l'alliage  $\text{RbMgO}_2$  vu l'existence d'un gap indirect de valeur de 2.961 eV au niveau de Fermi dans la direction de spin up ainsi qu'un caractère métallique dans l'autre direction de spin. La valeur du gap demi-métallique  $G_{\text{HM}}$  est de 0.495 eV.

Ainsi, l'alliage Heusler  $\text{RbMgO}_2$  est un vrai demi métal (true half-metal) ferromagnétique dont le moment magnétique total est de  $1.0 \mu_{\text{B}}$ . Il provient principalement de l'atome O et ceci est dû au décalage important entre les états de spins majoritaire et minoritaire des orbitales  $p$  de cet atome. La demi-métallicité du composé  $\text{RbMgO}_2$  est conservée par une compression de 7.2 % et une expansion de 6.1 % du paramètre de maille par rapport à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont comparables aux résultats théoriques et restent des prédictions qui peuvent être utilisées ou exploitées dans le domaine de la spintronique. Ceci permet de proposer notre composé comme un bon candidat pour les applications technologiques en spintronique et en plus particulier de l'utiliser dans les jonctions tunnels magnétiques.

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code WIEN2k et la puissance de la méthode FL/APW. Ils

nous encouragent à étudier l'alliage demi-métallique  $\text{RbMgO}_2$  avec d'autres propriétés physiques.