

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

MOKHTARI Amel

Sur le thème

Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Full-Heusler $KSrN_2$

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

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

Année Universitaire 2020 - 2021

Dédicaces

Je dédie ce travail

A ma mère et à mon père

A mes frères et à mes sœurs

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

MOKHTARI Amel.

Remerciements :

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

Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur **Dr ABADA AHMED**, maitre de conférences A à l'université de Saida, je le remercie chaleureusement pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines.

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

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Kouidri Smain**, maitre de conférences A à l'université de Saida, et Melle **Saadaoui Fatiha**, maitre de conférences B à l'université de Saida, qui font part du jury et d'avoir passé leur temps précieux à examiner mon travail.

Je voudrais remercier aussi sans exception toute personne qui a contribué à la réalisation de ce travail.

En fin, je remercie sincèrement mes parents, mes amis et mes collègues de m'encourager et de me soutenir et tous les gens qui me souhaitent le succès de près ou de loin.

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.

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

I.1 Introduction.....	2
I.2 Les alliages half-Heusler.....	3
I. 3 Alliages Full-Heusler.....	4
I.3.a. Les alliages Heusler réguliers.....	4
I.3 .b. Alliages Heusler inverse.....	4
I. 4 Alliages Heusler quaternaires.....	5
I.5 les demi- métaux.....	6
I.6 APPLICATION.....	7
I.6.1.La magnéto-résistance géante GMR.....	7
I.6.2. MAGNETORESISTANCE TUNNEL (TMR)	8

Références

Chapitre II *THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE*

II.1 Introduction.....	13
II.2Approcheab-initio.....	14
II.2.1 Equation de Schrödinger d'un cristal.....	14
II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	15
II .2.3 APPROXIMATION DE HARTREE	16
II.2.4 Approximation Hartree –Fock.....	17
II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	18
II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	18
II.3.2. Les équations de Kohn-Sham.....	19
II.3.3 .la fonctionne d'échange et corrélation.....	22

II.3.3.a. Approximation de la densité locale (LDA).....	22
II.3.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	23
II.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	24
II.5 CONCLUSION	26

Références

Chapitre III Ondes planes augmentées linéarisées

III.1. Introduction.....	30
III.2. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	31
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 Rôles des énergies de linéarisation	35
III.4 Développement en orbitales locales	36
III.4.1 la méthode LAPW+LO... ..	36
III.4.2 la méthode APW+LO.....	37
III.5 le concept de la méthode FP-LAPW.....	38
III.6 Le code Wien2k	38
III.6 CONCLUSION	41

Références

Chapitre IV Résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	45
IV.2. Les détails de calcul.....	46
IV.3. Propriétés structurales	47
IV.4. Propriétés électroniques	51
IV.4.1. Structures de bandes	51
IV.4.2. Densité d'états électroniques.....	54
IV.5. Propriétés magnétiques.....	55
IV-6 L'effet du paramètre de maille sur le demi-métallicité.....	56

Référence

Conclusion Générale	60
----------------------------------	----

Table des figures

Chapitre I : L'intérêt des demi-métaux

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

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

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

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

Chapitre II THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

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

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

Chapitre III Ondes planes augmentées linéarités

Figure III.1 Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.

Figure III.2 Organigramme des programmes du code WIEN2K.

Chapitre IV Résultats et discussion

Figure IV-1 Représentation schématique de la structure L_{21} pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ .

Figure IV-2 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage $KSrN_2$ dans la structure $AlCu_2Mn$ pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

Figure IV-3 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage KSrN_2 dans la structure CuHg_2Ti pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

Figure IV-4 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage KSrN_2 dans les deux structures AlCu_2Mn et CuHg_2Ti pour l'état ferromagnétique (FM).

Figure IV-5-a Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage KSrN_2 pour des spins majoritaires dans la structure de type AlCu_2Mn .

Figure IV-5-b Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage KSrN_2 pour des spins minoritaires dans la structure de type AlCu_2Mn .

Figure IV-6 Densités des états totale et partielles des atomes N, K et Sr de l'alliage KSrN_2 dans la structure de type AlCu_2Mn à l'équilibre.

Figure IV-7 : Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes N, K et Sr en fonction du paramètre de maille de l'alliage KSrN_2 dans la structure de type AlCu_2Mn .

Liste des tableaux

Tableau I .1 Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [7].

Tableau IV-1 Rayons muffin-tin R_{MT} des éléments constituant le composé $KSrN_2$.

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 $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$ dans les phases FM et NM de l'alliage $KSrN_2$.

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 $KSrN_2$ dans la structure de type $AlCu_2Mn$.

Tableau IV-4 Les valeurs du moment magnétique total, des moments magnétiques partiels et interstitiels du composé $KSrN_2$ dans la structure $AlCu_2Mn$ calculées au paramètre de maille d'équilibre. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr (μ_B).

Tableau IV-5 Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes N, K et Sr calculés, en unité μ_B , pour le composé $KSrN_2$ dans la structure de type $AlCu_2Mn$ 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

GENERALE

Introduction générale

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

Les alliages Heusler ont été découverts par Friedrich Heusler au début du XX^{ème} siècle. Leur principale caractéristique était alors d'être un alliage ferromagnétique sans qu'aucun de leurs constituants ne le soit (le premier matériau était composé de Cu, Mn et Al ; le Cu_2MnAl). Cet état magnétique est dû à un arrangement et une distribution particulière de certains atomes qui joue un rôle majeur sur leurs propriétés physiques.

Depuis la prédiction de la demi-métallicité de l'alliage Heusler NiMnSb par de Groot et *al.* en 1983[2], l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux et surtout en spintronique. En passant de l'électronique basée sur le contrôle de courants de charges, électrons de charge négative et trous de charge positive, vers un nouveau concept appelé l'électronique de spin, ou spintronique, domaine émergent qui projette d'utiliser le spin des électrons comme un degré de liberté supplémentaire pour générer des fonctionnalités nouvelles et modernes. Plusieurs alliages Heusler ont été ensuite prédits par des calculs *ab-initio*.

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Full Heusler KSrN_2 , notre étude est effectuée par une des méthodes *ab initio* qui reposent entièrement sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique.

Ces méthodes sont un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La méthode *ab initio* que nous avons utilisé dans ce mémoire est la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet (FP-

LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT : Density Functional Theory), implémentée dans le code WIEN2k.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre, on présente quelques rappels sur les alliages Heusler et l'intérêt des demi-métaux.
- ✓ Le chapitre II concerne le fondement théorique ; il présente les méthodes qui reposent sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham et le calcul de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que ses différentes approximations telles que la LDA et la GGA.
- ✓ Le chapitre III présente la méthode FP-LAPW incorporée dans le code WIEN2K.
- ✓ Dans le quatrième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de notre alliage.

CHAPITRE I

L'intérêt des demi-métaux

I.1. Introduction

Les alliages Heusler sont attirés par la communauté scientifique depuis leur découverte en 1903, lorsque Monsieur **F. Heusler** trouve le composé Cu_2MnAl comme un matériau ferromagnétique [1,2] malgré ses éléments constitutifs n'a pas de l'ordre ferromagnétique. Sans avoir aucun élément ferromagnétique comme Fe , Co , Ni et Gd . Ainsi, ce composé connu comme alliage Heusler a été démontré pour former l'antiphase thermique limitée, qui peut être utilisé pour les matériaux à mémoire et réfrigération magnétique.

En revanche, la recherche pour ce type de composés a connu une rupture pendant les décennies suivantes jusqu'à les années 1970 [3,4], une minorité des rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés.

Les alliages Heusler retrouvent un intérêt scientifique après la découverte du composé $MnNiSb$ par de **Groot et al.** [5] et dans Co_2MnSn par **Kubler et al.** [6] en 1983, où ils ont montré au sein de ces matériaux la propriété demi-métallique ferromagnétique.

La demi-métallicité doit être maintenue sous leur forme de film mince. Cela nécessite de surmonter les défis majeurs tels que la formation de la phase entièrement ordonnée et le désordre atomique sur les surfaces.

Composés Heusler X_2YZ

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

Tableau I.1 Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [7].

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres [8]. Ils sont classés en deux grandes familles en fonction de leur composition chimique où on distingue : la famille des demi-Heusler (*Half-Heusler*) avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets (*Full-Heusler*) avec une composition X_2YZ .

1.2. Les alliages half-Heusler

Les alliages half-Heusler ont une formule chimique XYZ et sont constitués de deux parties : une partie covalente et une autre partie ionique. X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe et Z est souvent un semi conducteur. Ils cristallisent dans une structure cubique ($C1_b$), avec le groupe d'espace $F43m$ ($N^{\circ}216$), qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z. Les positions occupées sont respectivement $(0, 0,0)$, $(1/4,1/4,1/4)$ et $(3/4,3/4,3/4)$, voir (Figure I.1).

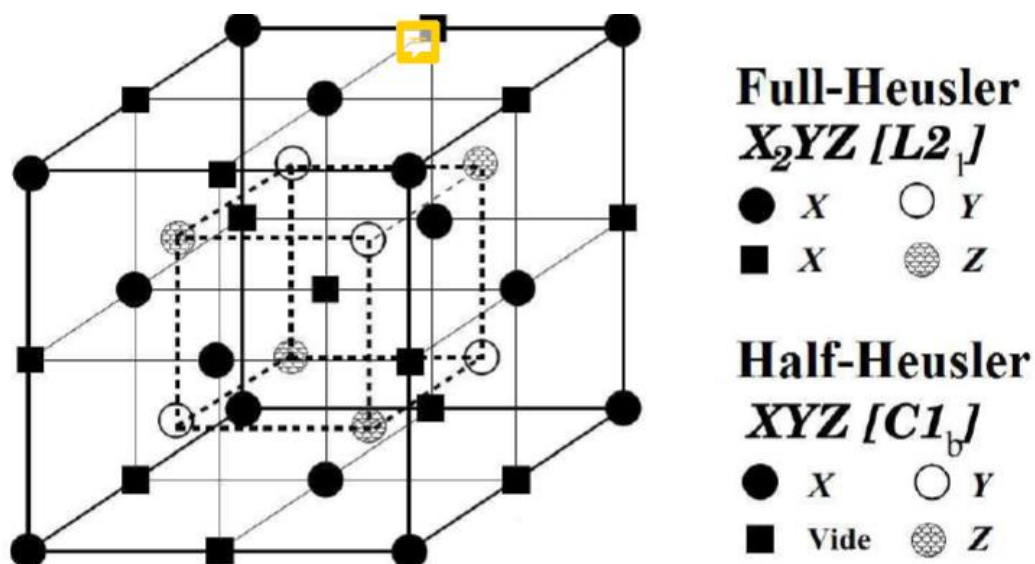


Figure I.1 Structure cristalline d'un alliage Heusler.

I.3. Les alliages Full-Heusler

I. 3.a. Les alliages Heusler réguliers

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

Cette structure se compose de quatre sous-réseaux *cfc* interpénétrés dont deux sont occupés par l'atome X . Une structure de type rock-salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X . Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure $CsCl$ [9].

I. 3.b. Les alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est, généralement, plus petite que celle de Y . En conséquence, les composés Heusler inverses cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est $XXYZ$ et le prototype est $CuHg_2Ti$ [10] avec le groupe d'espace $F 43m$ ($N^\circ 216$). Les atomes X occupent les sites non-équivalents A (0, 0,0) et B (1/4,1/4,1/4) tandis que les atomes Y et les atomes Z sont situés aux sites C (1/2,1/2,1/2) et D (3/4,3/4,3/4), respectivement. Cette structure peut être observée dans des composés avec des métaux de transition de différentes périodes [11]. Notons que habituellement, l'élément X est plus électropositif que Y . Contrairement à la structure Heusler normale où tous les atomes X remplissent les trous tétraédriques (Figure I.3); dans la structure Heusler inverse, les atomes X et Z forment un réseau rock-salt générant une coordination octaédrique et les atomes X restants ainsi que les atomes Y remplissent les trous tétraédriques avec une symétrie quadruple. Cette structure est encore décrite

par quatre sous-réseaux *cfc* qui interpénètrent (voir la figure I.4 (c)). Notons que AgLi_2Sb est le prototype de cette structure (la version imprimée ancienne de Parsons Hand book a utilisé CuHg_2Ti), mais la version électronique utilise correctement AgLi_2Sb en tant que prototype.

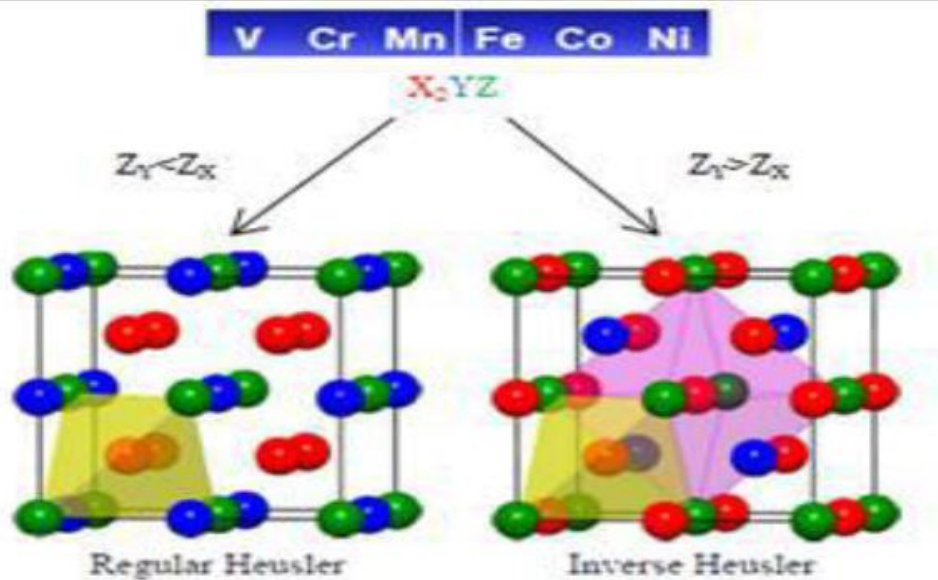


Figure I.2 Structures régulière et inverse d'un composé Heusler X_2YZ

I . 4. Les alliages Heusler quaternaires:

Une autre famille des alliages Heusler est appelée Heusler quaternaires, également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb [12]. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X , X' et Y sont des métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X , et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X' . La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à faces centrées est $X-Y-X'-Z$ qui est énergétiquement la plus stable [13].

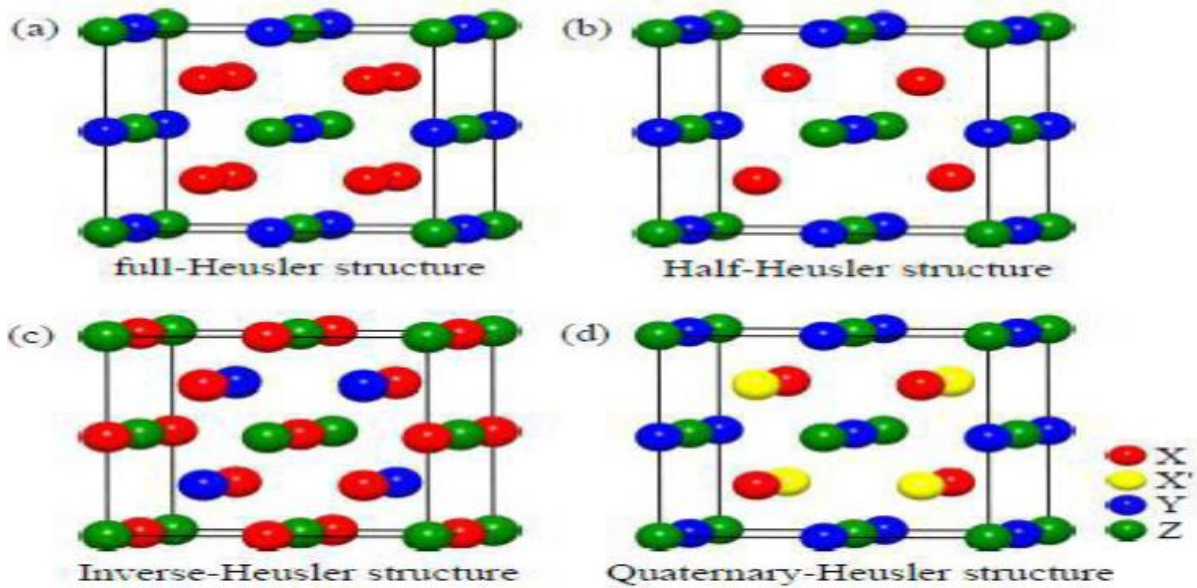


Figure I.3 Les différents types des structures Heusler a) Full-Heusler, b) Half-Heusler, c) Inverse-Heusler, d) Heusler Quaternaire.

I . 5. Les demi-métaux :

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. 1983) [14]. Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I .4).

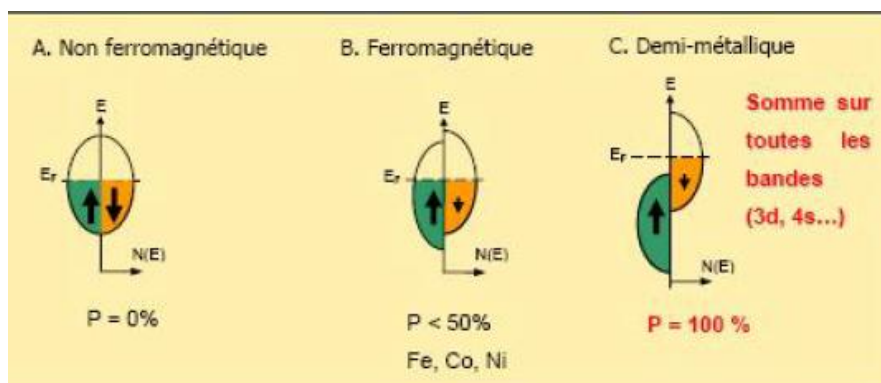


Figure. I .4 Présentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un composé: (A) non magnétique, (B) d'un matériau ferromagnétique et (C) d'un matériau demi-métallique.

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

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction [15].

I . 6. APPLICATION

I . 6. 1. La magnétorésistance géante GMR

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

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

Où $R \uparrow\downarrow$ et $R \uparrow\uparrow$ sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

Un dispositif qui met à profit le phénomène de GMR, et qui est grandement utilisé dans les têtes de lecture des disques durs, est la vanne de spin. Une vanne de spin est typiquement formée par un empilement Ferro/Métal/Ferro où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes. L'une des couches ferromagnétiques doit être capable désorienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée "douce". Généralement, des matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB. La deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la

direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités. Cette couche est appelée "dure".

D'une manière générale, des matériaux ferromagnétiques avec des coercitifs plus élevés que ceux de la couche douce sont utilisés, mais la différence de coercitif peut aussi être obtenue par "durcissement" à l'aide d'un couplage Ferro-Antifer, permettant de décaler le cycle d'hystérésis des couches ferromagnétiques.

I . 6 . 2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

La TMR peut être observée dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour le spin up et pour le spin down, de part et d'autre de la barrière.

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles (mémoires MRAM par exemple), exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction). Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparés par une barrière diélectrique, typiquement du MgO ou du Al₂O. Bien que les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [16], ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux de Moodera et al. Sur des empilements Co/Al₂O₃/ CoFe [17], que la TMR a connu un regain d'intérêt.

Depuis les années 2000, de nombreuses équipes se sont concentrées sur l'étude de la TMR avec différents types de matériaux ferromagnétiques. En 2004, Parkin et al. [18], et Yuasa et al. [19] ont observé une TMR de 200%, à température ambiante, pour un empilement Fe/MgO/Fe. Puis en 2009, Ikeda et al. [20], ont observé une TMR de 600%, à température ambiante, dans un empilement FeCoB/MgO/FeCoB.

Si un matériau présentait, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et non nulle pour l'autre (matériaux demi-métallique), la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100%. Les matériaux qui ont été prédits comme étant demi-métallique les plus connus sont le Fe₃O₄, le CrO₂ ou les alliages Heusler.

Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Même si des TMR élevées ont été observées dans des MTJ avec des électrodes d'alliage Heusler (330% à température ambiante [21]), les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

REFERENCES

- [1] M. Ziese and M. J. Thornton (Ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer).
- [2] C Chappert, A Fert and F N van Dau 2007 *Nature Mater.* 6 813.
- [3] P.J Webster, *J Phys Chem Solids* 32 (1971) 1221.
- [4] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys Rev Lett* 50 (1983) 2024.
- [5] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev B* 28 (1983) 1745.
- [6] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J Appl Phys* 91 (2002) 8340.
- [7] H. ZENASNI, « *Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler* », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [8] H. Tuzcuoglu, « *Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl* », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII, Thèse (2014).
- [9] S. Belghit. Etude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage de Heusler FeCo. Mémoire de Master en physique. Université de Larbi Tebessi-Tebassa 2016.
- [10] K. Özdoğan, I. Galanakis, First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet Cr_2MnSb , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321(15) (2009) L34-L36.
- [11] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.*, 39, 1, (2011).
- [12] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* **105**, 07E901 (2009).
- [13] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* **83**, 184428 (2011).
- [14] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. *Physics today*, 58 (1995).
- [15] F. Faid. Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe. 171 Pages. Thèse de doctorat. Génie Physique. Faculté de Physique. Univesité Mohamed Boudiaf. Oran Algérie (2018).
- [16] M. Jullière. *Physics Letters A*, 54:225 –226, 1975.

- [17] J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey. *Applied Physics Letters*, 69:708–710, 1996.
- [18] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.H. Yang. *Nature materials*, 3:862–867, 2004.
- [19] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. *Nature materials*, 3:868–871, 2004.
- [20] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. *Applied Physics Letters*, 93:082508, 2008.
- [21] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. *Applied Physics Letters*, 95:182502, 2009.

Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle De la Densité

INTRODUCTION :

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques, structurales et magnétiques des systèmes les plus complexes ; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation Schrödinger (équation II.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

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

où **E**: Energie totale du système

Ψ: Fonction d'onde (fonction propre)

H: Hamiltonien.

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de N particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II.2})$$

où, T_{noy} l'énergie cinétique des noyaux, $V_{noy-noy}$ l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{noy-el} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{el-el} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_{el} l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (II.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables.

II.2 LES APPROCHES *ab-initio*

II.2.1 L'EQUATION DE SCHRÖDINGER :

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

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \quad (\text{II.3})$$

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

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

où m : est la masse de l'électron.

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

M_k : est la masse du noyau.

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

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

D'une façon condensée, H s'écrit :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II.5})$$

où T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux.

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

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

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

La résolution de l'équation (II.3) constitue un problème à N corps et demeure impossible sans approximations.

II.2.2 L'APPROXIMATION DE BORN ET OPPENHEIMER

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon *Born et Oppenheimer* [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation devient :

$$H_{total} = T_e + V_n + V_{ee} \quad (\text{II.6})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.6) dont les premières sont les méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg et Khon*. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

II.2.3 APPROXIMATION DE HARTREE

L'approximation de Hartree [2], dite de champ moyen, permet de ramener le problème d'interaction à N-corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans un champ moyen produit par le restant des électrons. C'est la séparation des variables électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale Ψ est le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques φ_i

$$\Psi_{approx\ h\acute{e}e} = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.7})$$

On obtient alors une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde (ou orbitale) φ_i

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) + V_{eff} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

Ce sont les équations de Hartree et ε_i représente le niveau électronique correspondant à (r) . Le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron et le deuxième terme exprime le potentiel effectif que subit l'électron sous l'influence du noyau ainsi que celui des autres électrons. Ce dernier doit prendre en compte l'interaction électron noyau décrite par l'équation (II.9) :

$$V_N(\vec{r}) = Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \quad (\text{II.9})$$

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

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II.10})$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Les fonctions propres de la solution de l'équation (II.8) permettent de calculer la nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ} \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

L'équation (II.13) exprime l'équation de Poisson qui permet de faire le lien entre le potentiel de Hartree V_H et la densité électronique.

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

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

II.2. 4 APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

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

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour régler ce problème, Fock [3] proposa de construire la fonction d'onde du système électronique en tenant compte du principe de Pauli. Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater construit sur les états mono-électroniques :

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.14})$$

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

électronique totale qui est une généralisation de l'équation de Hartree, est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

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

(II .15)

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

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour '*Density Functional Theory*', est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs *ab-initio* de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces. Une première approche a été proposée par *Thomas* et *Fermi* dans les années 1920 [4, 5]. Un pas important a été franchi dans l'étude de la structure électronique avec la formulation de cette théorie par *Hohenberg* et *Kohn* [6].

II . 3. 1. THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est fondée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants [6,7] :

Théorème 1: « Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ ».

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.16})$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.17})$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors il est facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Mais malheureusement, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucune indication concernant la forme de $F[\rho]$ [8]. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment permettant de traiter ce problème [9].

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

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [10] en 1965 est de ramener le système de Ne électrons interagissant à un système fictif de Ne électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ à Ne électrons à un problème à Ne fonctions d'ondes mono-électroniques $\Phi(r)$ appelées états de Kohn-Sham. On note $T_{ind}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de Ne électrons indépendants et $V_{ind}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{II.18})$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{XC}[\rho] \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II}.19)$$

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II}.20)$$

$E_{XC}[\rho]$ Est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II}.21)$$

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

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} - V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r)dr = 0 \quad (\text{II}.22)$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

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

Le terme entre parenthèses de l'équation (II-23) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham

$$F_{HF}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II}.23)$$

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{hartree}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II}.24)$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{hartree}(r) = \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} \quad (\text{II}.25)$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II}.26)$$

Avec (II.23) et (II.19) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des Ne équations de Schrödinger mono-électroniques qui permet de trouver les Ne états Kohn- Sham $\Phi_i(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \rho(\vec{r}) \right] \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II}.27)$$

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.28})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II.1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn-Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ψ de N_e électrons du système.

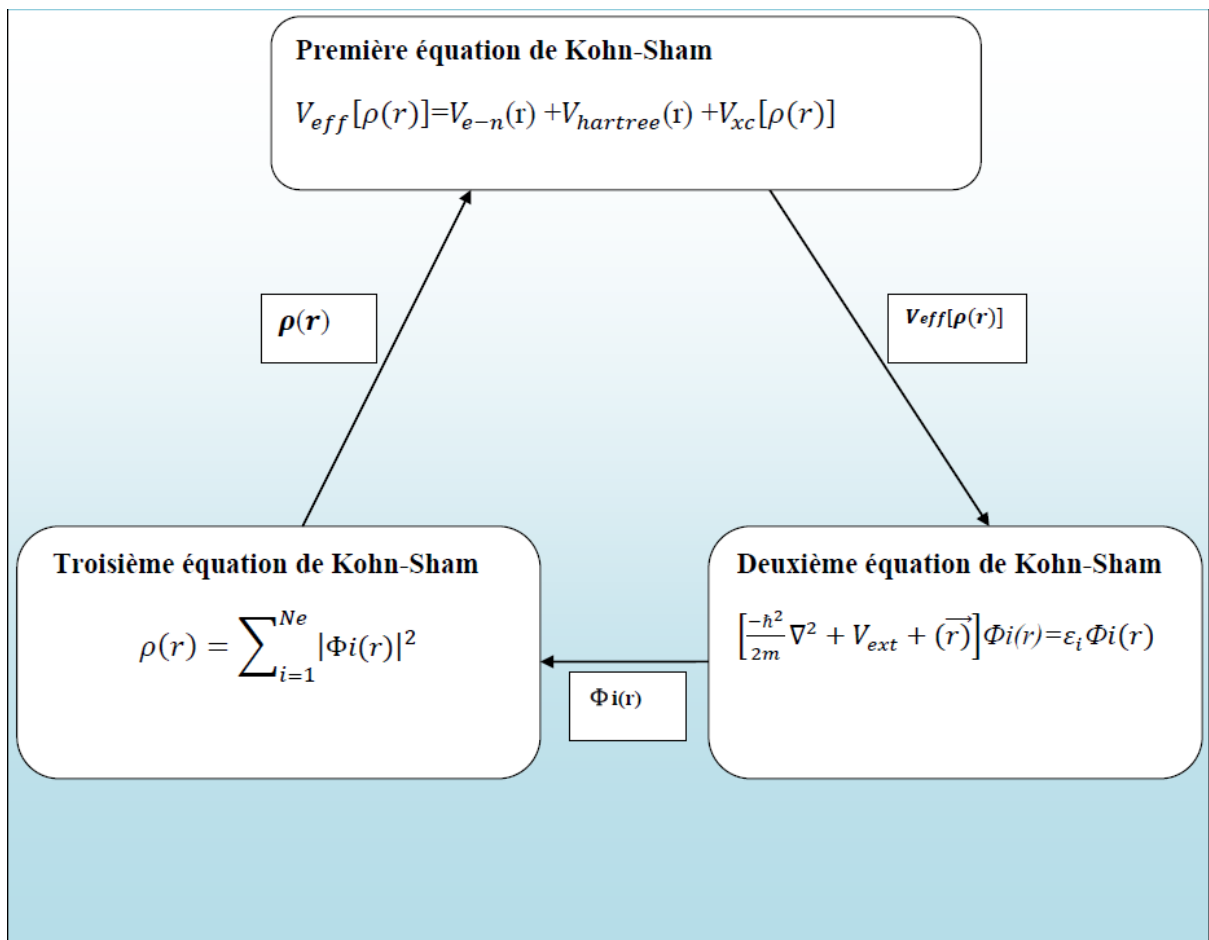


Figure II -1. Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

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

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA.

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

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme suit:

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n] dr \quad (\text{II}.29)$$

où $\varepsilon_{xc}[n]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons. La fonction $\varepsilon_x[n]$ peut être décomposée en une contribution d'échange et une autre de corrélation $\varepsilon_c[n]$:

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n] \quad (\text{II}.30)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac :

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (\text{II}.31)$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle ; on parle alors d'approximation LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [10] et permet de résoudre certains problèmes liés à l'approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n_\alpha(\vec{r})^{4/3} n_\beta(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (\text{II}.32)$$

où α et β expriment les spins up et down.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantique établis par Ceperley [11] et par Ceperley et Alder [12] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Perdew-Zunger [13] ou Volko-Wilkes-Nusair [14].

« L'approximation LSDA est ainsi une approximation des premiers principes, dans le sens où ses paramètres ne sont pas interpolés empiriquement à des résultats calculés ou expérimentaux autres que ceux pour lesquels sa forme est exacte. » J. Perdew et al (1996) [15].

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange-corrélation.

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

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) E_{XC}[n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3r \quad (\text{II.33})$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer

comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [16], PW (Perdew-Wang) ou bien encore mPW (modified Perdew-Wang) [20]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [16], P (Perdew86) ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [18] sont construites de cette manière.

II. 4. Résolution de l'équation de Kohn-Sham :

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution le problème de "n" équations en simples équations d'électrons indépendants dites les équations de Kohn-Sham [25], de la forme suivante :

$$H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = E_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II} .34)$$

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} + V_{ext} \quad (\text{II} .35)$$

H_{KS} : Hamiltonien de Kohn-Sham.

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

$$\varphi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II} .36)$$

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

Nous avons maintenant une méthode pratique pour résoudre le problème électronique des états fondamentaux, si la densité électronique est donnée, toutes les propriétés d'un système peuvent être calculées via l'approche de Kohn-Sham. Ceci est devenu possible grâce au modèle des électrons indépendants, mais pour le calcul pratique de

l'énergie d'échange et corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA) pour évaluer ce terme [20].

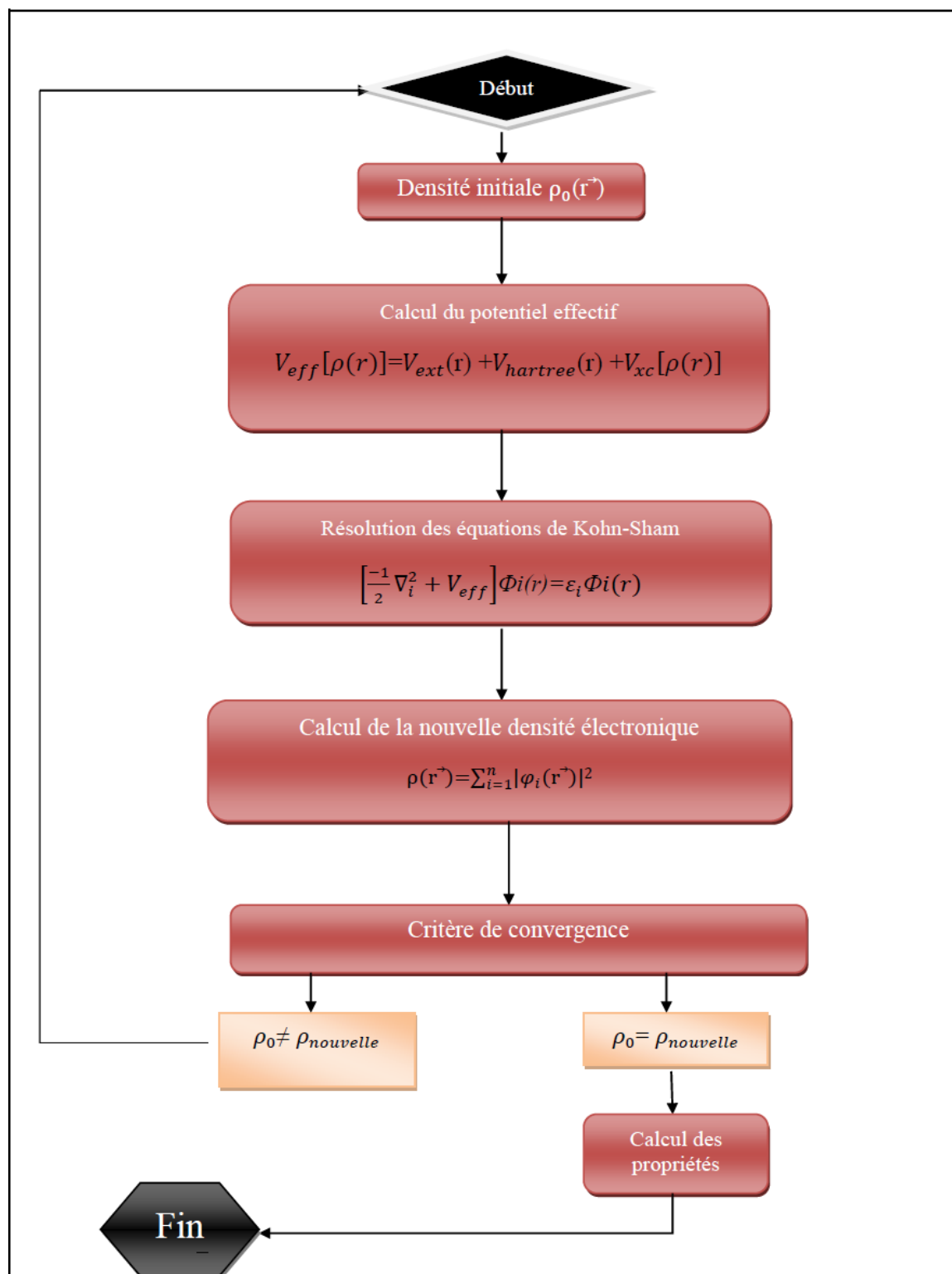


Figure II-2 Organigramme de la procédure auto-cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham.

II. 5. CONCLUSION

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

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

REFERENCES

- [1]. M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [2]. Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part i. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [3]. Vladimir Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2):126–148, 1930.
- [4]. L. H. Thomas, The calculation of atomic field, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [5]. E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) 73.
- [6]. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [7]. H. ABBASSA, « *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler* », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [8]. I. ABDELLAOUI, « *Etude du magnétisme dans les oxydes métalliques : TiO_2 et HfO_2* », Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Mémoire de Magister, 2011.
- [9]. R. Arras, « *Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces $Fe_3O_4/MgO(001)$* », Université Toulouse III-Paul Sabatier, Thèse Doctorat, (2010).
- [10]. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, vol. 81, 1951, p. 385-390.
- [11]. D. Ceperley, *Phys. Rev. B*, vol. 18, 1978, p. 3126-3138.
- [12]. D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, 1980, p. 566-569.
- [13]. J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 23, 1981, p. 5048-5079.
- [14]. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, vol. 58, 1980, p. 1200-1211.
- [15]. J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, vol. 54, 1996, p. 16533-16539.
- [16]. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, vol. 38, 1988, p. 3098.
- [17]. J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, vol. 33, 1986, p. 8800-8802.
- [18]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, 1996, p. 3865-3868.

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

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

CHAPITRE III

Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

III. 1. Introduction :

Une fois les fonctionnelles d'échange et corrélation sont connues, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn et Sham. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui circulent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes.

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait par plusieurs méthodes numériques. Nous basons notre étude, dans ce chapitre, sur les concepts fondamentaux de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées [1]. Cette dernière est une technique utilisée pour résoudre les équations Kohn et Sham de la DFT. En effet, diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la structure électronique des solides : les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales, les méthodes semi-empiriques où on doit utiliser dans les calculs plus des données fondamentales, des résultats expérimentaux, et finalement, les méthodes empiriques dont les calculs ne peuvent être effectués que par des résultats expérimentaux.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes ab-initio basées sur des concepts théoriques, c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience. Ces méthodes sont dites de premiers principes car leurs calculs sont faits à partir des premières informations qu'on a sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui constituent le solide. Parmi ces méthodes on trouve la LCAO [2, 3], OPW [3, 4], APW [5]...etc.

Les méthodes qui ont permis de gagner beaucoup de temps de calcul, sont les méthodes linéarisées de Andersen [1] : Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO).

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite : méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [6-

7]. Pour bien comprendre la méthode LAPW, il faut savoir d'abord les principes sur lesquels repose la méthode APW qu'elle en dérive.

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

III. 2. 1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [5] a présenté la méthode des ondes planes augmentées qui 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 ils 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.

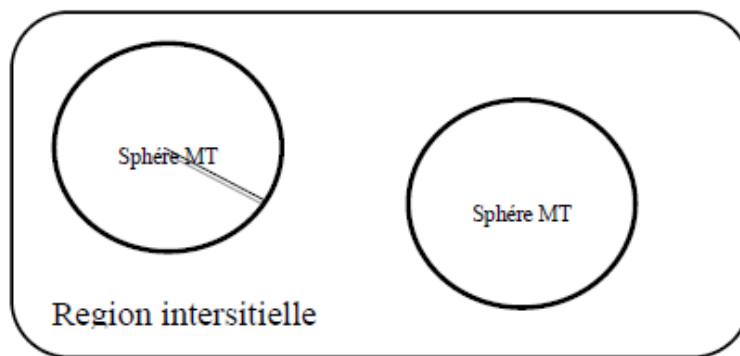


Figure III-1 Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.

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

$$\begin{cases} \varphi(r) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère } R_{MT} \\ \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)} & \text{hors de la sphère } R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

où Ω est le volume de la cellule unitaire, $A_{l,m}$ et C_G sont des coefficients de développement $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques et U_l la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui est donnée par :

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

$V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin) et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [8] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

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

telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . 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 à la surface de la sphère MT , les coefficients $A_{l,m}$ 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 :

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

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnel 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_1 seulement. En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G , ce qui signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Le problème de la méthode APW est qu'on trouve dans le dénominateur de la fonction $U_l(R_{MT})$ le paramètre E_1 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 [9] et Andersen [1]. 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_1 , soit donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III. 2. 2. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) :

Une fois les fonctions de base et leurs dérivés sont rendues continus selon qu'elles sont devenues des fonctions radiales à énergie E_1 fixe, on se retrouve devant un schéma plus flexible et plus précis de la structure de bande des solides qui est : la méthode LAPW. La LAPW a vécu donc un grand succès après l'amélioration de la linéarisation introduite par Andersen, on cite maintenant quelques principes de la LAPW dont les détails se trouvent dans l'ouvrage de D. Singh [10].

Dans la méthode LAPW, à l'intérieur de la sphère atomique MT , les fonctions d'ondes sont présentées sous forme de combinaison linéaire des solutions radiales $U_l(r)Y_{l,m}(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r)Y_{l,m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies comme dans l'équation (III-3) de la méthode APW et les fonctions dérivées U' doivent satisfaire la condition suivante :

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

Les LAPWs sont des ondes planes dans la zone interstitielle de la cellule unitaire qui atteignent les fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la frontière. Dans cette méthode, aucune approximation de forme n'est faite, raison pour laquelle on désigne souvent ce procédé par le « tout potentiel LAPW » (Full Potential FP-LAPW). Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW :

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

où les coefficients $B_{l,m}$ correspondant à la fonction $U_l(r)$ sont de même nature que les coefficients $A_{l,m}$.

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{III.7})$$

telle que $0(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure, la méthode LAPW a assuré la continuité de la fonction d'onde à la frontière de la sphère MT, mais concernant les calculs, ces derniers perdent leur précision par rapport à la méthode APW. La méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $0(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bande de l'ordre de $0(E - E_l)^4$. Malgré ces erreurs, les fonctions d'ondes augmentées linéairement LAPW forment une bonne base pour obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie relativement large et cela pour une seule valeur de l'énergie E_l . Si ceci est impossible, on peut diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui présente une grande simplification par rapport à la

méthode APW. En général, si U_l prend la valeur nulle à la surface de la sphère, sa dérivée U'_l sera différente de zéro, ce qui résout le problème de continuité à la surface de la sphère MT dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{11} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [11] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base utilisée sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

III. 3. Rôle des énergies de linéarisation

Les fonctions d'onde augmentées U_l et U'_l doivent satisfaire à la condition qu'elles soient orthogonales aux états de cœur dans la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . En conséquence, on risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Le problème du non orthogonalité de quelques états de cœur n'est pas traité par la méthode APW, et l'utilisation de la méthode FP-LAPW nous oblige de choisir l'énergie E_l délicatement. Alors, pour effectuer le calcul, E_l doit subir une modification.

Dans ce cas, la solution idéale est d'utiliser un développement en orbitales locales. Néanmoins, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, alors, nous devons choisir un rayon de la sphère MT le plus grand possible.

Enfin, les diverses énergies E_l devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergies 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 cette dernière a le même.

III.4 DEVELOPPEMENT EN ORBITALES LOCALES

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [1]. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ce qui n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [12, 13] et les métaux de transition [14, 15]. 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, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [11] a exprimé les orbitales locales 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 :

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

tels que les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et aussi pour un atome donné car dans la cellule unitaire, tous les atomes doivent être pris en considération et non seulement les atomes inéquivalents. Les orbitales locales peuvent également être utilisées, en plus du traitement des états de semi-cœur, pour améliorer la base des bandes de conduction. Cette amélioration qu'a subie la méthode LAPW est à l'origine

du grand succès de la méthode de linéarisation dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.4.2.METHODE APW+LO

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

Sjösted, Nordström et Singh [16] ont apporté une amélioration en utilisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée APW+lo et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle qui est nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

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

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

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes des nombres l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [17].

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

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à tout potentiel FP-LAPW [18], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel, ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « full potential ». Cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

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

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

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

III.6 Le code WIEN2K

Le code de simulation WIEN2k a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwartz K., Sorintin P. et Trickey S. B. en 1990 [19, 20]. La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2k.

Dans les années qui suivent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...). Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2011).

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par C-SHEL SCRIPT. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

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

NN : un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

SYMMETRY : 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.

KGEM : génère une maille k dans la zone de Brouillin

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

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

LAPW0 : génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : calcule les états du cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités d'entrée et de sortie.

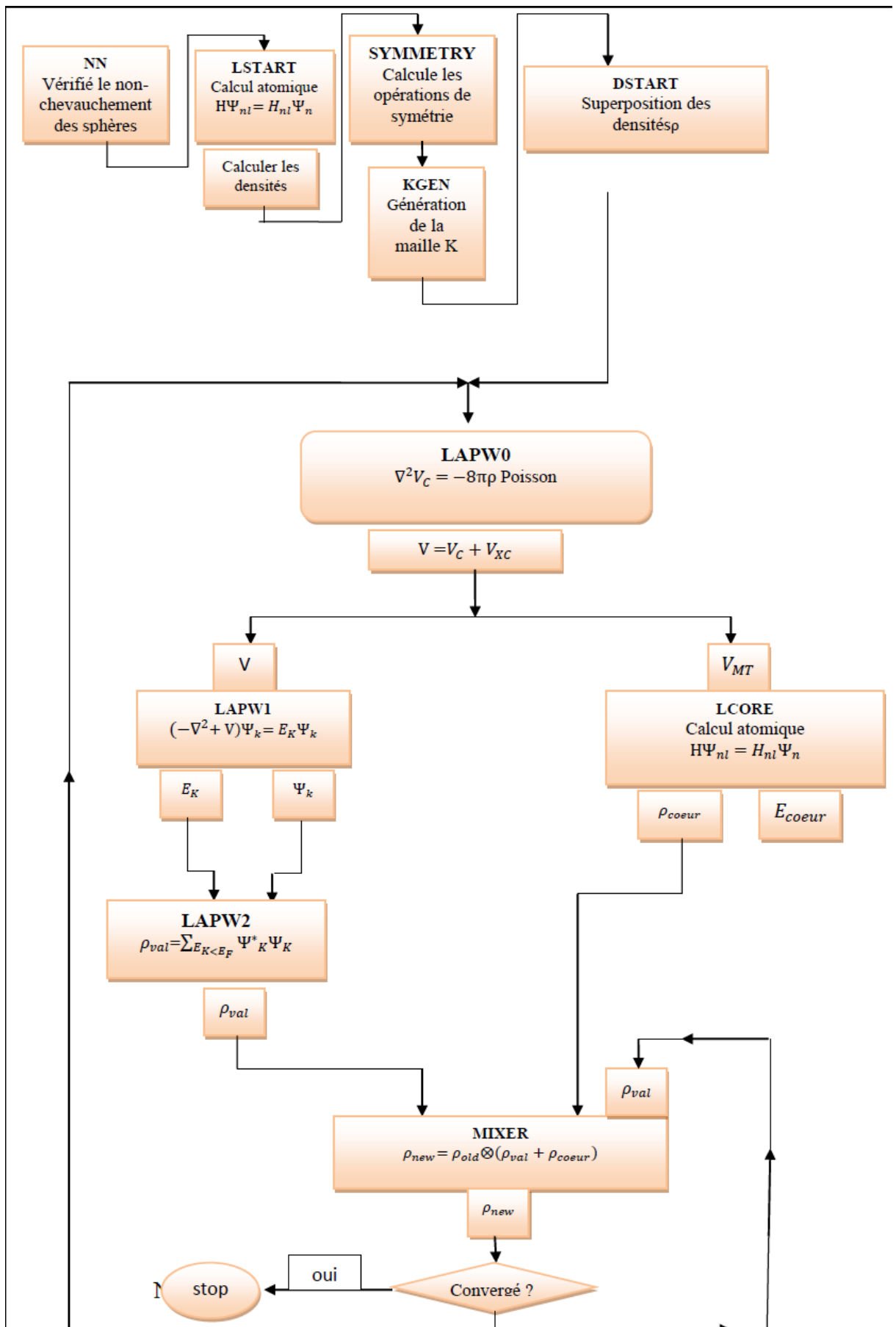


Figure III-2 Organigramme des programmes du code WIEN2k.

III. 7. Conclusion

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

REFERENCES

- [1]. Andersen, O.K., *OK Andersen*, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975). *Phys. Rev. B*, 1975. **12**: p. 3060.
- [2]. Bloch, F., *F. Bloch*, *Z. Phys.* 52, 555 (1928). *Z. Phys.*, 1928. **52**: p. 555.
- [3]. Slater, J.C., *The self-consistent field for molecules and solids*. Vol. 4. 1974: McGraw-Hill.
- [4]. Herring, C., *A new method for calculating wave functions in crystals*. *Physical review*, 1940. **57**(12): p. 1169.
- [5]. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. *Physical review*, 1937. **51**(10): p. 846.
- [6]. Schrödinger, E., *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*. *Physical review*, 1926. **28**(6): p. 1049.
- [7]. Kiréev, P., *La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir*, 1975, Moscou.
- [8]. Slater, J., *Energy band calculations by the augmented plane wave method*, in *Advances in quantum chemistry* 1964, Elsevier. p. 35-58.
- [9]. Koelling, D., *DD Koelling and GO Arbman*, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975). *J. Phys. F*, 1975. **5**: p. 2041.
- [10]. Singh, D., *Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW*, 1994, Method, Kluwer Academic.
- [11]. Singh, D., *D. Singh*, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991). *Phys. Rev. B*, 1991. **43**: p. 6388.
- [12]. Singh, D., *DJ Singh*, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991). *Phys. Rev. B*, 1991. **44**: p. 7451.
- [13]. Goedecker, S., *S. Goedecker and K. Maschke*, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990). *Phys. Rev. B*, 1990. **42**: p. 8858.
- [14]. Goedecker, S., *S. Goedecker and K. Maschke*, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990). *Phys. Rev. B*, 1990. **42**: p. 8858.
- [15]. Blaha, P., et al. *Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions*. *Physical Review B*, 1992. **46**(3): p. 1321.

- [16]. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid state communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
- [17]. Schwarz, K., *DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **176**(2): p. 319-328.
- [18]. Chabal, Y.J., *Surface infrared spectroscopy*. Surface Science Reports, 1988. **8**(5-7): p. 211-357.
- [19]. BENDAIF, S., *Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires*, 2015, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR–ANNABA.

CHAPITRE IV

Résultats & Discussions

IV. 1. Introduction

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

En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques à faces centrées du réseau de Bravais cubique. Ils se cristallisent, généralement, soit dans la structure $L2_1$ (groupe spatial $Fm-3m$ n° 225) avec $AlCu_2Mn$ 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.

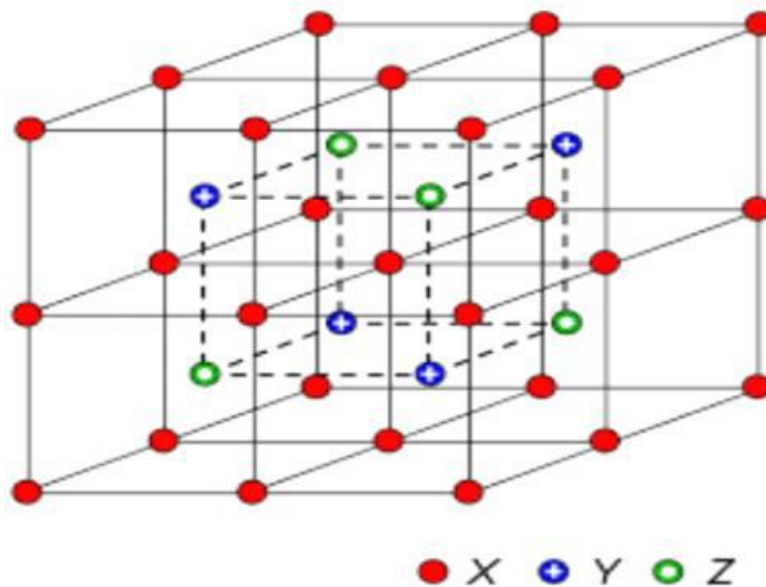


Figure IV-1 Représentation schématique de la structure $L2_1$ pour les alliages Full Heusler de type X_2YZ .

Récemment, des études théoriques ont montré que certains alliages half ou full Heusler, ne contenant pas des métaux de transition, présentent le comportement demi métallique [1-6]. Ces alliages peuvent avoir de hautes températures de Curie et de faibles moments magnétiques ce qui donne un avantage majeur dans les applications en spintronique. Tout cela fait de cette classe d'alliages de bons candidats pour la recherche de nouveaux matériaux demi-métallique.

L'objectif du présent travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et le magnétisme de l'alliage Full-Heusler KSrN_2 au moyen des premiers principes basés 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 KSrN_2 . Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k [7] basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [8,9]. Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [10]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé GGAPBEsol (2008) [11].

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} . 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 [12] avec 3000 points.

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

Atome	N	K	Sr
R_{MT} (u.a ou Bohr)	2.0	2.1	2.3

Tableau IV-1 Rayons muffin-tin R_{MT} des éléments constituant le composé KSrN_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 $KSrN_2$ et dans la structure $L2_1$, les atomes N occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome K occupe le site B (1/4, 1/4, 1/4) et l'atome de Sr occupe le site D (3/4, 3/4, 3/4). Dans la structure inverse, les atomes N(1) et N(2) occupent les sites non-équivalents A (0, 0,0) et B (1/4,1/4,1/4), respectivement tandis que les atomes K et Sr 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 $KSrN_2$. 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 $KSrN_2$ 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 ΔE 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 la plus stable, nous sommes amenés à tracer les énergies totales en fonction du volume pour les deux structures à l'état FM comme le montre la figure IV-4. On trouve que pour le composé $KSrN_2$, 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 $KSrN_2$.

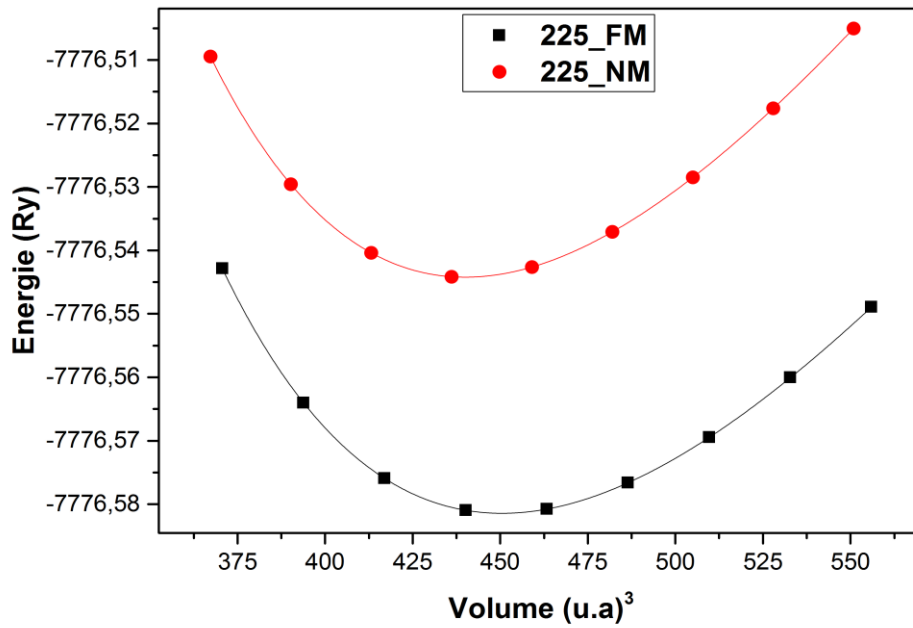


Figure IV-2 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage $KSrN_2$ dans la structure $AlCu_2Mn$ pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

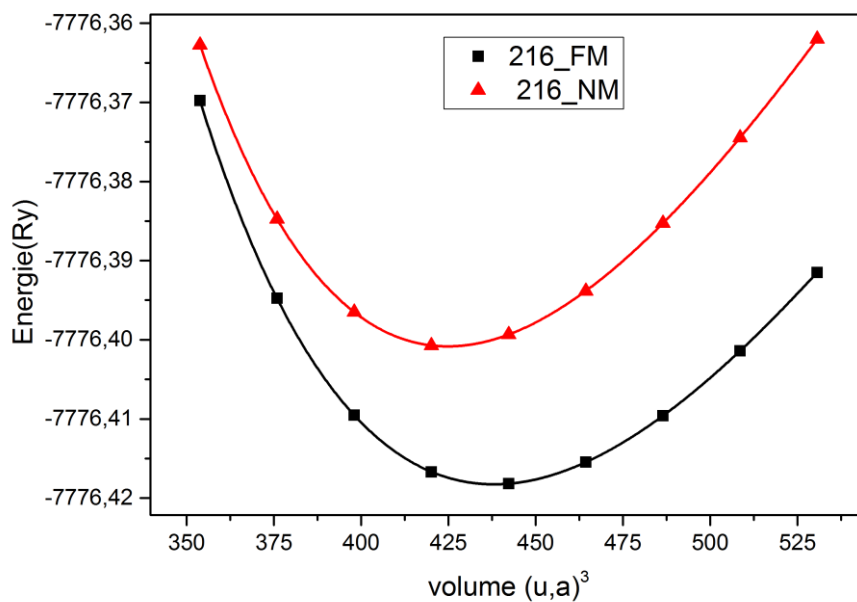


Figure IV-3 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage $KSrN_2$ dans la structure $CuHg_2Ti$ pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

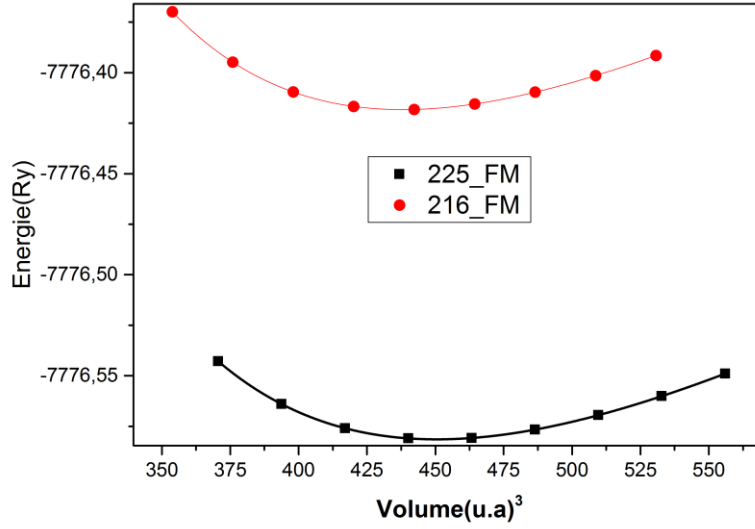


Figure IV-4 Energie totale calculée en fonction du volume pour l'alliage $KSrN_2$ dans les deux structures $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$ pour l'état ferromagnétique (FM).

Pour déterminer les paramètres structuraux de l'alliage Full Heusler $KSrN_2$ pour les deux structures de types $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$, nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume. Le paramètre de maille du réseau à l'équilibre a (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 sont déterminés après ajustement de l'énergie totale E en fonction du volume V à l'équation d'état de Birche-Murnaghan [13] donnée par:

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

où:

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

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

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

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

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

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

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

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV-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 [14] dans la structure AlCu_2Mn pour la phase FM de l'alliage KSrN_2 . On remarque aussi que les modules de compression B des états magnétiques sont inférieurs à ceux des états non magnétiques contrairement aux paramètres de maille d'équilibre pour les deux types de structure.

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

$$E_{coh}(\text{KSrN}_2) = E_{tot}(\text{KSrN}_2) - [2E_{tot}(N) + E_{tot}(K) + E_{tot}(Sr)] \quad (\text{IV.5})$$

Où $E_{tot}(\text{KSrN}_2)$ se réfère à l'énergie totale de l'alliage. $E_{tot}(N)$, $E_{tot}(K)$ et $E_{tot}(Sr)$ 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 CuHg_2Ti est inférieure, en valeur absolue, à celle de la structure AlCu_2Mn puisque cette dernière est l'état fondamental de l'alliage KSrN_2 où il est énergétiquement plus stable.

Type de structure	a (Å)	$V_0(u. a)^3$	$E_0(\text{Ry})$	B(GPa)	B'	$E_{coh}(\text{eV})$
225 (FM)	6.4394 6.494 ^[14]	450.4699	-7776.581433	56.50 78 ^[14]	4.3949	-10.88 -17.27 ^[14]
225 (NM)	6.3890	439.9907	-7776.544221	61.65	4.3519	-10.37
216 (FM)	6.3799	438.1102	-7776.418253	58.21	4.7765	-8.66
216 (NM)	6.3149	424.8484	-7776.400833	66.36	4.7615	-8.42

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_2Mn et CuHg_2Ti dans les phases FM et NM de l'alliage KSrN_2 .

IV-4 Propriétés électroniques

IV-4-1 Structures de bandes

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

On a calculé les structures de bandes polarisées en spin du composé KSrN_2 pour le type de structure AlCu_2Mn , 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 Γ , ce qui signifie qu'il existe un gap indirect G_{Maj} d'une valeur considérable de 4.111 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 KSrN_2 est semiconducteurs

(isolant) 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 KSrN_2 est un vrai demi-métal ferromagnétique à l'équilibre.

On note que le gap G_{Maj} est légèrement inférieur à celui de la référence [14]. Cette différence est attribuée au fait que les auteurs de la référence [14] ont utilisé la méthode TB-LMTO avec l'approximation LSDA tout en sachant que la GGA souestime 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 0,41 eV. Elle est légèrement supérieure à celle citée dans la référence [14]. Les valeurs des gaps G_{Maj} et G_{HM} sont rapportées dans le tableau IV-3.

Le composé KSrN_2	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)
	4.111	4.768 ^[14]	0.41	0.355 ^[14]

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 KSrN_2 dans la structure de type AlCu_2Mn .

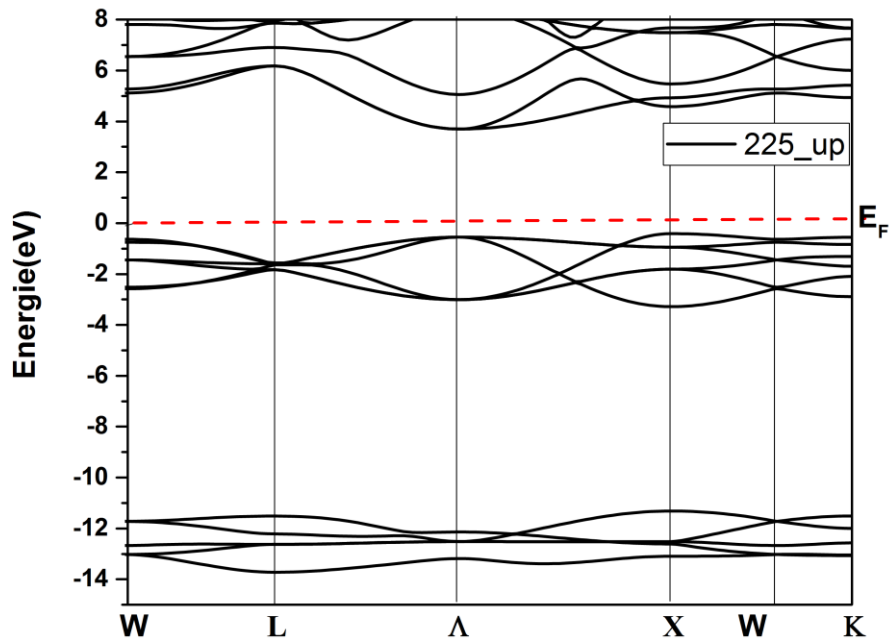


Figure IV-5-a Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage K Sr N_2 pour des spins majoritaires dans la structure de type AlCu_2Mn .

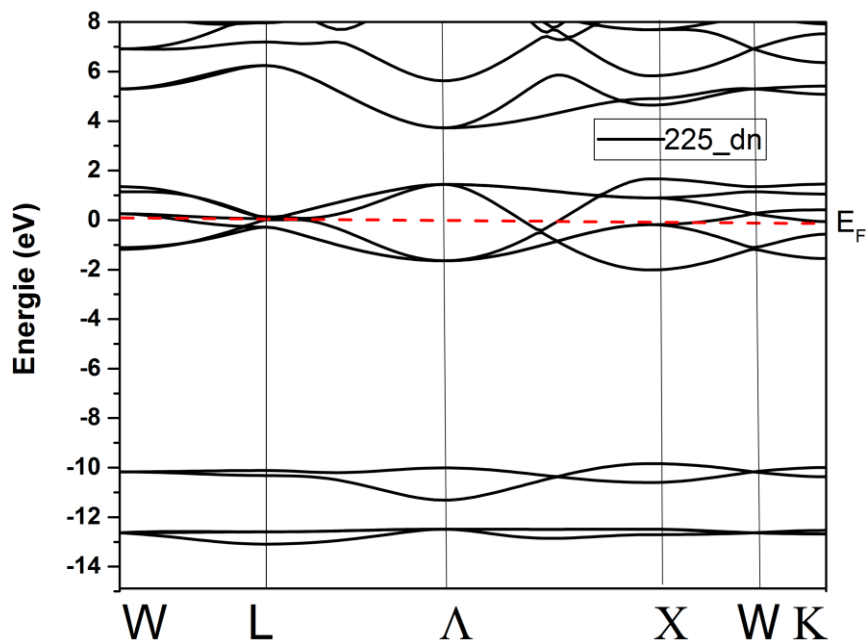


Figure IV-5-b Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage K Sr N_2 pour des spins minoritaires dans la structure de type AlCu_2Mn .

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

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

Pour mieux comprendre la nature de la structure des bandes et appréhender l'origine du magnétisme, on a également représenté les densités d'états électroniques totale et partielles polarisées en spin de l'alliage KSrN_2 dans la structure régulière (AlCu_2Mn). La Figure IV-6 montre ces DOS calculées à l'équilibre. D'après cette figure, on constate que le composé KSrN_2 présente un gap énergétique large 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 KSrN_2 est un vrai demi-métal.

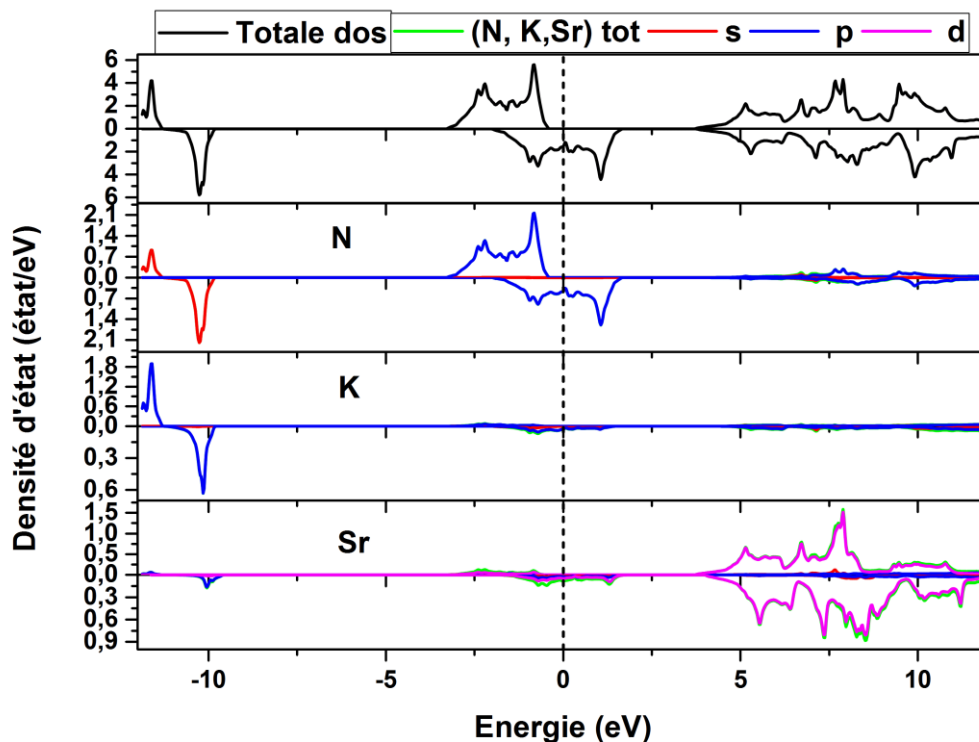


Figure IV-6 Densités des états totale et partielles des atomes N, K et Sr de l'alliage KSrN_2 dans la structure de type AlCu_2Mn à l'équilibre.

Les régions d'énergie inférieures à -10 eV ne sont pas identiques dans les deux chaînes de spin up et spin down, elles appartiennent principalement aux états *s* de l'atome N et aux états *p* de l'atome K. Les principales contributions dans la région énergétique entre -3 et 2 eV autour du niveau de Fermi proviennent des états *p* de l'atome N. En effet, on peut également noter à partir des DOS partielles qu'il existe une différence importante entre les états de spins majoritaire et minoritaire de l'atome N 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 N. La gamme d'énergie au dessus de 4 eV se compose essentiellement des états *d* de l'atome Sr.

IV-5 Propriétés magnétiques

Le tableau IV-4 présente les valeurs des moments magnétiques total M_{tot} , atomiques et interstitiel de l'alliage Heusler KSrN_2 dans la structure de type AlCu_2Mn calculés au paramètre de maille d'équilibre. On constate que le moment magnétique total est exactement égal à $3.000 \mu_B$ à l'équilibre, ce qui révèle le caractère demi-métallique de l'alliage KSrN_2 . D'après le tableau IV-4, le moment magnétique total provient principalement de l'atome N. Cela est dû au décalage important entre les états de spins majoritaire et minoritaire de cet atome. On remarque aussi qu'une contribution considérable provient du moment magnétique interstitiel à cause de la différence en électronégativité entre l'anion N et les cations K et Sr.

Le composé KSrN_2	M_{tot}	M_N	M_K	M_{Sr}	$M_{interst}$
La structure AlCu_2Mn	3.000 3.0 ^[14]	1.265 1.417 ^[14]	0.019 0.038 ^[14]	0.018 0.128 ^[14]	0.433

Tableau IV-4 Les valeurs du moment magnétique total, des moments magnétiques partiels et interstitiels du composé KSrN_2 dans la structure AlCu_2Mn calculées au paramètre de maille d'équilibre. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr (μ_B).

De plus et comme le montre également le tableau IV-4, les atomes Sr et K ont une petite 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 remarque aussi que les moments magnétiques partiels des atomes K, Sr et N sont alignés parallèlement. En conséquence, l'alliage KSrN_2 est un composé demi-métallique ferromagnétique.

Selon la règle de Slater-Pauling, le moment magnétique calculé doit avoir une valeur entière pour qu'un composé soit un demi-métal. Le moment magnétique total calculé du composé Heusler KSrN_2 a une valeur entière de $3.00 \mu_B$. La relation appropriée selon la règle de Slater-Pauling est donnée par la formule $M_{tot} = (16 - Z_{tot}) \mu_B$ 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 KSrN_2 , le moment magnétique total est de $3 \mu_B$ par unité de formule ce qui est en parfait accord avec la relation citée puisque Z_{tot} est 13: 10 des deux atomes N ($2s^2 2p^3$), 1 de l'atome K ($4s^1$) et 2 de l'atome Sr ($5s^2$).

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

Les processus expérimentaux de croissance entraînent une déviation du paramètre de maille par rapport à la valeur calculée. Par conséquent, il est utile d'étudier l'effet de variation des constantes du réseau sur les propriétés du composé KSrN_2 pour les futures investigations théoriques et la synthèse technique.

Le tableau IV-5 classe les moments magnétiques totaux, atomiques et interstitiels calculés pour le composé KSrN_2 correspondant aux différents paramètres de maille, pour lesquels le composé garde toujours la nature demi-métallique. L'intervalle de demi-métallicité est compris entre $a = 6.034 \text{ \AA}$ et $a = 6.907 \text{ \AA}$. En dehors de cet intervalle, le composé KSrN_2 devient un ferromagnétique classique sans caractère demi-métallique.

La figure IV-7 présente les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes N, K et Sr dans la structure régulière de type AlCu₂Mn en fonction du paramètre de maille de l'alliage Heusler KSrN₂.

a (Å)	M_{tot}	M_N	M_K	M_{Sr}	$M_{inters\ et}$
6.034	3.000	1.26668	0.03879	0.04149	0.38638
6.157	3.000	1.26571	0.03142	0.03310	0.40410
6.276	3.000	1.26508	0.02556	0.02620	0.41812
6.389	3.000	1.26480	0.02070	0.02048	0.42934
6.500	2.999	1.26503	0.01669	0.01568	0.43757
6.606	2.999	1.26578	0.01345	0.01153	0.44339
6.709	2.999	1.26708	0.01077	0.00789	0.44715
6.809	2.999	1.26891	0.00852	0.00468	0.44894
6.907	2.999	1.27120	0.00661	0.00181	0.44917

Tableau IV-5 Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes N, K et Sr calculés, en unité μ_B , pour le composé KSrN₂ dans la structure de type AlCu₂Mn en fonction du paramètre de maille.

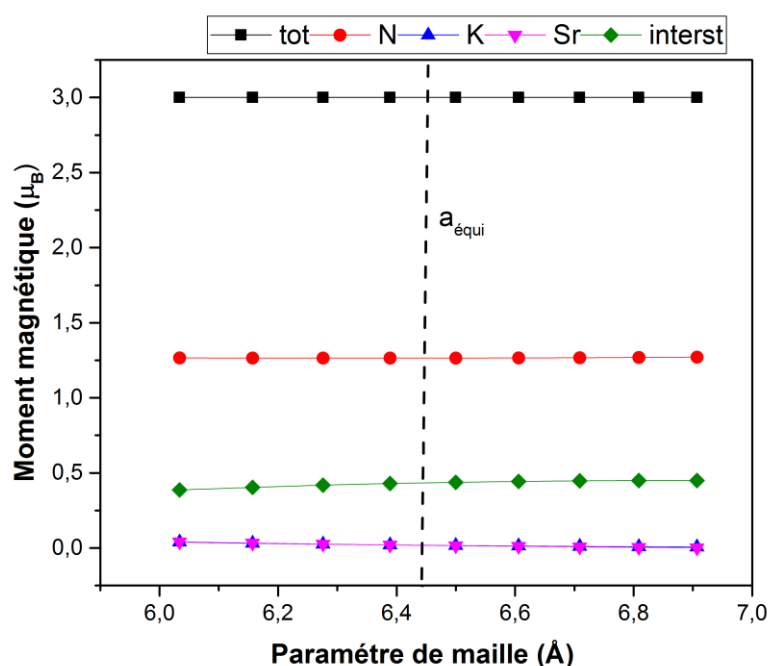


Figure IV-7 : Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes N, K et Sr en fonction du paramètre de maille de l'alliage KSrN₂ dans la structure de type AlCu₂Mn.

D'après le Tableau VI-5 et la Figure IV-7, la valeur du moment magnétique total reste inchangée tout en préservant un caractère demi-métallique dans l'intervalle de variation. Le moment magnétique total M_{tot} est maintenu comme une valeur entière de $3.00 \mu_B$ sur une gamme relativement large que ce soit par une compression ou par une expansion 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 6.034 \AA ou soit dilaté à une valeur critique de 6.907 \AA . Alors, la demi-métallicité du composé KSrN_2 est conservée par une compression de 6.3 % et une expansion de 7.3 % 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.

Par ailleurs, les atomes de K et Sr sont peu sensibles aux constantes de réseau de sorte que leurs moments magnétiques atomiques restent presque inchangés et identiques tout au long de l'intervalle de variation en présentant une faible diminution. On peut aussi facilement voir que la plus grande contribution au moment magnétique total provient de l'atome N dont les valeurs de son moment magnétique augmentent légèrement. De plus, on note que les valeurs du moment interstitiel ont un faible accroissement en fonction du paramètre de maille.

En conséquence, le changement des moments magnétiques de K, Sr, N 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 KSrN_2 dans le domaine de variation.

Références bibliographiques

- [1] A. Lakdja, H. Rozale, A. Chahed and O. Benhelal, *J. Alloys Compd.* 564 (2013) 8.
- [2] R. Umamaheswari, D. Vijayalakshmi and G. Kalpana, *Phys. B: Condens. Matter* 448 (2014) 256.
- [3] X.P. Wei, Y.D. Chu, X.W. Sun, J.B. Deng and Y.Z. Xing, *Superlattice. Microst.* 74 (2014) 70.
- [4] Y. Gao and X. Wang, *J. Korean Phys. Soc.* 66 (2015) 1160.
- [5] G.Y. Chun, W.X. Tian and H. Rozale, *Chin. Phys. B* 24 (2015) 067102.
- [6] L. Zhang, X. Wang, H. Rozale, J.W. Lu and L.Y. Wang, *J. Supercond. Nov. Magn.* 28 (2015) 3701.
- [7] 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.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864;
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [10] Blaha, P. et al., *Wien2k*. An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [11] J.P. Perdew et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008)
- [12] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [13] F. Birch, *Phys. Rev.* 71, (1947) 809-824.
- [14] R. Umamaheswari, "Theoretical Investigation of *sp*-Half Metals in Heusler Structure" Thèse de Doctorat, Université ANNA, (2014).

Conclusion Générale

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électronique et magnétiques de l'alliage Heusler KSrN_2 par la méthode des premiers principes dite des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de l'approximation GGAPBEsol. Les calculs sont effectués par l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de l'alliage Heusler KSrN_2 dans les deux cas magnétique et non magnétique pour les deux types de structure AlCu_2Mn et CuHg_2Ti .

On a trouvé que la structure de type AlCu_2Mn dans l'état magnétique est plus stable sur le plan énergétique. D'autre part, l'alliage est prédit d'avoir le comportement demi-métallique dans cette structure à l'équilibre au paramètre de maille 6,4394 Å. De plus, la valeur négative de l'énergie de cohésion pour l'alliage étudié montre la stabilité physique dans la structure et donne la possibilité de synthétiser expérimentalement ce composé.

Les structures de bande calculées et la densité d'états prédisent que le composé KSrN_2 est un vrai demi-métal ferromagnétique avec un large gap d'énergie indirect d'une valeur de 4.111 eV et un gap demi-métallique G_{HM} d'une valeur de 0.41 eV dans la chaîne de spins majoritaires alors que la bande minoritaire est métallique ce qui conduit à une polarisation de spin complète de 100 % au niveau de Fermi. L'origine de la bande interdite est principalement due à la différence importante entre les états de spins majoritaire et minoritaire de l'atome N autour du niveau de Fermi, ce qui signifie que le gap d'énergie, dans ce composé, provient principalement de ce décalage des états p de l'atome N. Les bandes d'énergie autour du niveau de Fermi sont principalement attribuées aux états p de l'atome N.

Le moment magnétique total calculé du composé KSrN_2 , dans la structure régulière de type AlCu_2Mn , est de 3.000 μ_B par maille élémentaire, ce qui est en accord parfait avec la règle de Slater-Pauling appropriée $M_{\text{tot}} = (16 - Z_{\text{tot}})$. Nos résultats montrent que la contribution principale au moment magnétique total provient des atomes N. Les moments magnétiques partiels des atomes K, Sr et N sont alignés parallèlement. En conséquence, l'alliage KSrN_2 est un composé demi-métallique ferromagnétique. La demi-métallicité de ce composé est préservée sur un intervalle

relativement large de paramètres de maille telle que le moment magnétique total conserve une valeur entière par une compression de 6.3 % et une expansion de 7.3 % du paramètre de maille par rapport à l'équilibre.

Par conséquent, l'alliage Full-Heusler KSrN_2 peut être un nouveau candidat prometteur pour les futures applications en spintronique.