

**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

**BESSAIDAT FADILA**

Sur le thème

**Etude théorique des propriétés structurales,  
électroniques et magnétiques du composé half-Heusler NaSrSn**

**Soutenu le : 06/07/2021 devant le jury composé de :**

<b>Mr. Sahabi Toufik</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Président</b>
<b>Mr. Abada Ahmed</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Mme. Mokhtari Habiba</b>	<b>MAA</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Melle. Saadaoui Fatiha</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Examinatrice</b>

**Année Universitaire 2020 - 2021**

## *Remerciement*

Avant tout, je remercie ALLAH tout puissant qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je remercie mon encadreur le docteur Abada Ahmed, maitre de conférences A à l'université de Saida, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

Il m'est aussi très agréable de remercier le chef département Madame Mokhtari, maitre assistante A à l'université de Saida, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire.

Mes remerciements les plus sincères aux membres du jury qui ont accepté d'examiner mon travail.

Je remercie également tous mes amies avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période.

De plus, je remercie tous les professionnels de la bibliothèque pour le temps accordé et les informations obtenues et leur attention.

Enfin, je remercie également tous mes anciens enseignants chacun par son nom dans tous les années universitaires et toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



# Dédicace Dédicace

## Grâce à mon Dieu

*Je dédie ce travail à :*

*Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde.*

*Mon cher grand père et ma grand-mère « Dieu les Protèges ».*

*Mes frères Ahmed, Nourddine, Abdarrahim et Ismail.*

*Ma seule sœur Khadra.*

*Toute la famille ; chacun par son nom.*

*Mes amies Rabiaa, Zaineb, Somia, Kheira, Kheira,*

*Chaima, Wafaa, Wafaa, Hanane*

*Et tous avec qui le destin m'a rassemblé avec eux.*

*Mes chers enseignants et collègues.*

*Tous ce qui aime le bonheur pour tout le monde.*

*Bessaidat Fadila*

# Table de matières

Remerciement.....	<b>i</b>
Dédicace.....	<b>ii</b>
Table de matières.....	<b>iv</b>
Listes des abréviations .....	<b>viii</b>
Liste des tableaux.....	<b>X</b>
Liste des figures.....	<b>Xi</b>
Introduction Générale.....	<b>1</b>

## Chapitre 1 :L'intérêt des demi-matériaux(Heusler)

Introduction.....	<b>6</b>
I.1 Role de la simulation numérique .....	<b>7</b>
I.2 Magnétisme.....	<b>7</b>
<i>I.2.a Origine du magnétisme.....</i>	<b>8</b>
<i>I.2.b Les différentes formes du magnétisme .....</i>	<b>9</b>
<i>I.2.c Le ferromagnétisme demi-métallique.....</i>	<b>11</b>
I.3 Electronique de spin (spintroniques).....	<b>12</b>
I.4 Magnéto-résistance.....	<b>14</b>

I.4.a La magnétorésistance géante (GMR).....	14
I.4.b La magnétorésistance à jonction tunnel (TMR).....	15
I.5 La polarisation en spin.....	17
I.6 Les demi-métaux.....	18
I.6.1 Définition d'un demi-métal selon de Groote (1983).....	18
I.6.2 Quelques exemples de demi-métaux.....	19
I.6.3 Classification des demi-métaux selon Coey (2002).....	20
I.6.4 Les composés Heusler.....	23
I.6.5 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin.....	24
Conclusion.....	27
Références .....	28

## Chapitre II: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Introduction.....	32
II.1 Approches ab-initio.....	33
II-1.1. Equation de Schrödinger.....	33
II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	34
II-1.3. Approximation de Hartree.....	34
II.1.4. Approximation de Hartree_Fock.....	35
II-2 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	36
II-2-1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	37
II-2-2. Les équations de Kohn-Sham.....	37

<i>II-2-3. La fonctionnelle d'échange_corrélation</i> .....	39
<i>II-2-3-1. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélacion</i> .....	40
<i>II-2-3-1-a. Approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	40
<i>II-2-3-1-b Introduction du spin (LSDA)</i> .....	42
<i>II-2-3-1-c. La méthode du gradient généralisé (GGA)</i> .....	42
<i>II-2-4. Résolution des équations de Kohn-Sham</i> .....	42
Conclusion.....	45
Références.....	46

## Chapitre III: Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP\_LAPW)

Introduction.....	49
III-1 La méthode des ondes planes linéairement augmentées(FP_LAPW).....	50
III-2 La méthode des ondes planes augmentées(APW).....	50
<i>III-2.1. Introduction</i> .....	50
<i>III-2.2. La méthode APW</i> .....	50
<i>III-2.3.Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées(LAPW)</i> .....	52
III-3.1 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	53
III-3.2 Développement en orbitales locales.....	54
<i>III-3.2.1 La méthode LAPW+LO</i> .....	54
<i>III-3.2.2 La méthode LAPW+lo</i> .....	54

III-3.3 Le concept de la méthode FP_LAPW .....	55
III-3.4 Le code de calcul Wien2k.....	55
<i>III-3.4.1 Description générale du code Wien2k.....</i>	<i>55</i>
<i>III-3.4.2 Algorithme du Wien2k.....</i>	<i>56</i>
III-3.5 Structure du code Wien2k.....	58
Références .....	59

# Chapitre IV: Résultats & Interprétations

IV-1 .Introduction.....	62
IV.2 .Les détails de calcul .....	63
IV.3. Propriétés structurales .....	64
IV.4. Propriétés électroniques .....	68
<i>IV.4.1. Structures de bandes .....</i>	<i>68</i>
<i>IV.4.2.Densité d'états électroniques (DOS) .....</i>	<i>71</i>
IV-5. Propriétés magnétique .....	73
IV.6.Effet de distorsion .....	74
Références .....	77
Conclusion Générale.....	78
Résumé.....	<b>Xii</b>

# Liste des abréviations

Abréviations fréquemment utilisées :

FP\_LAPW: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

LAPW : Linearized Augmented Plane Waves.

APW : Augmented Plane Waves.

APW+lo : Augmented Plane Waves + local Orbitals.

DFT : Density Functional Theory.

DMF : Demi Métal Ferromagnétique.

DOS: Density Of States.

DRAM : Dynamic Random Access Memory.

EF: Fermi level.

Eg : Gap Energic

FM: Ferromagnetic.

NM : Non magnetic.

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

GGA : Generalized Gradient Approximation.

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

GMR : Giant Magneto Résistance.

TMR : Tunnel Magneto Resistance.

HF : Hartree-Fock.

AHF : Approximation de Hartree\_Fock.



HK : Hohenberg–Kohn.

HMF : Half-Metal Ferromagnetic.

FHK : La fonctionnelle de Hohenberg–Kohn.

KS : Kohn–Sham.

LDA : Local Density Approximation.

LSDA : Local Spin polarized Density Approximation.

MRAM : Magnetic Random Acces Memory.

SCF: Self-Consistent Field.

XC : Exchange-Correlation potentiel.

SRAM : Spin Random Acces Memory.

GP : Configuration parallèle.

GAP : Configuration antiparallèle.

IUPAC : L’Union internationale de chimie pleuré et appliquée.

LCAO : Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d’orbitales atomique.

OPW : Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées.

KKR : La méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker

LMTO : Orbitales « Muffin\_Tin » Linéarisées.

MT : Muffin\_Tin

AFM : Antiferromagnétique

EXC : La fonctionnelle d’échange\_corrélation.

# Liste des tableaux

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

**Tableau I.1 :** les températures de Curie (en kelvin) pour quelques matériaux.

**Tableau I-2 :** Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie.

## Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

## Chapitre III : Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP\_LAPW)

## Chapitre IV: Résultats et Interprétation

**Table IV.1 :** Occupation des sites inéquivalents au sein de la structure du type C1<sub>b</sub> pour les Phases  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$ .

**Tableau IV-2.** Les valeurs des paramètres de maille  $a$  (Å) pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM), l'énergie  $E_0$ (Ry); le volume  $V_0(a.u.^3)$ , le module de compression B(GPa) et sa dérivée B' et l'énergie de cohésion  $E_{coh}$ (eV) dans l'état ferromagnétique.

**Tableau IV-3 :** Les valeurs calculées des gaps  $G_{maj}$  et  $G_{HM}$  en (eV).

**Tableau IV-4 :** Les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiels du composé NaSrSn.

**Tableau IV-5 :** Les valeurs de moment total, moment interstitielle, moment des atomes (Na, Sr, Sn) et paramètres de maille en (Å).

# Liste des figures

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

**Figure I.1 :** Le schéma des dipôles magnétiques dans un cristal paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.

**Figure I-2 :** Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique demi-métallique, et (e) un corps demi-métallique ferrimagnétique.

**Figure I-3 :** Concept d'applications des composants spintroniques [4].

**Figure I-4 :** Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.

**Figure I-5 :** Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.

**Figure I-6 :** Schémas des b quantique électron tunneling à travers une barrière de l'oxyde, (b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant.

**Figure I-7 :** Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi- métallique (C).

**Figure I-8 :** Densité d'états d'un demi-métal de type I ou II.

**Figure I-9 :** Densité d'états d'un demi-métal de type IIIA.

**Figure I-10 :** Densité d'états d'un demi-métal de type IVA.

**Figure I-11 :** Deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA.

**Figure I-12 :** Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « *classique* » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %.

## Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

**Figure (II.1) :** Interdépendance des équations de Kohn et Sham.

**Figure (II.2) :** Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la Fonctionnelle de la densité.

## Chapitre III : Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP\_LAPW)

**Figure III.1 :** Représentation de potentiel Muffin\_Tin «MT».

**Figure III.2 :** L'organigramme des programmes du code Wien2k.

## Chapitre IV: Résultats et Interprétation

**Figure IV-1** Les alliages full-Heusler  $X_2YZ$  ont la structure  $L2_1$  formée de quatre réseaux cfc interpénétrés. Les alliages Half-Heusler  $XYZ$  ont la structure  $C1_b$  qui est similaire à la structure  $L2_1$ , sauf qu'un des deux éléments X est manquant.

**Figure IV-2 :** Energies totales calculées en trois phases ( $\alpha, \beta$  et  $\gamma$ ) en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM).

**Figure IV-3 :** Energie totale de la phase  $\alpha$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).

**Figure IV-4 :** Energie totale de la phase  $\beta$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).

**Figure IV-5 :** Energie totale de la phase  $\gamma$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).

**Figure IV-6 :** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du NaSrSn pour des spins minoritaires (phase  $\alpha$   $dn$ ).

**Figure IV-7 :** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du NaSrSn des spins majoritaires (phase  $\alpha$   $up$ ).

**Figure IV-8 :** Densité d'états (états /eV) en fonction de l'énergie (eV).

**Figure IV-9 :** Moments magnétiques ( $\mu_B$ ) en fonction des paramètres de maille (Å).

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

*« Science ..... Ne résolut jamais un problème sans créer dix autres »*

**George Bernard Shaw**

**L**a physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un essor impressionnant par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, dans des nouvelles technologies, mais aussi de mieux comprendre l'organisation de la matière au sein de structures formées d'atomes ordonnés, à l'échelle atomique.

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (Matériaux émergents, micro-électronique, environnement biomatériaux, énergie etc.).

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

L'outil informatique de base qui sert de guide au génie des matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique, il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la

modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se ressentent, et d'orienter l'industrie ou la génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum. Aussi nombreuses qu'elles soient les méthodes de modélisation et de simulation commencent toutes du même principe, à savoir que la connaissance des propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La compréhension des propriétés structurales et électroniques des métaux, alliages et semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées, la cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes. Dans le cadre de la recherche des solutions d'un système compliqué et difficile de résoudre, plusieurs méthodes [1] de calcul ont été développées parallèlement aux expériences pour tenter d'expliquer les valeurs de paramètre de maille, et la densité d'états (DOS) ainsi que la structure de bande.

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage half Heusler NaSrSn. Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW) [2] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3] où les effets d'échange et de corrélation sont pris en compte par l'approximation du gradient généralisée (GGA) incorporée dans le code Wien2K [4]. Actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides, ainsi, la rapidité de calcul, la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe [5].

Le travail présenté dans ce mémoire comprend quatre chapitres dont le premier chapitre fait rappeler l'intérêt des demi-métaux. Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les concepts de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le troisième chapitre est consacré à la méthode FP-LAPW ainsi que le code WIEN2k utilisé dans notre travail. Le dernier chapitre regroupe l'essentiel du travail proprement dit. En l'occurrence, les principaux résultats des calculs. Enfin une conclusion récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

# Références

[1] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree\_Fock, ab-initio treatment of crystalline systems, springer-Verlag (1986).

[2] Fouad EL HAJ HASSAN Thèse doctorat''CONTRIBUTION A ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES COMPOSÉS A BASE DE

BORE ET DE CUIVRE''Universié de Metz, p, 4 ,2000.

[3] O.K Andersen, solide state commun. 13,133(1973), Phy. Rev.B 12, 306 (1975).

[4] P. Henbeurg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 864 (1964).

[5] P. Blaha. K. Schwarz. G K H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz 2001 WIEN2K, An

Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties

Karlheinz Schwarz, Technische Universitat Wien, Austria (ISBN 3-9501031-1-2).



# Chapitre1 :

## *L'intérêt des matériaux (Heusler)*

*« La connaissance des mots conduit à la connaissance des choses »*

**Platon**

**Introduction :**

L'électronique de spin est un domaine des nanosciences qui a vu le jour grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988. C'est une technique, qui contrairement à l'électronique classique, exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations.

L'électronique consiste à utiliser des charges électriques pour capter, transmettre et exploiter de l'information, mais au-delà de sa charge, chaque électron possède un moment magnétique (le spin).

Aujourd'hui, ce phénomène est utilisé dans les vannes de spin. Ces dispositifs composés de deux couches ferromagnétiques (électrode) séparées par un espace métallique (barrière) possèdent une résistance électrique qui varie en fonction de la configuration magnétique des électrodes.

L'évolution des vannes de spin en jonctions tunnel magnétiques (TMR) sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération des composants spintroniques car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel à température ambiante.

Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation des matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement.

Les demi-métaux caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi, ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM).

Les briques de base des vannes de spin et des jonctions tunnel magnétiques sont les couches minces ferromagnétiques. L'amélioration de ces dispositifs doit naturellement passer par l'amélioration des films utilisés. Théoriquement, l'utilisation de certains alliages Heusler, tels que  $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$  ou  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , dans ces dispositifs de spintronique réduirait la consommation énergétique par l'utilisation d'un courant électrique de plus faible intensité. Cependant, pour développer ce genre de technologie, il est nécessaire d'étudier de façon plus approfondie ce type de matériaux.

## I.1. Rôle de la simulation numérique :

Aujourd'hui, grâce aux avancements colossaux dans le matériel informatique, il est devenu inéluctable d'aborder l'expérimentation sans passer par la simulation numérique, appelée aussi l'expérience numérique. Cette dernière joue un rôle primordiale dans la science des matériaux permettant d'explorer les diverses propriétés de la matière sans connaissance expérimentale à priori des systèmes étudiés. Ainsi, il peut fournir des indications utiles pour les expériences.

Il est devenu possible grâce aux calculs *ab initio* d'étudier les systèmes très larges qui se rapprochent de l'expérimentation avec une précision croissante, d'une façon méticuleuse. Les lois de la mécanique quantique et la seule connaissance de l'espèce chimique des atomes considérés permettent en principe toute observable physique. En cela, les approches quantiques sont qualifiées d'*ab initio* puisqu'elles ne requièrent pas la connaissance expérimentale à priori du système considéré. Elles permettent, d'entrevoir de nouvelles familles prometteuses sans aucune connaissance des paramètres empiriques, et en plus prédire des matériaux dans des conditions inaccessibles au laboratoire, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale.

Récemment, les calculs *ab initio* sont devenus remarquables et permettent de précéder l'expérimentation, voir même la remplacer, car il s'agit d'une part, d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée. D'autre part, les limites des études expérimentales comme la long période d'études, les couts élevés et autre sont là. D'autant plus, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permettent de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations quantiques ne sont que des mises en œuvre numériques.

## I.2. Magnétisme :

### I.2. a. Origine du Magnétisme :

La circulation de l'électron sur son orbite engendre un moment magnétique perpendiculaire au plan de l'orbite. L'intensité de ce moment magnétique est mesurée par le nombre quantique magnétique  $m_l$ . De même, la rotation (spin) de l'électron sur lui-même engendre également un moment magnétique qui est quantifié par le nombre magnétique de spin  $m_s$  et qui peut prendre deux valeurs ( $+\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ ).

Si  $m_s = +\frac{1}{2}$  : le moment magnétique est parallèle au champ magnétique.

Si  $m_s = -\frac{1}{2}$  : le moment magnétique est orienté dans une direction opposée à celle du champ magnétique.

Lorsque les couches électroniques sont complètes, les moments magnétiques des électrons se compensent et le moment magnétique résultant est nul.

Les atomes qui auront une couche électronique interne incomplète (couche 3d dans le cas des métaux de transition et la couche 4f pour les matériaux qui en la possède) ont un moment magnétique permanent, car la couche électronique externe (électron de valence) est complétée par les électrons de valence des atomes voisins. Le Fer, le cobalt et le nickel ce sont des éléments qui possèdent une couche électronique interne incomplète et constituent des matériaux magnétiques importants [1].

L'application d'un champ magnétique externe  $\vec{H}$  sur un matériau fait l'interagir avec les champs magnétiques électroniques, produisant dans ce matériau un champ d'induction magnétique  $\vec{B}$  et d'intensité proportionnelle à  $\vec{H}$  [2,3] :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (\text{I.1})$$

Où  $\mu$  est une constante de proportionnalité appelée la perméabilité magnétique du matériau considéré.

En l'absence de matière, la valeur de l'induction magnétique  $\vec{B}_0$  est donnée par :

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H} \quad (\text{I.2})$$

Où  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide.

On définit, le vecteur aimantation  $\vec{M}$  tel que :

$$\vec{M} = \chi_r \vec{H} \quad (\text{I.3})$$

Où  $\chi_r$  est la susceptibilité magnétique relative du matériau considéré.

L'aimantation représente le champ magnétique local induit par le champ magnétique externe  $\vec{H}$ . Le vecteur aimantation  $\vec{M}$  est directement proportionnel à  $\vec{H}$  et on peut écrire :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} (1 + \chi_r) \quad (\text{I.4})$$

D'où la relation :

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_r) \quad (\text{I.5})$$

On définit la perméabilité magnétique relative :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (\text{I.6})$$

Donc :

$$\mu_r = 1 + \chi_r \quad (\text{I.7})$$

Si :

$\mu_r \leq 1$  (ou  $\chi_r \leq 0$ ) : Le matériau est diamagnétique.

$\mu_r \geq 1$  (ou  $\chi_r \geq 0$ ) : Le matériau est paramagnétique.

$\mu_r \gg 1$  (ou  $\chi_r \gg 0$ ) : Le matériau est ferromagnétique.

### ***1.2. b. Les différentes formes de magnétisme :***

En fonction des différents paramètres que nous venons d'introduire dans le paragraphe précédent, on peut distinguer différentes formes de matériaux et qui sont :

- ❖ **Les matériaux diamagnétiques** [4,5] : Ils sont composés d'atomes ayant tous des couches électroniques complètes et qui ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Leur susceptibilité magnétique est petite, négative ( $\chi_r \sim -10^{-6}$ ) et indépendante de la température. Si le matériau est soumis à un champ magnétique  $\vec{H}$ , tous les électrons s'orientent dans le sens opposé à celui-ci (c.à.d. le vecteur aimantation  $\vec{M}$  est de sens opposé à celui du vecteur du champ magnétique), alors l'aimant et le matériau se repoussent, mais cette répulsion varie d'un matériau à l'autre.

La répulsion entre les matériaux diamagnétiques et les aimants apparaît en présence de l'aimant et disparaît quand celui-ci est retiré. Le phénomène de diamagnétisme apparaît dans toutes les matières, mais il est masqué, parfois, par les autres effets paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique lorsqu'ils coexistent dans le matériau.

- ❖ **Les matériaux paramagnétiques** [6,7] : Certains électrons sont situés en périphérie de l'atome et ne participent pas aux liaisons atomiques, ces électrons ont des spins (orientations) aléatoires. Si le matériau est soumis à un champ magnétique (présence d'un aimant), ces électrons s'alignent tous dans le même sens que les lignes de ce champ, et le matériau devient un aimant également. Alors, le matériau et l'aimant sont attirés l'un vers l'autre. Mais, quand on retire l'aimant, les électrons reprennent une orientation aléatoire et l'aimantation disparaît.

La susceptibilité magnétique  $\chi_r$  de ces matériaux est comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  et diminue avec la température T selon la loi de Curie :

$$\chi_r = \frac{C}{T} \quad (\text{I.8})$$

Où C est la constante Curie. Certains métaux et céramiques sont paramagnétiques.

- ❖ **Les matériaux ferromagnétiques** [8,9] : Selon certains auteurs, la matière est considérée comme étant subdivisée en petites régions, appelées micro-domaines, de Weiss.

Le spin des électrons de chacune de ces régions est identique, mais chaque domaine a une orientation aléatoire. Alors, le matériau n'est pas aimanté si l'on n'applique pas un champ magnétique extérieur. Dans le matériau ferromagnétique, les spins des électrons s'orientent dans le même sens sous l'effet de la présence d'un aimant. Quand l'aimant est retiré, les électrons conservent une partie de cette orientation, dans ce cas la susceptibilité magnétique  $\chi_r$  reste très élevée ( $10^3 < \chi_r < 10^6$ ).

Par ailleurs, ces matériaux dépendent de la variation de la température T, de sorte que lorsque la température est supérieure à une certaine valeur particulière appelée température de Curie  $\theta_c$  ( $T > \theta_c$ ), le matériau acquiert un comportement paramagnétique. Ce comportement s'exprime par la loi de Curie-Weiss [10] :

$$\chi_r = \frac{C}{T - \theta_c} \quad (\text{I.9})$$

Dès que la température redescend pour devenir égale à  $\theta_c$  ( $T = \theta_c$ ), le matériau réacquiert le comportement ferromagnétique. Autrement dit, cette transition de phase est réversible. On donne sur le tableau ci-dessous quelques exemples de matériaux et leurs températures de Curie correspondantes.

Matériaux	Co	Fe	Ni	MnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>2</sub>	MnAs
$\theta_c$ (K)	1388	1043	627	573	386	318

**Tableau I.1** : les températures de Curie (en kelvin) pour quelques matériaux .

- ❖ **Les matériaux antiferromagnétiques** [11] : Dans ces matériaux, les moments magnétiques atomiques sont égaux et se disposent suivant un mode antiparallèle, formant un moment magnétique global nul. Ces matériaux ne possèdent jamais de

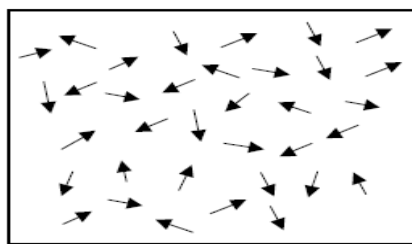
moment magnétique permanent. Leur susceptibilité est faible et augmente avec la température jusqu'à une température critique appelée température de Néel  $\theta_N$ .

Si  $T > \theta_N$  : le matériau devient paramagnétique.

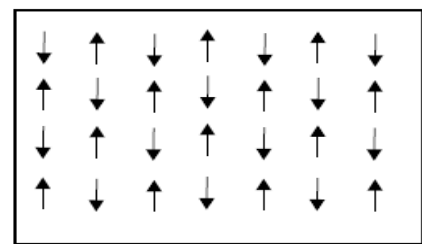
- ❖ **Les matériaux ferrimagnétiques [4]** : Les moments magnétiques des atomes ne sont égaux et ils sont alignés de manière antiparallèle. Donc le moment magnétique total dans un sens est supérieur à celui de l'autre sens, alors le moment magnétique total du matériau n'est pas nul. La susceptibilité magnétique reste élevée jusqu'à la température de Néel  $\theta_N$ .

Si  $T > \theta_N$  : le matériau devient paramagnétique.

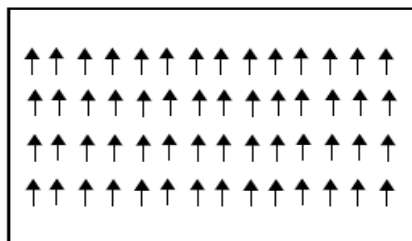
Sur la figure ci-dessous, on donne une représentation des orientations des dipôles magnétiques selon chaque cas de magnétisme qu'on vient de voir précédemment.



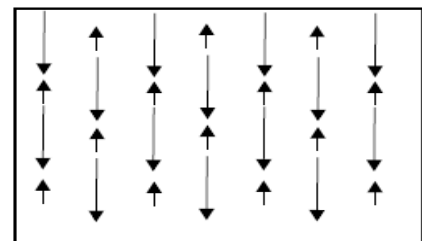
1- Paramagnétique



3- Antiferromagnétique



2- Ferromagnétique



4- Ferrimagnétique

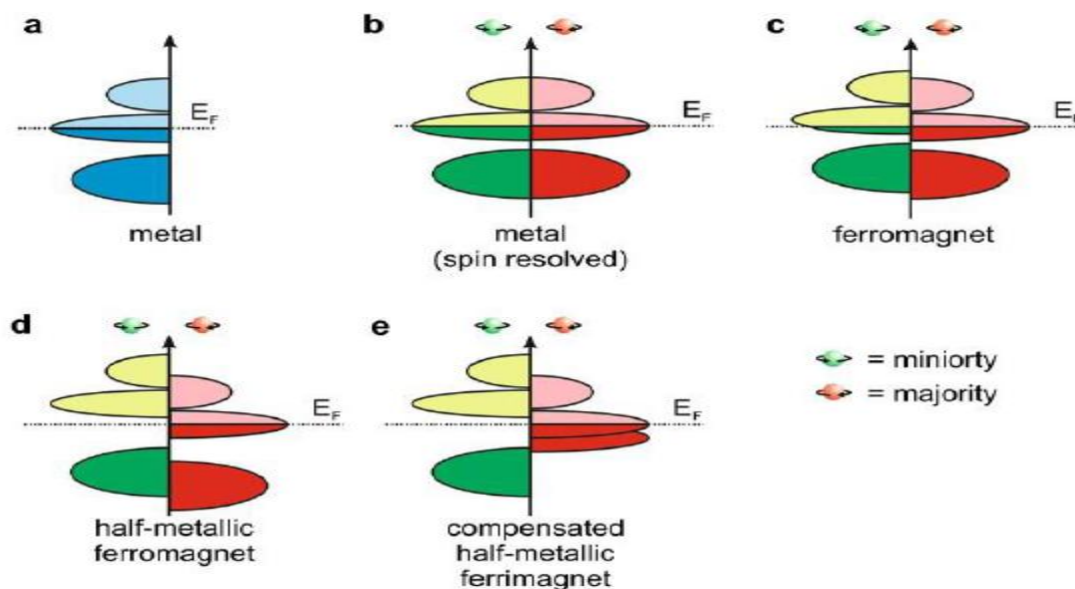
**Figure I.1** : Le schéma des dipôles magnétiques dans un cristal paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.

### ***I.2.c. Le ferromagnétisme demi-métallique :***

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leur structure électronique qui dépend de l'orientation du spin, certains matériaux Heusler sont métalliques

ainsi que des propriétés isolantes en même temps selon l'orientation du spin, présentent une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [12,13]. De Groot et al. ont développé un système de classification du ferromagnétisme demi-métallique en trois groupes distingués [14].

La figure I.2 : présente une illustration schématique de la densité d'états (DOS) (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable. (d) un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.



**Figure I-2 :** Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique demi-métallique, et (e) un corps demi-métallique ferrimagnétique.

### I.3. Electronique de spin (spintronique):

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose sur une propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de magnéto électronique, est une technologie



émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semi-conducteurs, est basée sur l'état de spin « *up* » ou « *down* » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium.

Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [15], et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multi couches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de Peter Grunberg du Centre de Recherche de Jülich en Allemagne [16, 17]. Une équipe de recherche d'IBM menée par Stuart Parkin a réalisé la même expérience sur des couches polycristallines en 1989, ouvrant la voie à des applications suffisamment peu chères pour envisager des applications commerciales. Les débouchés industriels ne se sont pas fait attendre. L'une des premières applications a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par IBM en 1997. Aujourd'hui, 90 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante.

De manière générale, les phénomènes de l'électronique de spin n'apparaissent que pour des longueurs d'échelle caractéristique; par exemple : l'épaisseur des couches doit être inférieure au libre parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm.

L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, qui sont très prometteuses au niveau des applications. On peut ainsi citer le nouveau type de mémoire MRAM (Magnetic Random Access Memory). Celles-ci ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, et d'offrir des temps d'accès comparables aux mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs.

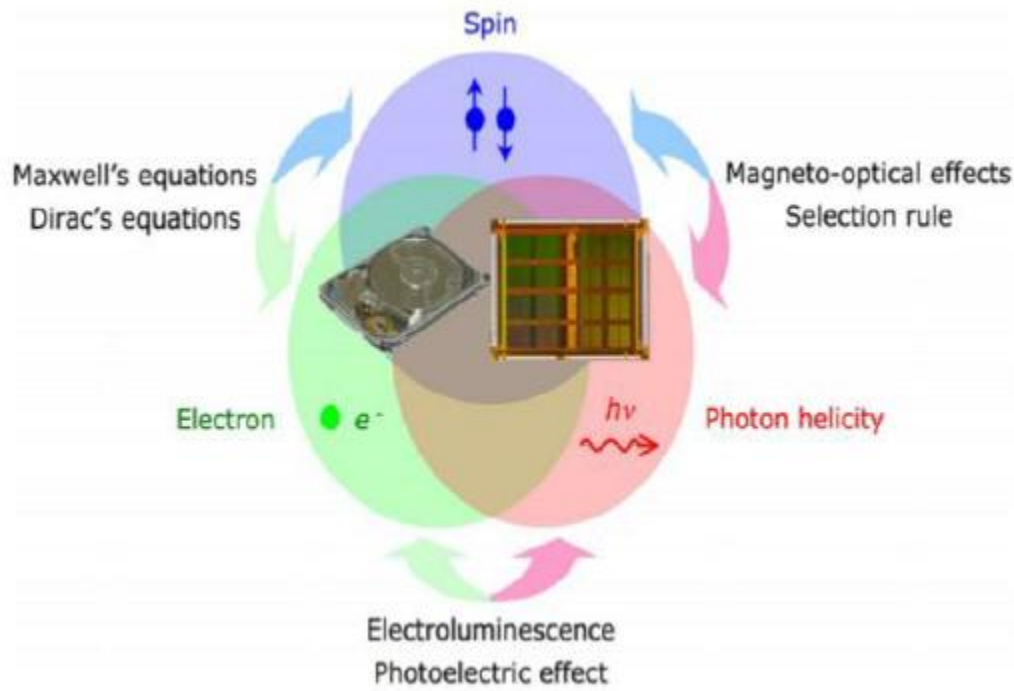


Figure I-3 : Concept d'applications des composants spintroniques [4].

## I.4. Magnétorésistance :

### I-4.a. La magnétorésistance géante(GMR) :

#### Principes fondamentaux :

En 1988, Baibich et al ont trouvé une importante diminution de la résistance dans une structure [Fe (3 nm)/Cr (0,9 nm)] sous l'application d'un champ magnétique.

Un changement de 50 % a été découvert à l'aide  $(R_{\max} - R_{\min})/R_{\max}$  à 4.2 K, comme illustré à la figure I.4 [19].

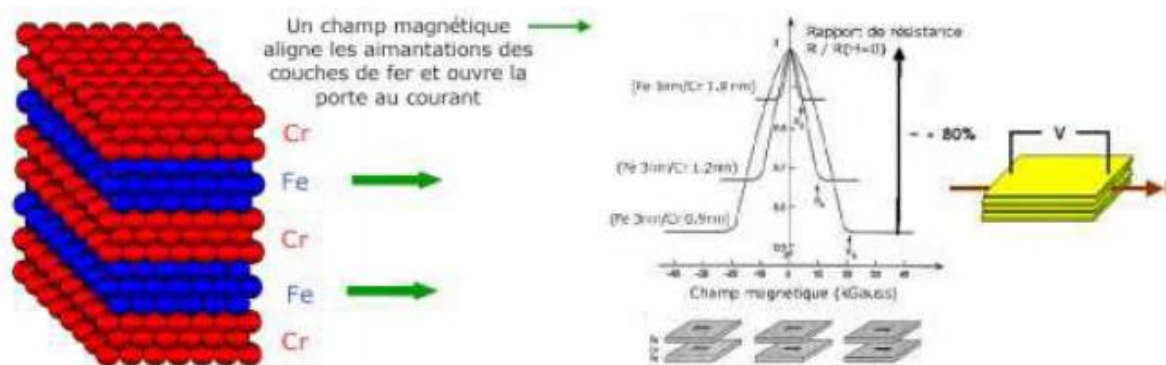
Depuis lors, les structures en multicouches pour la GMR ont été largement étudiées [20]. En raison de l'amélioration des techniques d'épitaxie ou de préparation, la structure du GMR a été simplifiée à une couche mince en sandwich composée d'une couche ferromagnétique (FM)/non magnétique (NM)/FM.

L'effet GMR dépend de la diffusion dépendante du spin, comme décrit l'équation ci-dessous. La résistance présente un minimum ( $R_{\min}$ ) lorsque les aimantations dans les couches

ferromagnétiques voisines sont alignées parallèlement, alors qu'il présente un maximum ( $R_{\max}$ ) avec un alignement antiparallèle. Un rapport GMR est donc défini comme :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\min}} \quad (\text{I.10})$$

Dans le cas d'une structure à trois couches simples, typiquement un rapport GMR à la température ambiante est d'environ 10%. En 1997, il a été signalé qu'une couche nano-oxyde insérée entre la couche ferromagnétique et une couche antiferromagnétique augmente le rapport GMR en raison de la réflexion spéculaire [21].



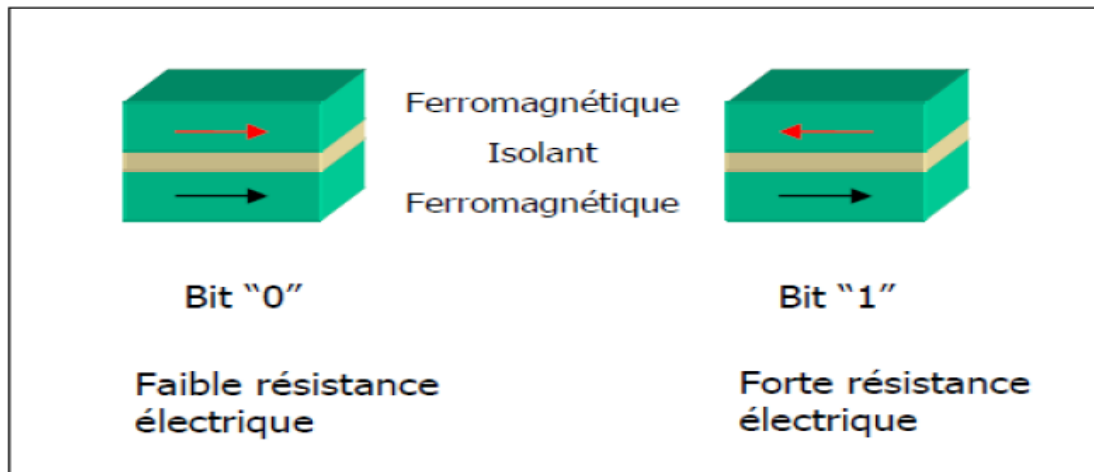
**Figure I-4 :** Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.

#### ***I-4.b. La magnétorésistance à jonction tunnel (TMR) :***

Afin d'obtenir des densités d'intégration de plus en plus importantes avec les dispositifs à magnétorésistance géante, il faut à la fois diminuer les tailles en nano structurant ces dispositifs et augmenter leur résistance électrique. Or, cette dernière est limitée par la présence d'une couche métallique entre les deux couches ferromagnétiques. Ce problème peut être résolu en introduisant une couche non magnétique, isolante (ou semi-conductrice) entre les deux couches ferromagnétiques.

Dans ce type d'empilement, la couche isolante ou semi-conductrice, très fine, est une barrière qui autorise le transport électronique par effet tunnel. On obtient alors une jonction tunnel magnétique, et la magnétorésistance observée est appelée magnétorésistance tunnel (TMR). Celle-ci consiste en une variation de la résistance électrique de la jonction sous l'effet

d'un changement de l'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques (Figure I-5). La magnétorésistance tunnel a été décrite pour la première fois par Jullière en 1975 [4]. Mais ce n'est qu'après l'obtention d'une magnétorésistance tunnel élevée à température ambiante [5] que la communauté scientifique s'est focalisée sur l'effet tunnel polarisé en spin.



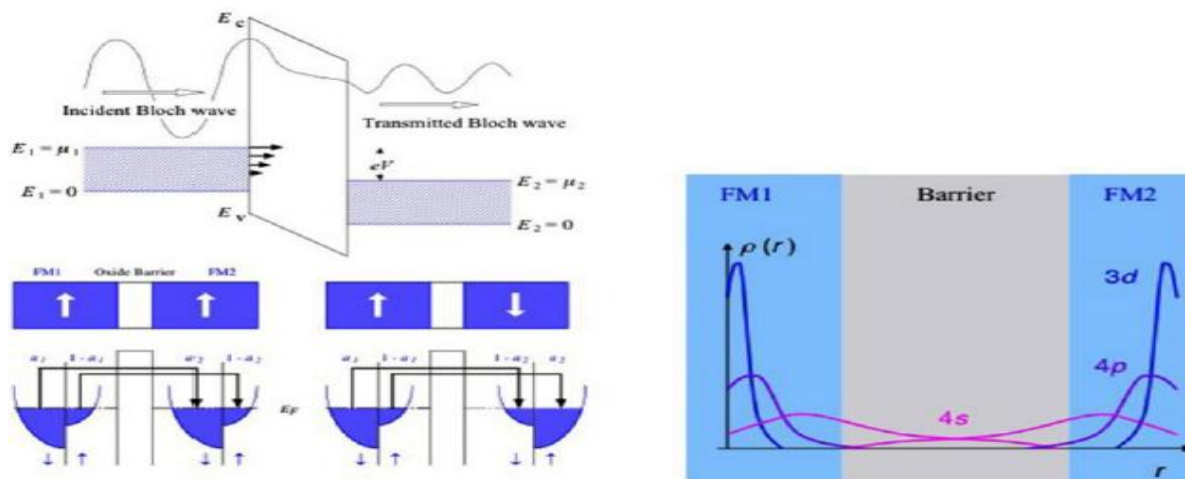
**Figure I-5 :** Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.

Une jonction tunnel magnétique est composée de deux couches ferromagnétiques séparées par un isolant ou un semi-conducteur. Les deux couches ferromagnétiques peuvent avoir leurs aimantations soit parallèles, la résistance entre ces deux couches est alors faible, soit antiparallèles et la résistance est alors élevée.

### *Origine:*

Théoriquement, un ratio TMR est compris dans une limite de diffusion à être semblable au ratio GMR :

$$\frac{R^{AP}-R^P}{R^P} = \frac{2P_{MF1}P_{MF2}}{1-P_{MF1}P_{MF2}} \quad (I.11)$$



**Figure I-6 :** Schémas des b quantique électron tunneling à travers une barrière de l'oxyde, (b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant.

Où  $P_{MF1}$  et  $P_{MF2}$  sont les polarisations de spin des couches FM1 et FM2, respectivement, qui sont définies comme :

$$\mathbf{P} \equiv \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}$$

Les conductances dans les configurations parallèle (GP) et antiparallèle (GAP) sont obtenues en utilisant la DOS à  $E_F$  pour les deux couches ferromagnétiques.

### I-5 La polarisation en spin :

La polarisation en spin est définie comme le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi pour le spin « *up* » et le spin « *down* ». Dès lors, on serait tenté de penser qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque du matériau. Or, les phénomènes de polarisation en spin sont extrêmement complexes et à ce jour aucun modèle ne permet d'unifier l'ensemble des résultats obtenus.

En effet, des expériences ont permis de montrer que la polarisation en spin d'une électrode dépend de l'interface ferromagnétique/isolant [6]. Le signe ou la valeur de la polarisation en spin d'une même électrode peut changer en fonction de la nature de la barrière. Par exemple, la polarisation en spin du cobalt dans des jonctions tunnel est positive avec une barrière d'alumine, mais négative avec une barrière de titanate de strontium [7].

Ainsi, parler de polarisation en spin d'un matériau n'a de sens que si l'on spécifie la nature de la barrière, voir même la nature de la seconde électrode. Pour compliquer encore les choses, la valeur de la polarisation dépend de la méthode de mesure, et également de la température. La détermination expérimentale de la polarisation en spin d'un matériau n'est donc pas aisée. Pour comparer le degré de polarisation en spin de plusieurs matériaux il faut donc utiliser rigoureusement la même technique de mesure et les mêmes dispositifs (par exemple la même barrière, la même électrode supérieure etc.).

La polarisation en spin peut être mesurée sur le matériau par réflexion d'Andreev à l'aide d'une pointe supraconductrice, ou encore par mesure de conductance ou de magnétorésistance sur des jonctions. Notons qu'il existe également une autre technique: la photoémission résolue en spin. Cette technique est très sensible à l'état de surface. Park et al. ont mis en évidence avec cette technique la demi-métallicité de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  [8].

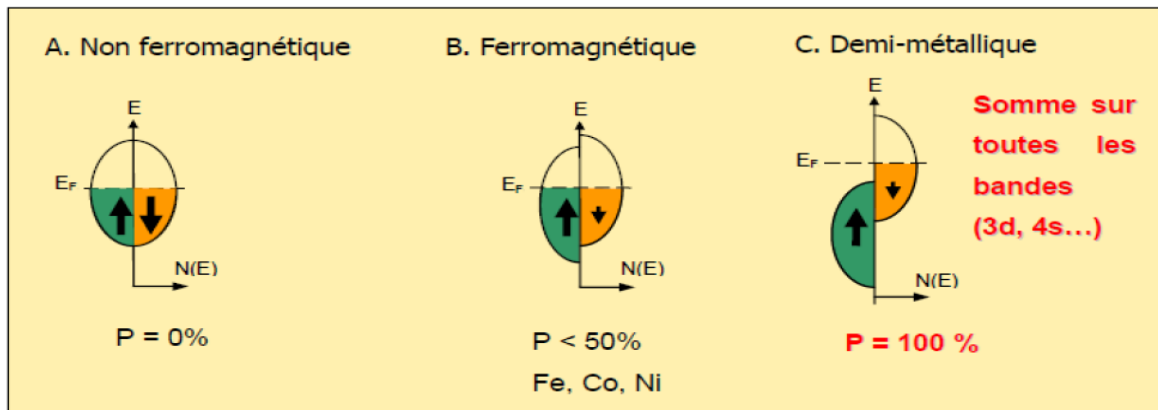
## I-5. Les demi-métaux :

### *I-5-1 Définition d'un demi-métal selon de Groote (1983) :*

La première apparition du terme « *demi-métal* » date du début des années 1980 [9]. 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-7). Nous verrons dans la partie I-5-3 que cette définition ainsi que le schéma C de la Figure I-7 sont incomplets car ils ne correspondent qu'à un type particulier de demi-métal. Les autres types de demi-métaux seront présentés plus loin.

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 semi-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.



**Figure I-7 :** Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction. Nous verrons dans la partie I-5-3 qu'il existe d'autres types de demi-métaux que celui-ci.

### I-5-2 Quelques exemples de demi-métaux :

Structure	Matériau	P à 5 K	$M_s$ ( $\mu_B$ / u.f)	$T_C$ (K)	Références
Rutile $AO_2$	$CrO_2$	96%	2	390	[10]
Spinel $AB_2O_4$	$Fe_3O_4$		4	840	[11]
Heuslers $A_2MnB$	$Co_2MnSi$	89%	5	985	[12]
Half Heuslers $AMnB$	$NiMnSb$		4	730	[13]
Manganites $ABMnO_3$	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	95%		340	[14]
SC magnétiques dilués	$(Ga,Mn)As$	85%		110	[15]
Double pérovskite	$Sr_2FeMoO_6$	85%	4	415	[16]

**Tableau I-2 :** Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie.

La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée. Certains demi-métaux (type I et II, cf. I-5-3) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

On peut remarquer tout d'abord que les matériaux du Tableau I-2 ne paraissent pas avoir grand-chose en commun au niveau de leur structure cristallographique, alors qu'ils sont tous demi-métalliques. Nous verrons plus loin que les mécanismes à l'origine de leur demi-métallicité sont multiples.

De plus, les demi-métaux dont on a pu mesurer une polarisation proche de 100 % sont peu nombreux. Cela est dû, d'une part à des difficultés expérimentales de synthèse des matériaux, et d'autre part à des difficultés de mesure de la polarisation. Beaucoup de demi-métaux (type I et II, cf. la partie suivante) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. Cela se comprend assez facilement en regardant le schéma précédent. En effet,  $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$  est entier. Or, dans l'exemple de la Figure I-7,  $n_{\uparrow}$  est entier car tous les états sont occupés, donc  $n_{\downarrow}$  est aussi entier. L'aimantation, qui se calcule par la formule  $M_s = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \mu_B$ , est donc bien égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Enfin, on remarque que certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications. En effet, la perte de l'ordre ferromagnétique s'accompagne d'une décroissance de la polarisation [17]. Certains demi-métaux, comme la magnétite, offrent des températures de Curie très élevées, mais posent des problèmes d'élaboration sous forme de couches minces, par exemple à cause de phases parasites.

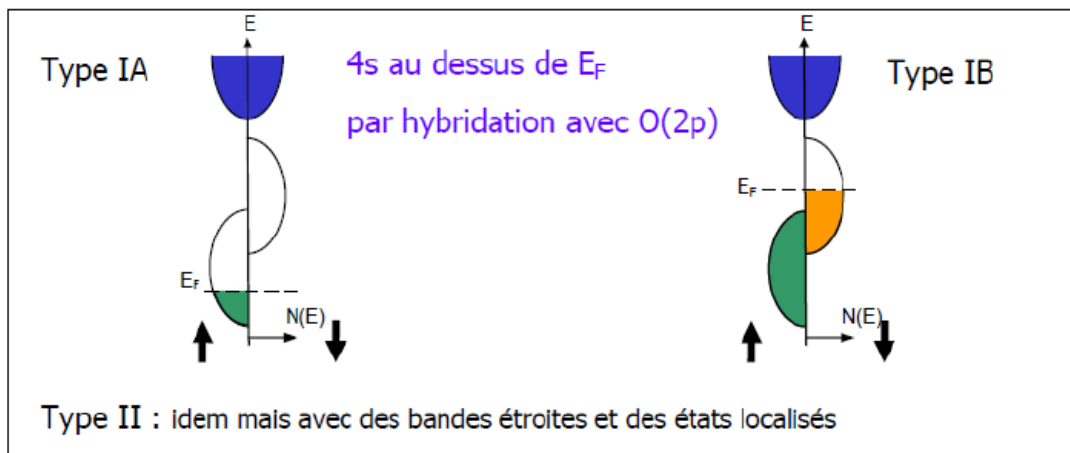
### ***I-5-3 Classification des demi-métaux selon Coey (2002) :***

Nous présentons ici la classification des demi-métaux proposée par Coey et Venkatesan [18]. Ils distinguent cinq types de demi-métaux, et pour chaque type, une *famille A* correspondant à une conduction par les électrons « *up* » et une *famille B* correspondant à une conduction par les électrons « *down* ».

**Type I :** Dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène fait se déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s. Le type IA n'a que des électrons « *up* » au niveau de Fermi, comme CrO<sub>2</sub> et NiMnSb, et le type IB, des électrons « *down* », comme Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>.



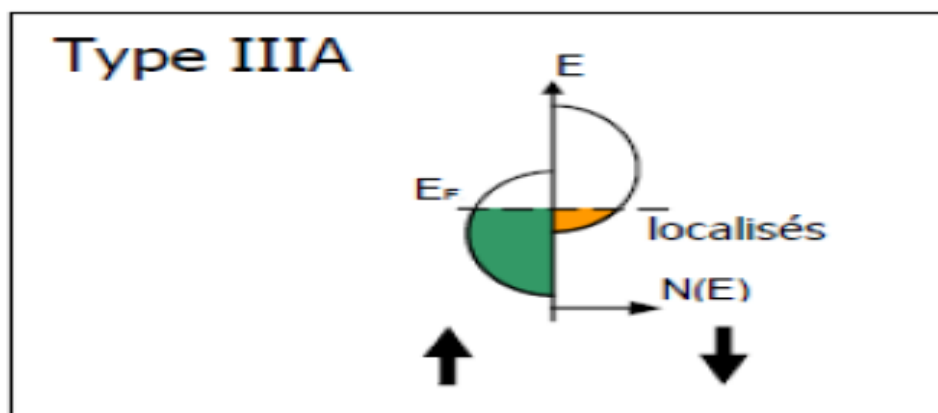
**Type II** : Dans ce cas et contrairement au type I, les électrons sont localisés et la conduction se fait par saut (hopping) d'un site à l'autre avec le même spin. La magnétite est de type IIB.



**Figure I-8** : Densité d'états d'un demi-métal de type I ou II.

Les demi-métaux de type II se distinguent de ceux de type I par le fait que la bande d est suffisamment resserrée pour que les électrons soient localisés. Les demi-métaux de *type A* ont une conduction par les électrons « *up* » et ceux de *type B* par les électrons « *down* ».

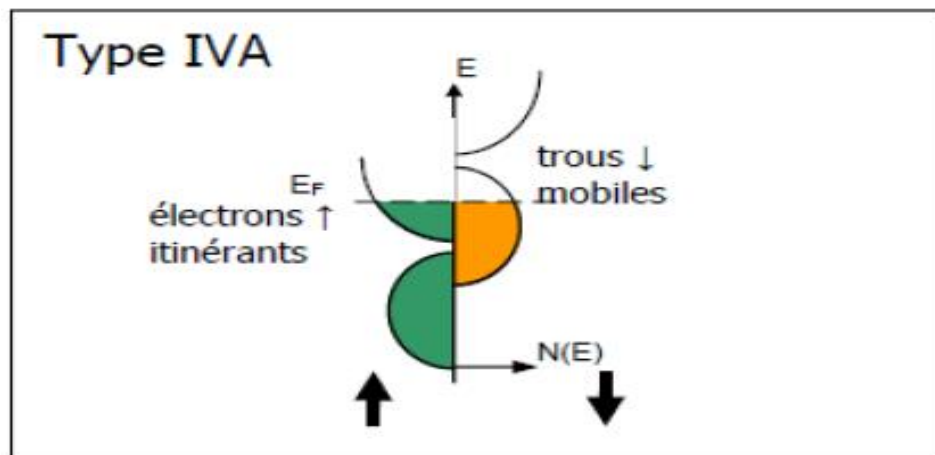
**Type III** : Les électrons « *up* » au niveau de Fermi sont localisés et les « *down* » délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière significative à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons « *up* » et « *down* ».  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  est de type IIIA car ce sont les électrons « *up* » qui contribuent à la conduction.



**Figure I-9** : Densité d'états d'un demi-métal de type IIIA.

Il est de type IIIA car il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin « *up* » et le spin « *down* », mais les électrons de spin « *down* » sont ici localisés ce qui fait que ce sont les électrons « *up* » qui participent à la conduction.

**Type IV :** Il concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « *down* » et les trous de spin « *up* ».  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  est de type IVB, il s'agit pour l'instant du seul semi-métal ferromagnétique connu. Un semi-métal, comme le bismuth ou le graphite, est généralement non magnétique et possède un nombre faible et égal d'électrons et de trous du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

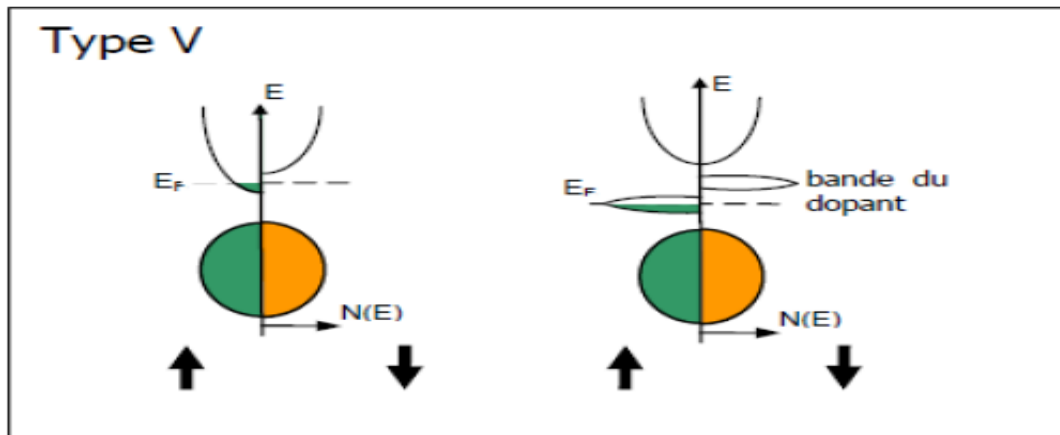


**Figure I-10 :** Densité d'états d'un demi-métal de type IVA.

Le type IV concerne les demi-métaux semi-métalliques. Les électrons de spin « *up* » sont ici itinérants et ceux de spin « *down* » sont localisés.

**Type V :** Il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme (GaMn) As, pour lequel les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui crée par exemple des trous de spin « *down* ».  $\text{EuO}$  et  $\text{GaN:Mn}$  sont de type VA et  $\text{SnO}_2:\text{Fe}$  de type VB. Un semi-conducteur magnétique peut être un demi-métal si l'une de ces trois conditions est réunie : les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, le dopant crée une

bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.



**Figure I-11** : Deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA.

Il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme le (GaMn) As. A gauche, les bandes de conduction sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « *down* ». A droite, les bandes du dopant sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « *down* ».

En conclusion, il faut retenir qu'un demi-métal peut très bien avoir des états au niveau de Fermi pour les deux directions de spin, mais que dans ce cas les électrons d'une des deux directions de spin doivent être localisés. Un demi-métal n'a donc pas forcément une densité d'états demi-métallique comme celle donnée dans la Figure I-7 C, c'est-à-dire caractérisée par un gap au niveau de Fermi pour l'une des directions de spin. Un demi-métal n'a pas non plus forcément une conduction de type métallique, elle peut être aussi de type semi-conducteur, ou non métallique (hopping).

#### ***1.5.4.les composés Heusler :***

Dans le passé, les composés de Heusler sont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé Heusler ternaire a une formule générale  $X_2YZ$ , dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le

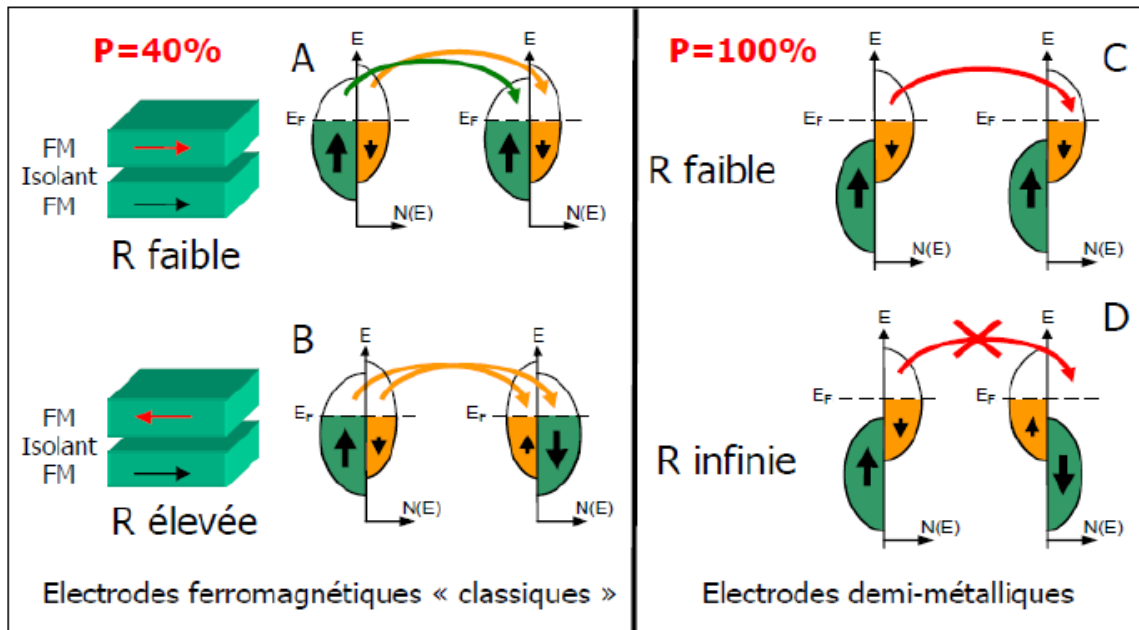
métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  [28,30]. Les exceptions sont les composés, dans lequel un élément peut définitivement être défini pour être plus électropositif, par exemple  $\text{LiCu}_2\text{Sb}$  et  $\text{YPd}_2\text{Sb}$  [29]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature *IUPAC* (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

### ***1.5.5. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin :***

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

Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « *up* » et de spin « *down* » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin [31]. La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la [Figure I-12](#) : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (Figure I-12 A), les densités d'états de spin « *up* » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « *down* » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (Figure I-12 B), les électrons de spin « *up* » ou « *down* » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.



**Figure I-12 :** Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « *classique* » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %.

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

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métalliques, et en configuration parallèle (Figure I-12 C), il existe un canal de spin permettant le passage des électrons. La résistance est donc faible. Par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (Figure I-12 D), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée. La résistance est alors infinie en théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en théorie à une magnétorésistance tunnel infinie.

Le modèle de Jullière montre que l'amplitude de la magnétorésistance tunnel est liée à la polarisation en spin des électrodes. Or les éléments magnétiques utilisés jusqu'à présent, comme le Ni, Co, Fe et CoFe présentent des polarisations qui ne dépassent pas les 50 %.

Une solution pour avoir une polarisation plus importante et par conséquent une magnétorésistance élevée est d'utiliser des matériaux magnétiques à caractère demi-métallique, pour lesquels le niveau de Fermi passe au cœur d'une bande d'énergie dans l'une des directions de spin et passe par un gap d'énergie dans l'autre direction. Il n'y a alors qu'une seule population de spin au niveau de Fermi, donnant ainsi une polarisation de 100 %.

Des alliages Heusler ont également été intégrés dans des jonctions tunnel magnétiques. On peut citer  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  qui a été intégré dans une jonction  $\text{Co}_2\text{MnSi} / \text{Al-O} / \text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ . Une magnétorésistance de 159 % à 2 K est obtenue, et la polarisation en spin de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  est évaluée à 89 % à 2 K [32]. La magnétorésistance à température ambiante est de 70 %.

## Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré que les métaux peuvent être de façon tout à fait naturelle magnétique ou non magnétique. En fonction de ces deux phases (magnétique ou non), l'élaboration de certains composés a permis de découvrir une nouvelle classe des matériaux qui combine, en plus du magnétisme, à la fois le caractère métallique et le caractère semi-conducteur, c'est-à-dire les HMF.

Suite à ça, la technologie de la spintronique a émergé et a permis le développement de bon nombre d'appareils qui sont utilisés dans notre quotidien. Les travaux de recherches actuels montrent que cette technologie est encore à son début et annonce le début d'une révolution annoncée. Tout ça pour dire que pour comprendre cette discipline, nous avons besoin d'une théorie qui est capable de supporter cette technologie et prédire les résultats expérimentaux. C'est ce que nous allons voir dans le chapitre suivant par le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

# References

- [1] Albert Fert, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008), 47, 5956 – 5967.
- [2] M. Dupeux, “Science des matériaux - Aide Mémoire”, (2004), ISBN : 2-10-005458-9.
- [3] Kurz Wilfried, “Introduction à la science des matériaux”, (1999), ISBN : 2-88074-402-4.
- [4] Perez, Carles, Fleckinger, “Electromagnétisme: fondements et applications”, Fourth Edition, (2002), ISBN : 2-10-005574-7.
- [5] Yuriko Aoki, Yuuichi Orimoto, Akira Imamura, “Quantum Chemical Approach for Organic Ferromagnetic Material Design”, First Edition, (2017), ISBN: 978-3-319-49827-0.
- [6] François Leprince-Ringuet, “Matériaux ferromagnétiques usuels”, Article techniques de l'ingénieur, (1994).
- [7] Sen Zhang, “Electric-Field Control of Magnetization and Electronic Transport in Ferromagnetic/Ferroelectric Heterostructures”, First Edition, (2014), ISBN: 978-3-642-54838-3.
- [8] McCurrie R.A., “Ferromagnetic Materials, Structure and Properties”, (1994), ISBN: 0-12-482495-1.
- [9] K. Hoselitz, “Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys”, First Edition, (1952).
- [10] Kittel C, “Introduction to Solid State Physics”, 7th Edition, (1986), ISBN: 0-471-11181-3.



- [11] David Jiles, "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials", (1991), ISBN: 978-0-412-38640-4.
- [12] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 1745 (1983).
- [13]. C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groote, J Appl Phys 91 8340 (2002).
- [14]. P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K Andersen, Phys. Rev B 49, 16223 (1994).
- [15] Grünberg, P., R. Schreiber, et al. (1986). Phys. Rev. Lett.57: 2442.
- [16]Baibich, M. N., J. M. Broto, et al. (1988)."Giant Magnéto-résistance of (001) Fe/ (001) Cr Magnetic Superlattices."Phys. Rev. Lett. 61: 2472.
- [17]Binash, G., P. Grünberg, et al. (1989). Phys. Rev. B 39: 4828.
- [18] R J Jr Soulen et al. Science 282 85 (1998).
- [19] M N Baibich, J M Broto, AFert, F N Van Dau, F Petroff, P Etienne, G Creuzet, A Friederich and J Chazelas. Phys. Rev. Lett. 61 2472 (1988).
- [20] U Hartmann (ed). Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin: Springer) (2000).
- [21] A Yamaguchi, T Ono, S Nasu, K Miyake, K Mibu and T Shinjo. Phys. Rev. Lett. 92 077205 (2004).
- [22]Jullière, M. (1975)."Tunneling between ferromagnetic films." Physics Letters 54A: 225.
- [23]Moodera, J. S., L. R. Kinder, et al. (1995)."Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions." Physical Review Letters 74: 3273.
- [24] De Teresa, J. M., A. Barthelemy, et al. (1999). "Inverse tunnel magnetoresistance in Co/SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>: New ideas on spin-polarized tunneling." Physical Review Letters 82(21): 4288-4291.
- [25] De Teresa, J. M., A. Barthelemy, et al. (1999)."Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions." Science 286(5439): 507-509.

- [26] Park, J. H., E. Vescovo, et al. (1998). "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet." *Nature* 392(6678): 794-796.
- [27] de Groot, R. A. and e. al. (1983). *Phys. Rev. Lett.* 50: 2024.
- [28] P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers. *Phys. Rev. Lett.* 57 2442 (1986).
- [29] N F Mott. *Proc. Phys. Soc.* 47 571 (1935).
- [30] S P Parkin, N More and K P Roche, *Phys. Rev. Lett.* 64 2304 (1990).
- [31] Tisuan, C.-V. (2000). "Thèse de doctorat. Magnétisme et transport polarisé en spin dans des jonctions tunnel magnétiques. Utilisation du transport tunnel comme sonde micro magnétique." Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université Louis Pasteur.
- [32] Sakuraba, Y., J. Nakata, et al. (2005). "Huge spin-polarization of L2(1)-ordered Co<sub>2</sub>MnSi epitaxial Heusler alloy film." *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 44: L1100.

# Chapitre II :

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

*Théorie de la fonctionnelle de la Densité*

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi »*

**Albert Einstein**

## Introduction :

**D**ans ce chapitre nous donnerons les ingrédients nécessaires à une bonne compréhension de la méthode de la fonctionnelle de la densité électronique DFT. Pour cela, nous rappellerons brièvement les approximations successives permettant de simplifier la résolution d'un système à N-corps en interaction tel qu'il apparaît en physique du solide.

Le développement rapide du calcul numérique sur ordinateur a considérablement modifié la vie des physiciens. Il est donc important de pouvoir formuler un problème physique donné en des termes permettant un calcul numérique - susceptible de répondre aux questions posées - puis utiliser efficacement les nombreux résultats fournis par l'ordinateur.

La simulation a une grande importance dans le monde d'aujourd'hui, développement technologique dans les domaines les plus disparates demande souvent des simulations à grande échelle qui se révèlent essentielles pour la conception de projets ou la mise en place de stratégies d'action. C'est pourquoi elle est enseignée dans les plus prestigieuses universités et écoles polytechniques de la planète.

La physique numérique (ou parfois physique informatique) est l'étude et l'implémentation des algorithmes numériques afin de résoudre des problèmes physiques pour laquelle une théorie existe déjà. Elle est souvent considérée comme une sous-discipline de la physique théorique mais certains la considèrent comme une branche intermédiaire entre la physique théorique et la physique expérimentale.

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [2], équation fondamentale de la mécanique quantique. Lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et ce pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites *ab-initio* [1] proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable.

Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) plus utilisées par les physiciens.

## II.1 Approches ab-initio :

### II-1.1. Equation de Schrödinger :

Au 17<sup>ème</sup> siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20<sup>ème</sup>, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

Avec :

$E$  : est l'énergie totale du système

$\Psi$  : sa fonction d'onde (fonction propre)

$H$  : son hamiltonien.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, ...etc.) [2].

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{n-n} + \mathbf{V}_{n-e} + \mathbf{V}_{e-e} \quad (\text{II-2})$$

Où :

$\mathbf{T}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$  : L'énergie cinétique des électrons.

$\mathbf{T}_n = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2$  : l'énergie cinétique des noyaux.

$\mathbf{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_j Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$  : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$\mathbf{V}_{n-e} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$  : l'énergie potentielle d'attraction noyaux \_ électrons.

$\mathbf{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\mathbf{H}\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_j Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = \mathbf{E}\Psi \quad (\text{II-3})$$

### II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [3] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quelque soit la position des noyaux atomiques.

Le problème passe donc d'un système de  $N_e + N_n$  particules en interaction à un système de  $N_e$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [3] :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-5})$$

Avec  $\Psi_e$  et  $E_e$  l'état propre et l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons.

Et l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (\text{II-6})$$

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

### II-1.3. Approximation de Hartree :

Cette approximation est due à *Douglas Hartree* en 1928 [4,5], qui consiste à supposer que chaque électron du système *poly-électronique* peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  est ainsi décomposée en un produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [6]:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\dots\Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II-7})$$

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun d'eux se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger relative à une particule, appelée équation de *Hartree* [7], s'écrit sous la forme .

$$\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II-8})$$

Où :

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{II-9})$$

$V_{\text{ext}}(\vec{r})$  Représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système,  $V_i(\vec{r})$  est **le potentiel de Hartree** pour le  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [8]. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons  $\tilde{\rho}_j$  associée à chaque électron. Cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron.

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\tilde{\rho}_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II-10})$$

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

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \sum_{j=0}^{N_e} |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-11})$$

Somme étendue aux  $N_e$  états mono-électroniques occupés.

En substituant les équations (II-9), (II-10) et (II-11) dans (II-8), s'obtient l'équation de **Hartree** pour un système mono-électronique:

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i \quad (\text{II-12})$$

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , donné par la relation (II-10), qui en détermine les fonctions d'onde mono électronique  $\Psi_i(\vec{r})$  est exprimé en termes de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II-11). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent [9].

Pour trouver une solution auto cohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono électroniques occupés  $N_e$  mis en jeu est très grand, la densité mono électronique  $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$  est supposée égale à la densité électronique totale  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ .

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{j=0}^{N_e} |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-13})$$

#### II.1.4. Approximation de Hartree\_Fock :

En 1930 Fock [10] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (II-7) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de Pauli, car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. La fonction d'onde électronique de l'anti-symétrisation s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II-14})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de *Hartree* de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ .

*Hartree* et *Fock* [11] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée « *déterminant de Slater* » [12].

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \overline{\Psi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne})} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \overline{\Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne})} \end{vmatrix} \quad (\text{II-15})$$

Où  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

La fonction  $\Psi$  donnée par l'équation (II-15) conduit aux équations de Hartree\_Fock pour un système à une particule [13] :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \sum_{j=1}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\right) \Psi_i(\vec{r}) \sum_{j=1}^{N_e} \delta_{\sigma_i} \delta_{\sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}') = E_i \Psi_i \quad (\text{II-16})$$

Ces équations de *Hartree-Fock* sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de *Hartree-Fock (AHF)*, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon *Wigner* [14].

## II-2. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

C'est pour trouver ce minimum d'énergie que les techniques de calcul *ab initio* diffèrent. Les méthodes *Hartree-Fock* et *post-Hartree-Fock* décrivent l'énergie comme une fonctionnelle d'une fonction d'onde à  $N_e$  électrons, définie sur un espace à  $3N_e$  dimensions, tandis que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique  $\rho$  définie sur l'espace usuel  $R^3$ .

La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en  $\mathbf{r}$ .

On a :

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \text{avec} \quad \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II-17})$$

Et :

$$\int_{R^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \quad (\text{II-18})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, à été démontrée par *Pierre Hohenberg* et *Walter Kohn* (prix Nobel de chimie) en 1998. [3].



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

L'étude de *Hohenberg-Kohn* [15] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par *Thomas-Fermi*. L'approche de *Hohenberg* et *Kohn* s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

1. Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental.

En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental  $\rho^{fond}$ . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

2. Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle  $E[\rho]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho$ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale  $\rho^{fond}$ .

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II-19})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II-20})$$

Avec  $F_{HK}[\rho]$  est la fonctionnelle de *Hohenberg* et *Kohn* composée de  $T[\rho]$  l'énergie cinétique et  $V[\rho]$  l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* démontrent que la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  pour un système de  $Ne$  électrons interagissant.

### II-2-2. Les équations de Kohn-Sham :

L'idée de *Walter Kohn* et *Lu Sham* [16] 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  $\Phi(\mathbf{r})$  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* :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{II-21})$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II-22})$$

Et :

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-23})$$

Avec  $E_{xc}[\rho]$  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 :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II-24})$$

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 y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (II-22) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[ \frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V_{e-n}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \delta \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II-25})$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II-26})$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II-25) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de *Kohn-Sham* :

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-27})$$

Avec : le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II-28})$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II-29})$$

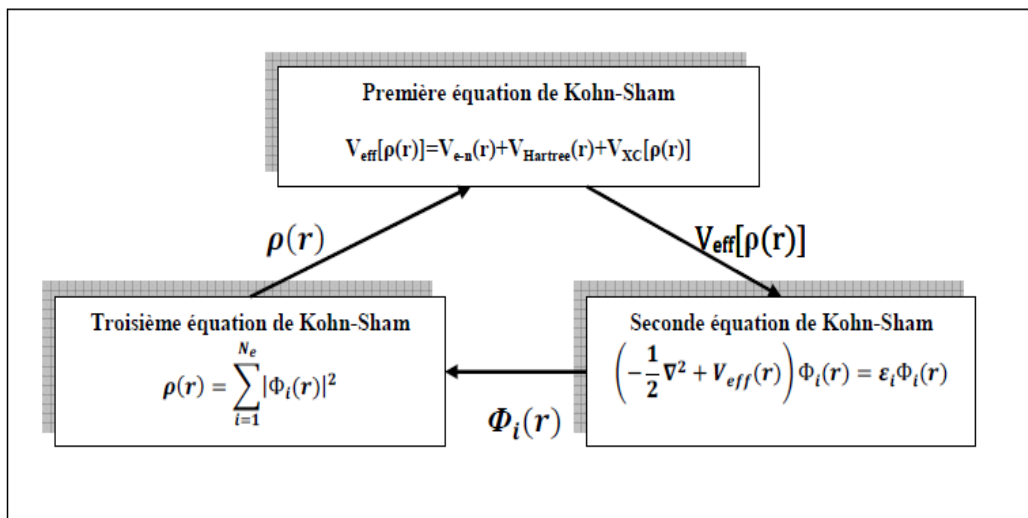
Avec (II-25) et (II-27) vient la seconde équation de **Kohn-Sham** qui est le système des  $N_e$  équations de *Schrödinger mono électroniques* qui permet de trouver les  $N_e$  états *Kohn Sham*  $\Phi_i(\mathbf{r})$  :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad ; i=1, \dots, N \quad (\text{II-30})$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-31})$$

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



**Figure (II.1) :** Interdépendance des équations de Kohn et Sham.

### II-2-3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de **Kohn** et **Sham** a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . Ainsi, pour résoudre les équations de **Kohn** et **Sham**, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "*self interaction*", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

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

### ***II-2-3-1. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :***

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$  ont été développées [17], parmi lesquelles on cite les suivantes :

#### ***II-2-3-1-a. Approximation de la densité locale (LDA) :***

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho_e]$  s'écrit [18] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} \quad (\text{II-32})$$

Où  $\varepsilon_{xc}$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$  et Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (II-29) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \quad (\text{II-33})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-34})$$

La fonction  $\varepsilon_{XC}(\rho_e)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_x(\rho) \quad (\text{II-35})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [19]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II-36})$$

Des valeurs précises de  $\varepsilon_c[\rho]$  sont disponibles par des calculs *Monte-Carlo* quantique de *Ceperley* et *Alder* (1980) [9]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de  $\varepsilon_c[\rho]$  dont parmi les plus connues, celle due à *Hedin* et *Lundqvist* (1971) [20].

En utilisant la LDA (II-32) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci.

On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles  $\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho)d\mathbf{r}$  donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de *Zunger* et *Freeman* [21,22], ainsi que ceux de *Moruzzi* et *al.* (1978) [23].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [24] où il proposa la méthode  $X\alpha$  comme une simplification de la méthode *Hartree-Fock*. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{X\alpha}^{LDA}(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-37})$$

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

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II-38})$$

Dans l'équation (II-38),  $\alpha$  désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par *Schwartz* [25]. Il faut aussi noter que *Kohn* et *Sham* ont réalisé que l'équation  $X\alpha$  était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus  $\alpha=2/3$ . La méthode  $X\alpha$  peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[ \frac{3}{4} \right]^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{1/3} d\mathbf{r} \quad (\text{II-39})$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II-38).

### II-2-3-1-b Introduction du spin (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice densité. Le système et  $\epsilon_{XC}$  sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [26,27]:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \epsilon_{XC}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-40})$$

Où  $\epsilon_{XC}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r}))$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

### II-2-3-1-c. La méthode du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [28,29] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de  $\mathbf{r}$  qu'à travers la densité  $\rho(\mathbf{r})$ . Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers  $\rho(\mathbf{r})$  que son gradient  $\nabla \rho(\mathbf{r})$ . Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II-41})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [30,31]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [32].

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

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* (II-30) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{\mathbf{r}}) \quad (\text{II-42})$$

Où les  $\Phi_j(\vec{\mathbf{r}})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les  $C_{ij}$  calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II-2). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = 0 \quad (\text{II-43})$$

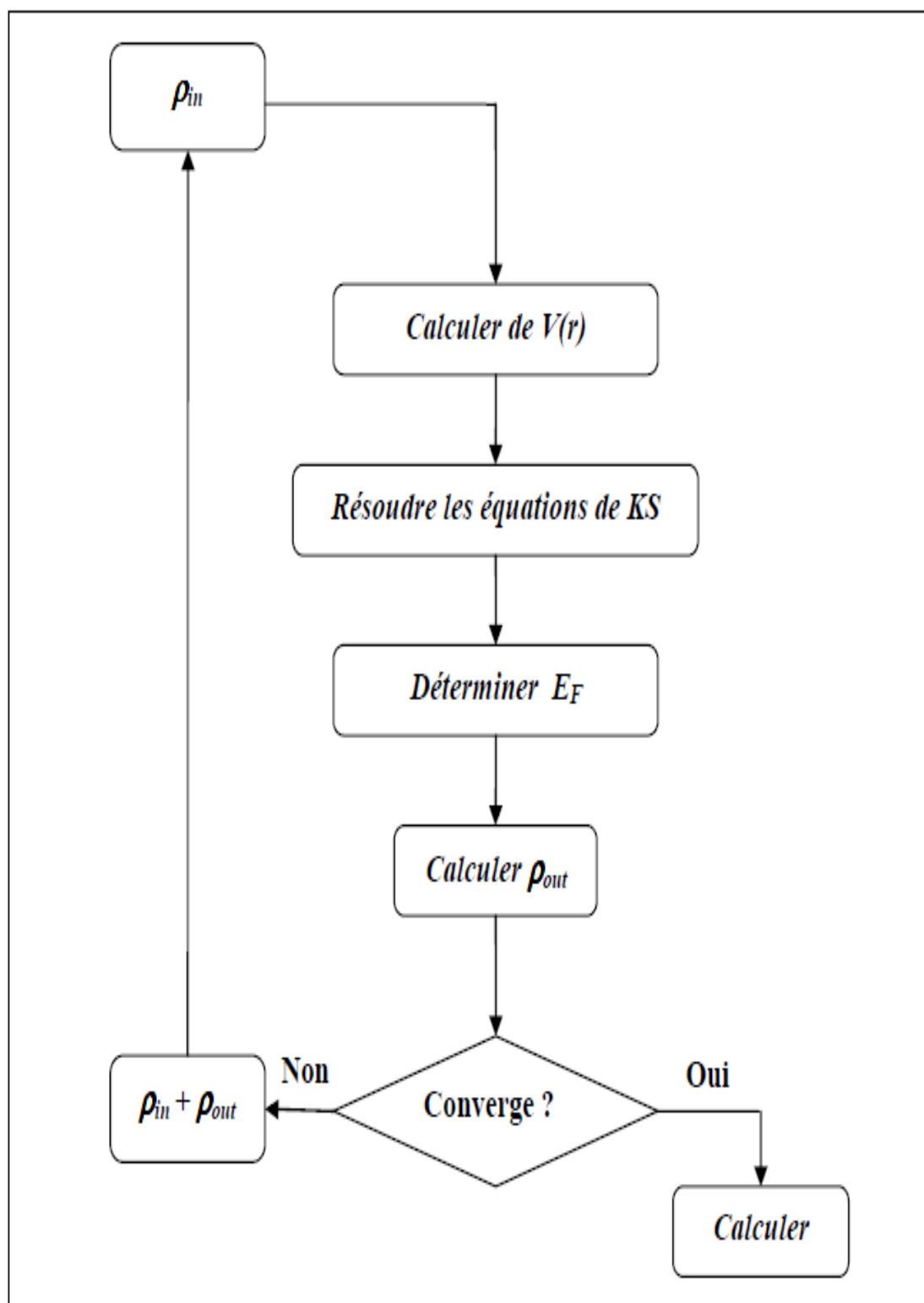
Où : H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{\text{out}}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-31).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{\text{in}}$  et  $\rho_{\text{out}}$  de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{\text{in}}^i + \alpha \rho_{\text{out}}^i \quad (\text{II-44})$$

i représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



**Figure (II.2) :** Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la Fonctionnelle de la densité.



## *Conclusion :*

❖ Dans ce chapitre nous avons introduit brièvement les fonctionnements de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons également présenté les différentes approximations pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation.

❖ Dans le chapitre suivant nous présenterons les deux méthodes qui en découlent (*FPLAPW*, *PPsPW*).

# Références

- [1] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, (1929) 714.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, (1927) 457.
- [4] Hans A. BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin, (1964).
- [5] John C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1. McGrawHill, (1960).
- [6] M. Lannoo, J. Phys, 44,1355. (1983).
- [7] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [8] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, edition ellipse, Paris (1986).
- [9] V.A. Fock, Z. Phys , 15,126 (1930).
- [10] V. Fock, Z. Phys. 61,126 (1930); 62, 795 (1930).
- [11] J. C Slater, Phys. Rev, 34,1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [12] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [13] E.P. Wigner, Trans. Faraday. Soc. 34, 678 (1938).
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864 .
- [15] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140.
- [16] C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [17] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys. Rev.* 145, (1966) 561 .
- [18] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, (1927) 542.
- [19] D. M. Ceperley and B.J.Alder, *Phys.Rev.Lett.* 45, (1980) 566.

- [20] L. Hedin and B. I. Lundqvist. *J. Phys. C: Solid state Phys.* 4, (1971) 2064.
- [21] A. Zunger and A. J. Freeman *Phys. Rev. B* 16, (1977) 2901.
- [22] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15, (1977) 4716.
- [23] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978).
- [24] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [25] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 5, (1972) 2466 .
- [26] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, (1967) 567.
- [27] N. Elyashar and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* 13, (1976) 5362.
- [28] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* 55, (1985) 1665.
- [29] J. P. Perdew, *Physica B* 172, (1991) 1.
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 6671.
- [31] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 4978.4
- [32] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40, (1989) 1997.

# Chapitre III

## *Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)*

**Introduction :**

# P

our ce qui relève des travaux réalisés dans le cadre de la présente étude, nous avons principalement utilisé le code WIEN2k, qui repose sur une approche de type FPLAPW et qui sert à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

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

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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2], utilisables, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2,3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW)[4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)[5,6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «*Muffin-Tin*» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence.

Quel que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électrons et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (*Full potentiel*) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation *Muffin Tin (MT)* selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électrons, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement récente. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

### III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

#### III-2-1. Introduction :

La méthode LAPW (*Linearized Augmented Plane Wave*) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [8, 9, 10]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

#### III-2-2. La méthode APW :

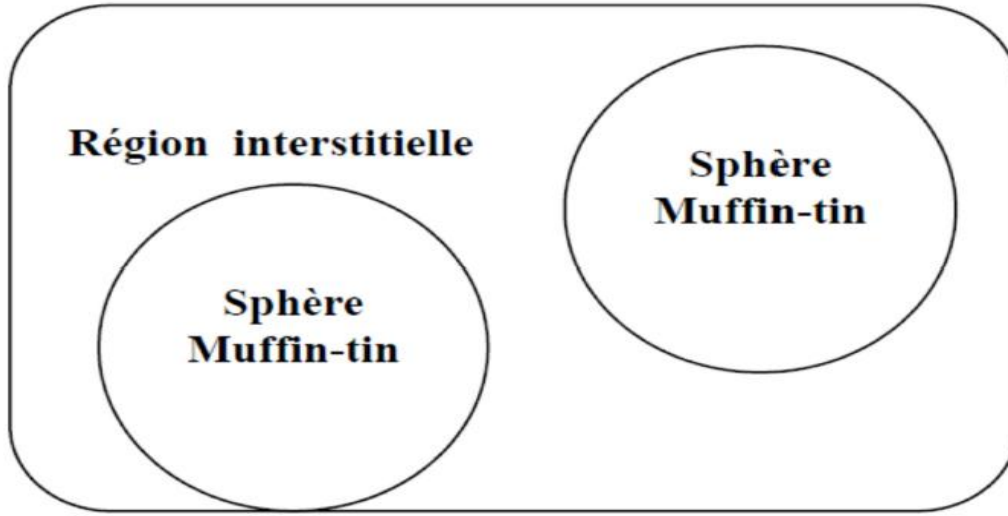
Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [11, 12, 13]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [14] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* à un électron.

L'idée de cette méthode (APW) est que la maille primitive est divisée en deux types de régions:

- Des sphères «*Muffin-Tin*» (*MT*) concentrées autour de tout l'emplacement atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «*Muffin-Tin*» (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des

bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle Figure (III.1).



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

Alors la fonction d'onde  $\Phi(r)$  a la forme:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 1})$$

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT et  $\Omega$  le volume de la maille.  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients de développement en ondes planes et en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ , respectivement.

La fonction  $U_l(r)$  est une solution de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [15] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales

sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Pour assurer la continuité de la fonction  $\Phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction du coefficient  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^5 U_l(R_\alpha)} \sum_G U_G j_l(|\vec{K} + \vec{R}|R) Y_{lm}(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{III. 4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergies  $E_l$  sont appelés coefficients vibrationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie  $E_l$ , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ .

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  présente dans l'équation (III.4) Suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par **Koelling** [16] et par **Andersen** [17]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur des sphères.

Par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### III.2.3. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (III-3) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = 0 \quad (\text{III. 5})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 6})$$



Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les bases 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  $\dot{U}_l(r)$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E + E_l)\dot{U}_l(E, r) + \mathbf{0}((E - E_l)^3) \quad (\text{III. 7})$$

Où  $\mathbf{0}((E - E_l)^3)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

**Takeda** et **Kubet** [18] 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  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , 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 [19] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### III.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

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

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

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

### III.3.2. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation [20]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [21,22] et les métaux de transition [23,24].

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### III.3.2.1. La 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* [25] a donné ces orbitales, notées « **LO** » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} \mathbf{0}, & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 8})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis pour un atome donné (dans la maille élémentaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

#### III.3.2.2 La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. *Sjösted, Nordström et Singh* [26] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Cette méthode est appelée « **APW+lo** » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode **LAPW+LO**) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité 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 :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)\mathbf{r}}, & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}), & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 9})$$

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

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0}, & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}), & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 10})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent lentement (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 [26].

### III.3.3 Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW**) [27] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « **Full-Potential** ».

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

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iK\mathbf{r}}, & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}); & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 11})$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK\mathbf{r}}, & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}); & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 12})$$

### III.3.4. Le code de calcul Wien2k :

#### III.3.4.1. Description générale du Code Wien2K :

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par **Blaha P, Schwarz K+Sorintin P et Trickey S.B.** dans Comput. Phys. Commun. (1990). Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées par la suite (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Nous avons utilisé la version WIEN2K qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de convivialité [28]. Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN90 et

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

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles [29] :

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

### III.3.4.2. Algorithme du WIEN2K :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (voir la figure III.2) qui sont liés par un script *C. Shell* :

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

**SGROUP** : calcule les points de symétrie et le groupe d'espace de la structure introduite.

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

**INSTGEN LAPW** : permet de définir la polarisation du spin de chaque atome. Ceci est très important pour les calculs en spins polarisés et en particulier pour les cas antiferromagnétique; où il est demandé d'inverser le spin des atomes AFM et /ou de fixer le spin des atomes non-magnétiques.

**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 de valence ou du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

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

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

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

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

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

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

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

III.3.5 Structure du code Wien2k :

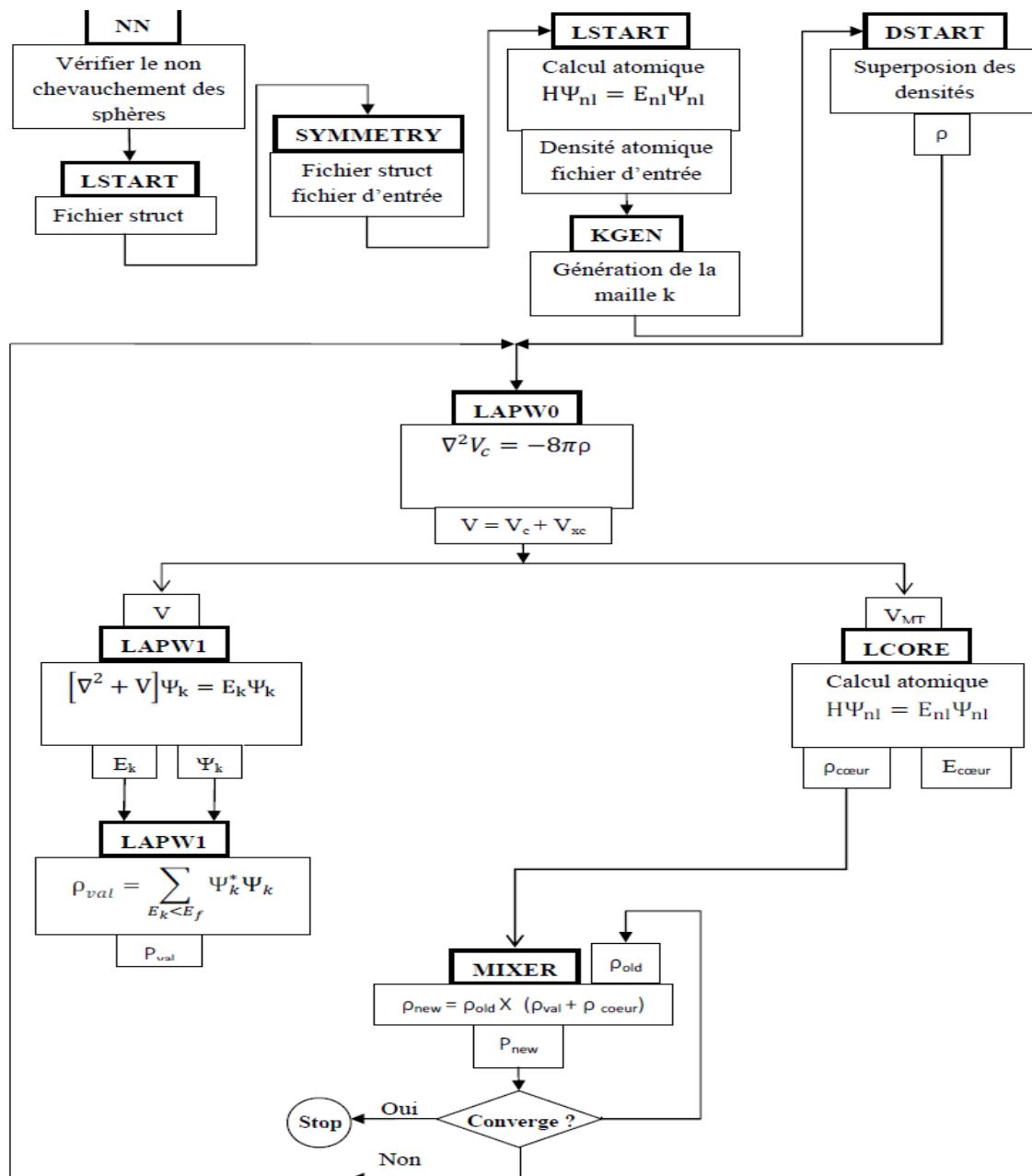


Figure III.2 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

# Références

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, (1937) 846.
- [9] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, (1964) 35.
- [10] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [11] J. C .Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [12] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1937).
- [13] T. Loucks. *The Augmented Plane Wave Method*, Benjamin, New York (1967).
- [14] ImTsidilkovski, *Band structure of semiconductors*, 19, 35 (1982).
- [15] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [16] D. D. Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [17] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [18] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [19] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [20] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

- [21] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [22] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [23] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [24] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [25] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [26] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [27] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [28] Zahia Ayat, Thèse de magister, univesité d'Ouargla (2006).
- [29] User's guide, Wien2k 12.1 Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz (release 30.08.2012).



# CHAPITRE IV :

# Résultats & Interprétations

*« L'attribution d'une réalité physique quelconque aux calculs de l'histoire passée de l'électron est pure affaire de goût »*

**Werner Heisenberg**

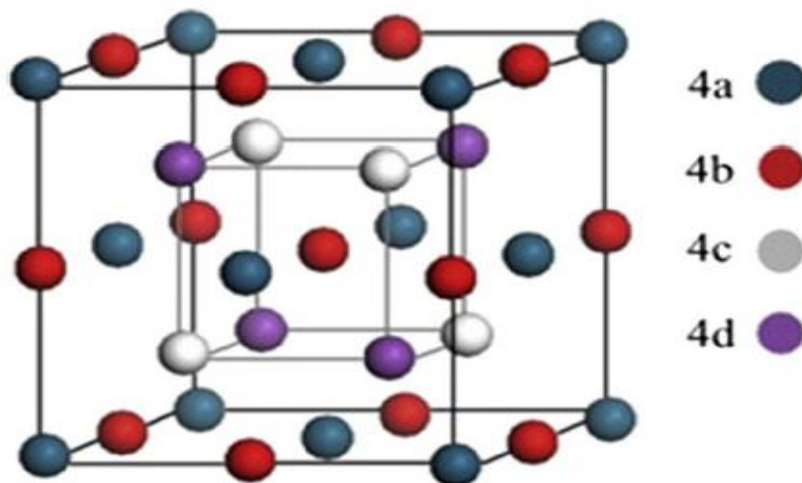
### IV-1 Introduction :

Il existe deux familles distinctes de composés Heusler: la première avec une stœchiométrie 2: 1: 1 et l'autre avec la composition 1: 1: 1, montrées sur la figure IV-1.

La première famille a la formule générale  $X_2YZ$  qui se cristallise dans la structure  $L2_1$  (Fm-3m, groupe spatial  $n^0 225$ ) avec  $Cu_2MnAl$  comme prototype [1, 2].

Elle est formée de quatre réseaux cubiques à faces centrées, dans lequel 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).

La deuxième famille concerne les alliages dits half Heusler qui cristallisent, généralement, dans la structure  $C1_b$  (F-43m, groupe spatial  $n^0 216$ ) avec  $MgAgAs$  comme prototype. Ils ont une structure non-centrosymétrique de type  $XYZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z représente un élément non magnétique du groupe III, IV, V dans le tableau périodique.



**Figure IV-1** Les alliages full-Heusler  $X_2YZ$  ont la structure  $L2_1$  formée de quatre réseaux cfc interpénétrés. Les alliages Half-Heusler  $XYZ$  ont la structure  $C1_b$  qui est similaire à la structure  $L2_1$ , sauf qu'un des deux éléments X est manquant.

La structure half Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc) [3]. En principe, trois arrangements atomiques non équivalents  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont possibles dans ce type de structure. Ces phases sont résumées dans le Tableau IV-1 avec les positions 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

**Table IV-1** : Occupation des sites inéquivalents au sein de la structure du type  $C1_b$  pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

	4a	4b	4c
Phase $\alpha$	Y	X	Z
Phase $\beta$	Z	Y	X
Phase $\gamma$	X	Z	Y

Dans notre travail, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'un alliage half Heusler XYZ qui ne contient pas de métaux de transition où X est un métal alcalin, Y est un alcalin terreux et Z est un élément non métal. Cet alliage est le composé NaSrSn.

La première partie de ce chapitre consiste à déterminer la structure la plus stable entre les phases magnétique et non magnétique. La seconde consiste à étudier les propriétés électroniques, à l'équilibre, à savoir la structure de bande et la densité d'états. La dernière partie est consacrée aux propriétés magnétiques telles que les moments magnétiques et l'effet de distorsion.

#### IV-2 Les détails de calcul :

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage NaSrSn, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K [4], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGAPBEsol (2008))[5].

Dans la méthode (FP-LAPW), la maille élémentaire est divisée en deux régions : (I) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-Tin sphères) de rayon  $R_{MT}$ , (II) la région interstitielle (la région qui reste).

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

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

- 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-Tin).
- 2- éviter le chevauchement des sphères (Muffin-Tin).

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un cut-off  $l_{max} = 10$ , et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développées en ondes planes avec une coupure à  $R_{mt} * K_{max} = 8$ . Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de zone de Brillouin une grille [14x14x14] avec 84 points spéciaux, correspondant à 3000 points dans la zone de Brillouin.

Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de la densité de charge soit inférieure à  $10^{-5}$ . Pour le développement de la base FP-LAPW, nous avons choisi des sphères muffin tin centrées sur les atomes avec les rayons correspondants :

$$R_{mt}(\text{Na}) = 2.5 \text{ Bohr}, R_{mt}(\text{Sr}) = 2.5 \text{ Bohr} \text{ et } R_{mt}(\text{Sn}) = 2.5 \text{ Bohr}.$$

Dans les calculs, on a utilisé les orbitales de valence suivantes: **Na** :  $3s^1 3p^0 3d^0$     **Sr** :  $5s^2 5p^0 4d^0$   
**Sn** :  $5s^2 5p^2 5d^0$

L'optimisation est effectuée pour l'alliage half Heusler NaSrSn dans la structure  $C1_b$  (F-43m, groupe

$$\text{spatial } n^0 216) \text{ dans les trois phases: } \begin{cases} \alpha [\text{Na}(0.5 ; 0.5 ; 0.5) ; \text{Sr}(0 ; 0 ; 0) ; \text{Sn}(0.25 ; 0.25 ; 0.25)] \\ \beta [\text{Na}(0.25 ; 0.25 ; 0.25) ; \text{Sr}(0.5 ; 0.5 ; 0.5) ; \text{Sn}(0 ; 0 ; 0)] \\ \gamma [\text{Na}(0 ; 0 ; 0) ; \text{Sr}(0.25 ; 0.25 ; 0.25) ; \text{Sn}(0.5 ; 0.5 ; 0.5)] \end{cases}$$

### IV-3 Propriétés structurales :

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales pour deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état ferromagnétique (FM).

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à  $T = 0 \text{ K}$ ) à l'aide de l'équation d'état de Birch- Murnaghan [6] :

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

où  $E_0$  l'énergie à l'équilibre,  $B_0$  et  $B'$  sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression et  $V_0$  le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

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 :

$$E_{coh}(\text{NaSrSn}) = E_{tot}(\text{NaSrSn}) - [E_{tot}(\text{Na}) + E_{tot}(\text{Sr}) + E_{tot}(\text{Sn})] \quad (\text{IV-2})$$

où  $E_{tot}(\text{NaSrSn})$  se réfère à l'énergie totale de l'alliage NaSrSn,  $E_{tot}(\text{Na})$ ,  $E_{tot}(\text{Sr})$  et  $E_{tot}(\text{Sn})$  sont les énergies totales des constituants élémentaires purs.

Afin de trouver la phase la plus favorable dans la structure half-Heusler, l'énergie totale est minimisée selon trois arrangements atomiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Les figures IV-2, IV-3 et IV-4 montre la variation de l'énergie totale pour les deux configurations ferromagnétiques (FM) et non magnétique (NM) en fonction du volume dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Il est clair que dans les phases  $\alpha$  et  $\gamma$ , l'état FM est l'état le plus stable présentant une énergie plus basse que l'état NM pour le composé étudié. Tandis que l'alliage NaSrSn est non magnétique dans la phase  $\beta$  à cause de la superposition des deux états NM et FM.

L'optimisation de l'énergie totale révèle que le composé a une énergie plus faible dans la phase  $\alpha$  par rapport aux deux autres phases  $\beta$  et  $\gamma$ . Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV-5.

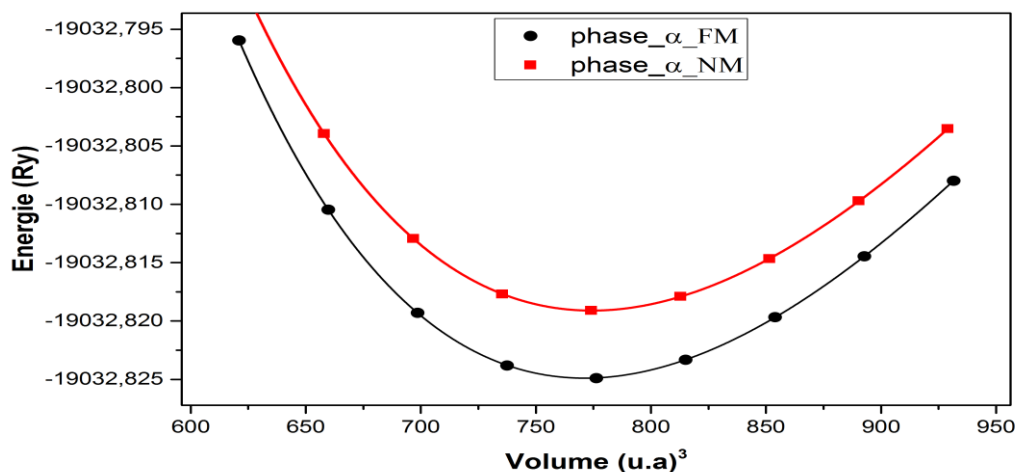
Les valeurs du paramètre de maille  $a$ , l'énergie d'équilibre  $E_0$  des états (NM) et (FM), le module de compression  $B$ , sa dérivée  $B'$  et l'énergie de cohésion dans la phase  $\alpha$  sont regroupées dans le tableau IV-2.

Composé (NaSrSn)	$a$ (Å)	$V_0$ (a. u. <sup>3</sup> )	B(GPa)	$B'$	$E_0$ (Ry)	$E_{coh}$ (eV)
FM	7.703	771.182	20.429	3.939	-19032.825	- 6.747
	7.51 <sup>[7]</sup>		23.30 <sup>[7]</sup>			
NM	7.714	774.309	19.7950	3.711	-19032.819	
	7.50 <sup>[7]</sup>		22.39 <sup>[7]</sup>			

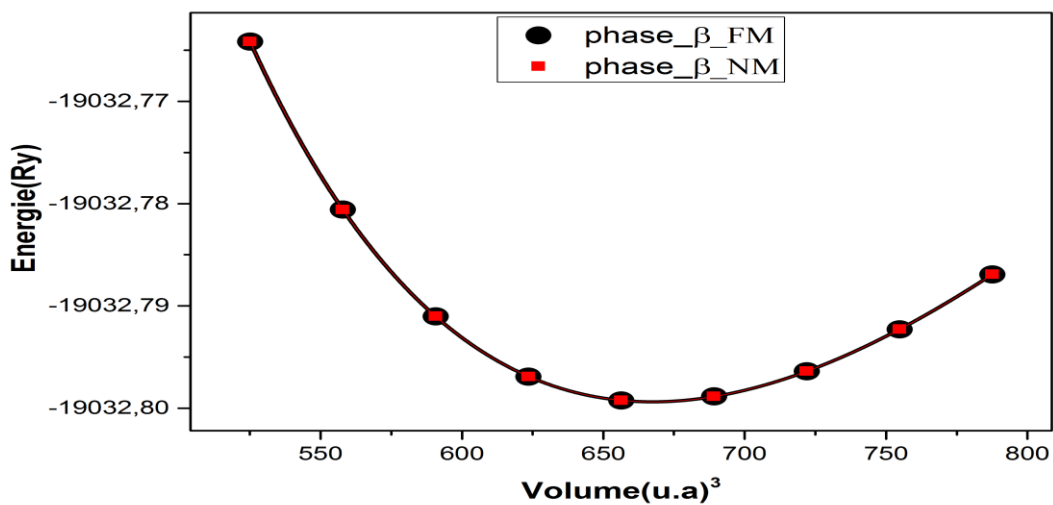
**Tableau IV-2** Les valeurs des paramètres de maille  $a$  (Å) pour les deux états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM), l'énergie  $E_0$ (Ry); le volume  $V_0$ ( $a.u.^3$ ), le module de compression  $B$ (GPa), sa dérivée  $B'$  et l'énergie de cohésion  $E_{coh}$ (eV) dans l'état ferromagnétique.

A partir du tableau IV-2, on remarque que notre paramètre de maille est supérieur à celui donné par la référence [7]. Cette différence entre les deux valeurs est due aux approximations utilisées sachant que la GGA surestime le paramètre de maille par rapport au LSDA, sachant que les auteurs de la référence [7] ont utilisé la méthode TB-LMTO avec l'approximation LSDA. Le module de compression  $B$  décroît en ordre inverse du paramètre de réseau puisque  $B$  est proportionnel à  $V_0^{-1}$  où  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire. Notre valeur de  $B$  est légèrement inférieure à celle du résultat théorique.

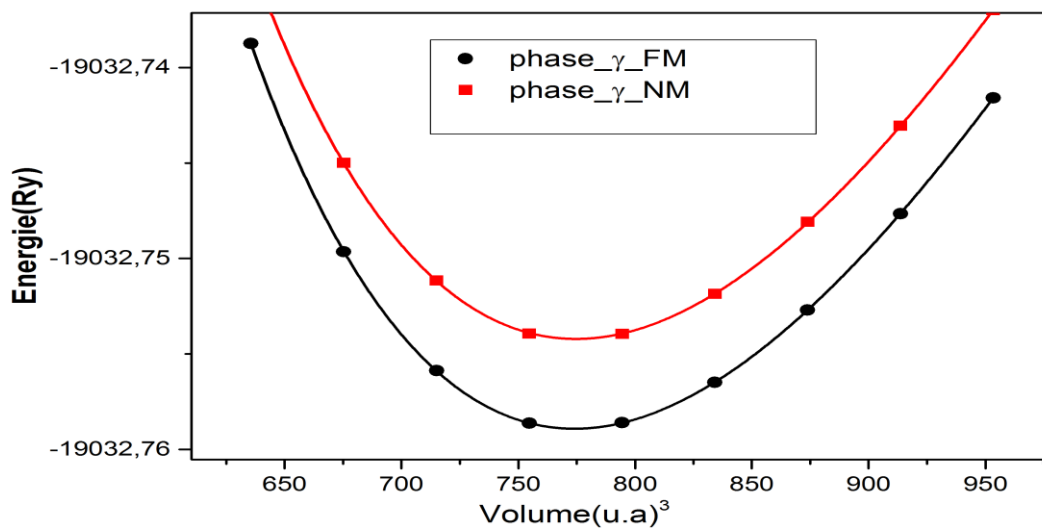
On peut constater aussi que la valeur de l'énergie de cohésion est négative ce qui signifie l'existence et la stabilité physique du composé étudié.



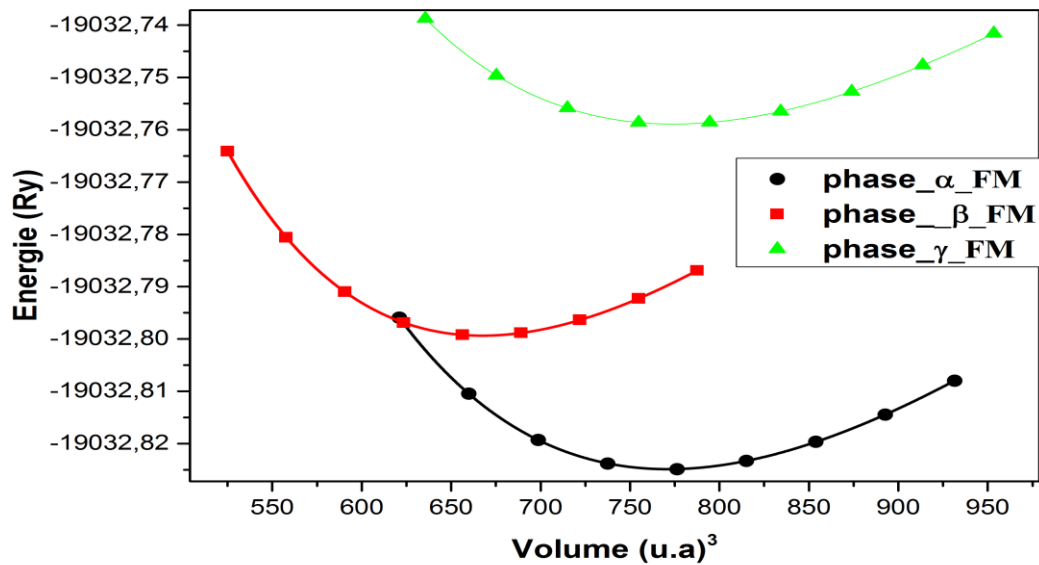
**Figure IV-2 :** Energie totale de la phase  $\alpha$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).



**Figure IV-3 :** Energie totale de la phase  $\beta$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).



**Figure IV-4 :** Energie totale de la phase  $\gamma$  en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).



**Figure IV-5:** Energies totales calculées dans les trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM).

## IV. 4 Propriétés électroniques:

### IV. 4. 1. Structures de bandes:

Afin de mieux comprendre le phénomène de la demi-métallicité dans l'alliage NaSrSn, nous avons essayé d'étudier la structure de bande électronique.

A partir de l'équation de dispersion  $E(k)$  qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, grâce à cette relation on peut tirer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap ( $E_g$ ), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence. Selon la valeur de l'énergie du gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal et métal.

On va calculer les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les bandes majoritaires et minoritaires de l'alliage NaSrSn. Les principaux caractères de nos résultats sont similaires à plusieurs autres calculs de structure électronique pour les alliages Heusler demi-métalliques [8,9].

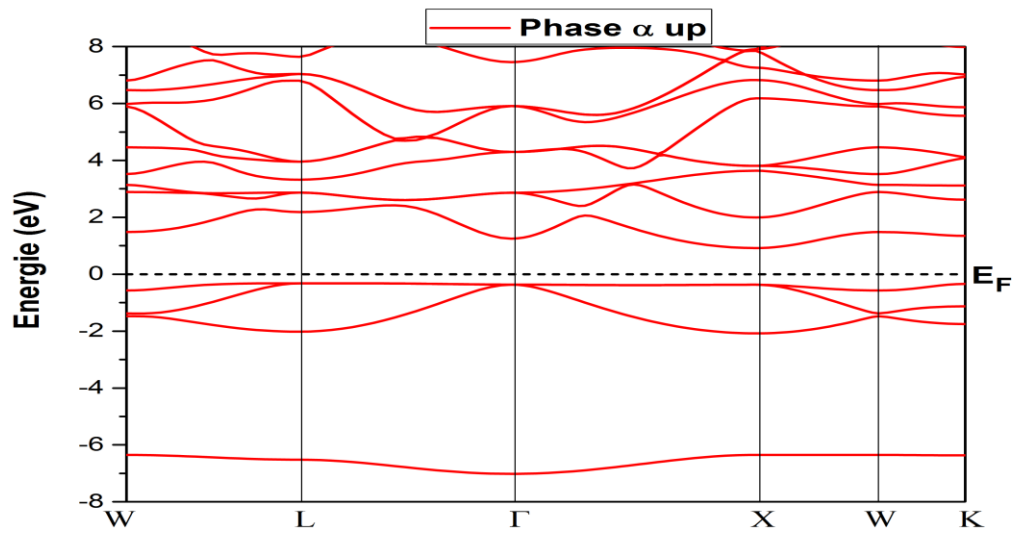


Les figures (IV-6) et (IV-7) montrent les bandes d'énergie du composé NaSrSn dans les directions des spins minoritaires et majoritaires, respectivement.

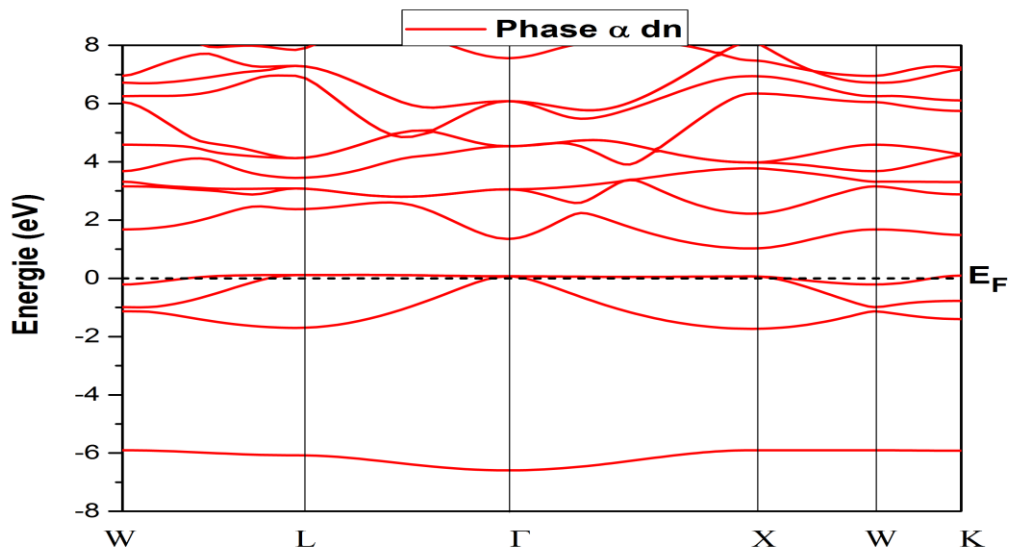
Dans la figure IV-6, il est bien clair que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires révèle que l'alliage possède un gap d'énergie indirect  $G_{maj}$  de valeur 1.24 eV indiquant la nature semi-conductrice au niveau de Fermi. Ce gap d'énergie se produit entre le haut de la bande de valence qui se trouve suivant la direction  $\Gamma$ -L et le bas de la bande de conduction au point X. Le gap demi-métallique  $G_{HM}$  est déterminé comme le minimum entre la plus basse énergie de bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue de la bande de valence de spins majoritaires. La valeur du gap  $G_{HM}$  est 0,32 eV. Elle est légèrement supérieure à celle citée dans la référence [7]. On a regroupé les valeurs des gaps  $G_{maj}$  et  $G_{HM}$  dans le tableau IV-3. On peut constater aussi que notre gap est légèrement inférieur à celui de la référence [7] calculé par la LSDA tout en sachant que la GGA soustime les valeurs des gaps.

Tandis que la structure de bande électronique dans la direction des spins minoritaires est fortement métallique et cela peut être constaté par l'intersection des états de valence avec le niveau de Fermi, comme le montre la Figure IV-7. Par conséquent, on peut déduire que le composé NaSrSn est un vrai demi-métal ferromagnétique (DMF).

Pour les deux bandes de spins, la région d'énergie basse autour de -6 eV est constituée essentiellement des états 5s de l'atome Sn et les bandes de valence supérieures proches au niveau de Fermi sont dues à la forte hybridation entre les états 5p de l'atome Sn, les états 3p de l'atome Na et les états 4d de l'atome Sr. En plus, les bandes au-dessus de 1 eV pour les deux chaînes de spins sont principalement formées par les états *d* de l'atome Sr.



**Figure IV-6 :** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage NaSrSn pour des spins majoritaires dans la phase  $\alpha$ .



**Figure IV-7 :** Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage NaSrSn pour des spins minoritaires dans la phase  $\alpha$ .

Le composé NaSrSn	Energie du gap $G_{maj}$ (eV)		Energie du gap $G_{HM}$ (eV)	
	Nos calculs (GGA)	Autre calcul (LSDA)	Nos calculs (GGA)	Autre calcul (LSDA)
	1.24	1.37 <sup>[7]</sup>	0.32	0.26 <sup>[7]</sup>

**Tableau IV-3 :** Les valeurs calculées des gaps  $G_{maj}$  et  $G_{HM}$  en (eV).

#### IV. 4. 2. Densité d'états électroniques (DOS) :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

Afin de comprendre l'origine du caractère demi-métallique dans le composé NaSrSn, les densités d'états (DOS) totales et partielles polarisées en spin sont calculées et reportées sur les figures (IV-8).

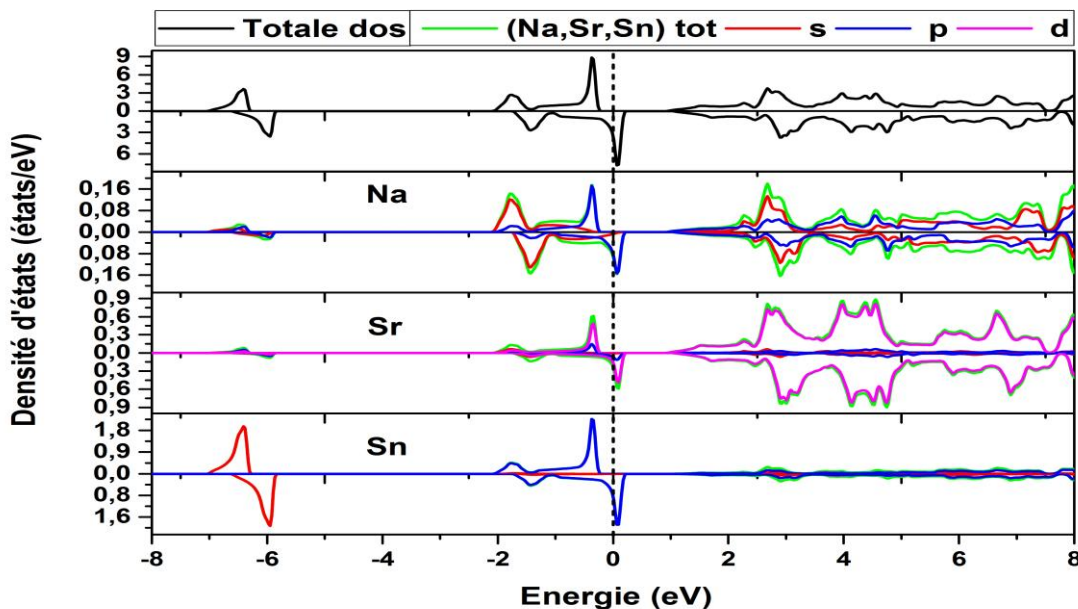
Il est clair à partir de cette figure que notre composé a un caractère magnétique très prononcé; ceci est visible grâce à l'asymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires. Le composé présente également un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins « up » tandis que la chaîne de spins minoritaires présente un caractère métallique dont les états de valence de spin « dn » traversent le niveau de Fermi. Ceci confère au matériau une polarisation de spin très importante au niveau de Fermi qui atteint 100%.

Comparant la DOS avec la structure de bande (figures IV-6 et IV-7), pour les deux directions de spin, la bande la plus basse autour de -6 eV correspond à l'état 5s de l'atome Sn.

Les trois bandes au dessous du niveau de Fermi proviennent principalement des états 5p de l'atome Sn hybridés avec les états 4d de l'atome Sr et les états 3p de l'atome Na. Elles sont entièrement remplies dans les états de spins majoritaires et présentent donc une nature semi-conductrice; tandis que dans les états de spin minoritaires, elles sont partiellement remplies et traversent le niveau de Fermi présentant une nature métallique.

Cela peut être expliqué par les arrangements électroniques; il y a sept électrons de valence dans le composé NaSrSn qui contribuent à la formation de la liaison et au magnétisme (Na :  $3s^1$  ; Sr :  $5s^2$ ; Sn :  $5s^25p^2$ ); deux d'entre eux occupent les états Sn- $5s$  dans les états d'énergie les plus bas. Trois des cinq électrons de valence restants occupent les états  $5p$  de Sn, ce qui donne les trois bandes de spin majoritaires complètement remplies. Au même temps, les deux électrons restants occupent partiellement les trois bandes de spin minoritaires les plus basses en laissant un trou, ce qui fournit un moment magnétique de  $1\mu_B/f.u$  (par unité de formule). A partir des courbes des DOS partielles, on remarque que la bande de valence provient principalement des états  $p$  de l'anion Sn avec un mélange partiel des états  $d$  du cation Sr et une faible contribution des états  $p$  de l'atome Na. En plus, les bandes au-dessus de 1 eV pour les deux chaînes de spins sont principalement formées par les états  $d$  de l'atome Sr.

Le mécanisme principal menant à l'apparition du gap demi-métallique dans le composé half-Heusler NaSrSn est l'hybridation des fonctions d'ondes de l'état  $d$  du cation (Sr) avec les fonctions d'ondes de l'état  $p$  de l'anion (Sn). Ce mécanisme de demi-métallicité dans les systèmes  $s-p$  est différent de celui à base de métal de transition, pour lequel leurs états élevés de spin sont alignés ferromagnétiquement via le mécanisme d'échange double ou par le mécanisme d'échange  $p-d$ .



**Figure IV-8 :** Densités d'états totales et partielles (états /eV) en fonction de l'énergie (eV) du composé NaSrSn.

### IV-5 Propriétés magnétiques :

Dans les composés demi-métalliques, le moment magnétique total de spin par unité de formule est un nombre entier (en  $\mu_B$ ) puisque l'énergie de Fermi  $E_F$  est dans la bande interdite (le gap) et le nombre total des électrons de valence de spin « up » par unité de formule  $N_{tot}^\uparrow$  est un nombre entier.

Le nombre total des électrons de valence par unité de formule, doit être également un nombre entier, ainsi il suit que le nombre total d'électrons de valence de spin «dn»  $N_{tot}^\downarrow = Z_{tot} - N_{tot}^\uparrow$  est un nombre entier. Ainsi le moment magnétique est :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{tot} &= (N_{tot}^\uparrow - N_{tot}^\downarrow) \mu_B \\ &= (N_{tot}^\uparrow - N_{tot}^\downarrow + N_{tot}^\uparrow - N_{tot}^\uparrow) \mu_B \end{aligned}$$

$$\mathbf{M}_{tot} = (2 N_{tot}^\uparrow - Z_{tot}) \mu_B \text{ est un nombre entier.}$$

Ceci est une condition nécessaire mais non suffisante pour la demi-métallicité [8].

$$\mathbf{M}_{tot} = (8 - Z_{tot}) \mu_B \tag{IV-3}$$

Pour le composé NaSrSn :

$Z_{tot} = 7$  (Na :  $3s^1$  ; Sr :  $5s^2$  ; Sn :  $5s^2 5p^2$ ) et l'équation (IV-3) prédit un moment magnétique de  $1\mu_B$ , en bon accord avec nos résultats *ab-initio*.

La propriété de la demi-métallicité du composé NaSrSn est confirmée à partir du nombre entier du moment magnétique total de  $1,00 \mu_B$  par unité de formule. En d'autres termes, ce composé présente une polarisation de spin de 100% autour du niveau de Fermi à son volume d'équilibre.

Le moment magnétique total et partiel calculés dans les sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des atomes Na, Sr et Sn ainsi que d'autres résultats sont représentés dans le tableau IV-4.

Les résultats obtenus montrent que notre composé possède un moment magnétique total égal à  $1\mu_B$  où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Cette valeur est répartie au niveau des différents atomes et dans la région interstitielle.

composé	$M_{\text{total}}$	$M_{\text{Na}}$	$M_{\text{Sr}}$	$M_{\text{Sn}}$	$M_{\text{inter}}$
NaSrSn	1.000	0.016	0.064	0.276	0.644
	1.0 <sup>[7]</sup>	0.10 <sup>[7]</sup>	0.19 <sup>[7]</sup>	0.67 <sup>[7]</sup>	

**Tableau IV-4 :** Les valeurs calculées des moments magnétiques total, partiels et interstitiel du composé NaSrSn.

D'après ce tableau, on constate que la contribution principale aux moments magnétiques provient des électrons  $p$  de l'anion Sn alors que les moments des autres atomes sont faibles. Une contribution considérable au moment magnétique provient des sites interstitiels à cause de la différence en électronégativité entre l'anion Sn et les cations Sr et Na.

Dans ce composé, le caractère demi-métallique est principalement induit par une forte polarisation de spin des états  $5p$  de l'atome Sn légèrement hybridés avec les états  $4d$  de l'atome Sr et les états  $3p$  de l'atome Na. Bien que les atomes Sr et Na fournissent de petits moments magnétiques au moment magnétique total, ils jouent un rôle essentiel dans l'origine du magnétisme.

#### IV-6 Effet de distorsion :

Les calculs sont étendus pour étudier la robustesse de la demi-métallicité par rapport à la constante de réseau car la distorsion du réseau à l'interface entre le film et le substrat peut souvent se produire lorsque les matériaux doivent être développés comme films épitaxiaux ou hétérostructures.

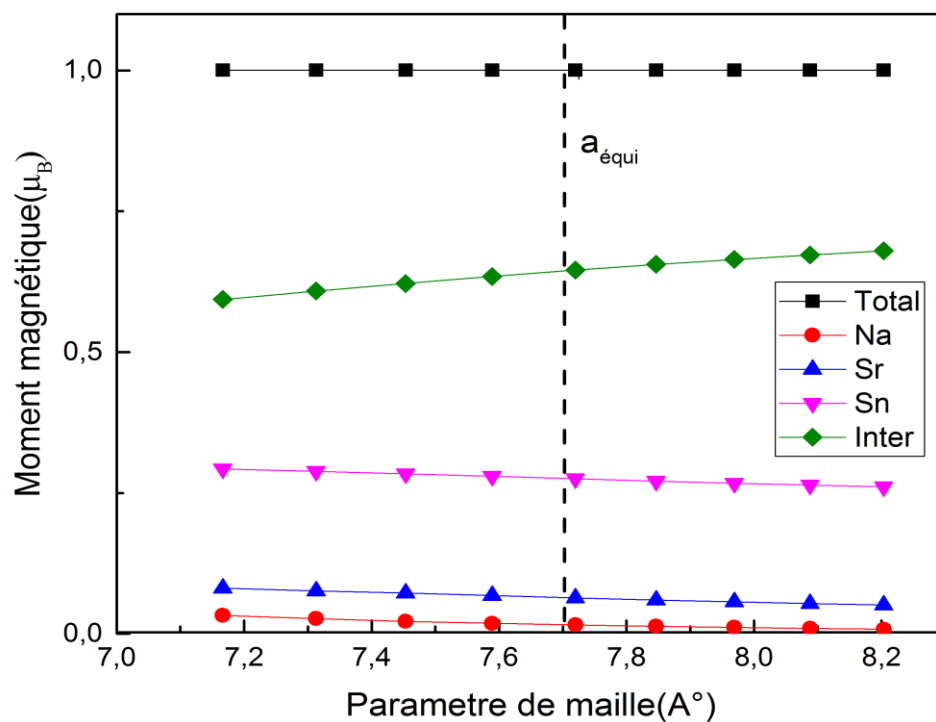
Le tableau IV-5 classe les moments magnétiques totaux, atomiques et interstitiels calculés pour le composé NaSrSn correspondant aux différents paramètres de maille, pour lesquels le composé conserve toujours la nature demi-métallique. L'intervalle de demi-métallicité est compris entre  $a = 7,167 \text{ \AA}$  et  $a = 8,204 \text{ \AA}$ . En dehors de cet intervalle, le composé NaSrSn devient un ferromagnétique classique sans caractère demi-métallique.

a (Å)	M <sub>tot</sub>	M <sub>Na</sub>	M <sub>Sr</sub>	M <sub>Sn</sub>	M <sub>inter</sub>
7.167	1.000	0.03271	0.08104	0.29286	0.59370
7.313	1.000	0.02697	0.07622	0.28849	0.60862
7.454	1.000	0.02218	0.07219	0.28415	0.62179
7.589	1.000	0.01868	0.06782	0.27947	0.63433
7.720	1.000	0.01583	0.06381	0.27506	0.64561
7.847	1.000	0.01343	0.06019	0.27101	0.65570
7.969	1.000	0.01138	0.05691	0.26735	0.66470
8.088	1.000	0.00960	0.05393	0.26406	0.67273
8.204	1.000	0.00805	0.05121	0.26112	0.67993

**Tableau IV-5 :** Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Na, Sr et Sn calculés, en unité  $\mu_B$ , pour le composé NaSrSn dans la phase  $\alpha$  en fonction du paramètre de maille.

La variation du moment magnétique total du composé NaSrSn en fonction du paramètre de réseau est calculée et représentée sur la figure IV-9. D'après cette figure, il faut noter que le moment magnétique total reste constant avec la compression et l'expansion des paramètres de maille par rapport à celui d'équilibre jusqu'à ce qu'il soit comprimé à une valeur critique de 7.167 Å ou dilaté à une valeur critique de 8.204 Å. Par conséquent, la demi-métallicité du composé NaSrSn est conservée par une compression de 7 % et une expansion du paramètre de maille à 6.50% par rapport à l'équilibre.

La figure IV-9 montre aussi les moments magnétiques partiels et interstitiel du composé NaSrSn. On remarque que les moments partiels des atomes Na, Sr et Sn sont peu sensibles à la variation du réseau dont leurs valeurs diminuent légèrement avec l'accroissement des paramètres de maille. Par conséquent, les atomes du composé NaSrSn sont en arrangement ferromagnétique. Cette diminution est compensée par augmentation légère du moment magnétique interstitiel, pour garder le moment magnétique total fixe dans la maille élémentaire.



**Figure IV-9 :** Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Na, Sr et Sn en fonction du paramètre de maille de l'alliage NaSrSn dans la phase  $\alpha$ .



# Références

- [1] M.Ziese and M. J. Thornton (ed) Spin Electronics (Berlin: Springer) (2001).
- [2] Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163. J S Moodera and R H Meservey Spin polarized tunnelling Magneto-electronics ed M (2004).
- [3] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: Appl. Phys. 55 2151 (1984).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, computer code WIEN2K (Vienna University of Technology, 2002), improved and updated Unix version of the original [P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990)].
- [5] J.P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008)
- [6] F. Birch, Phys. Rev. 71, (1947) 809-824.
- [7] R. Umamaheswari, Thèse de Doctorat intitulée: "Theoretical Investigation of *sp*-Half Metals in Heusler Structure", Université ANNA, Inde (2014).
- [8] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [9] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman Phys. Rev. B 66 094421(2002).

# *Conclusion générale*



## Conclusion générale :

Au cours de ces dernières années, le domaine de la spintronique est bien un sujet d'actualité et qui est encore à son début et en phase de développement. La spintronique est intimement liée à la compréhension du magnétisme et que les demi-métaux sont les matériaux constituant un bon support de cette technologie. Nous connaissons que jusqu'à un passé tout récent, les demi-métaux contenaient seulement des métaux de transitions et que ces derniers étaient les responsables du magnétisme dans ces matériaux. Mais, l'absence des métaux de transition fait de notre composé un système modèle important pour l'étude de l'origine et des propriétés du ferromagnétisme demi-métallique dans les systèmes électroniques *sp*. Par conséquent, notre étude est une preuve que le caractère demi-métallique puisse résulter des éléments autres que les métaux de transitions et que le magnétisme puisse résulter des orbitales « *p* » contrairement aux orbitales « *d* » dans le cas des métaux de transitions.

- Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier la stabilité structurale et les propriétés électroniques et magnétiques du composé NaSrSn dans la structure  $C1_b$ . Les calculs sont réalisés en traitant l'énergie d'échange et des corrélation par l'approximation du gradient généralisé GGAPBEsol (2008).
- Notre but initial dans ce travail était de trouver la structure la plus stable pour le composé NaSrSn par l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume. Les résultats montrent que l'état ferromagnétique (FM) est le plus stable par rapport à celui non magnétique (NM) dans la phase  $\alpha$ . La valeur négative calculée de l'énergie de cohésion confirme la stabilité physique du composé étudié.

D'après les propriétés électroniques telles que la structure de bandes et la densité des états, on montre clairement le caractère demi-métallique de l'alliage: métal dans la direction des spins minoritaires et semi-conducteur dans l'autre direction avec

l'existence d'un gap indirect  $G_{Maj}$  au niveau de Fermi de valeur 1.24 eV et un gap demi-métallique  $G_{HM}$  égal à 0.32 eV.

- Pour les propriétés magnétiques, nous avons déterminé les moments magnétiques: total et partiels. Les résultats obtenus confirment le caractère demi métallique ferromagnétique dont le moment magnétique est  $1.00 \mu_B$  par unité de formule et qui provient principalement des états polarisés en spin de type  $5p$  de l'atome de Sn. Cet alliage est un demi-métal robuste qui peut conserver sa demi-métallicité par une compression du réseau en allant jusqu'à 7% et par une dilatation atteinte 6.50%.
- Par ailleurs, ce matériau peut être épitaxie sur des substrats appropriés, ce qui constitue une bonne avancée dans la fabrication des dispositifs spintroniques.
- Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code WIEN2k et la puissance de la méthode FP/LAPW.
- Les résultats obtenus nous encouragent à étudier ce composé demi métallique avec d'autres propriétés physiques.

# *Résumé*

- ❖ L'objectif de notre travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Half Heusler NaSrSn dans la structure half-Heusler qui ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code WIEN2k.
- ❖ A partir de cette méthode, on a déterminé les caractéristiques structurales telles que le paramètre de maille  $a$  en ( $\text{Å}$ ), le module de compressibilité  $B$  en (GPa) et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ . On a ainsi identifié la nature du composé à partir de la structure de bande et les densités d'états totale et partielles.
- ❖ Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGAPBEsol 2008) pour le terme du potentiel d'échange de corrélation (XC).
- ❖ Les propriétés étudiées montrent que NaSrSn est un demi-métal ferromagnétique avec une polarisation de 100% au niveau de Fermi, et de moment magnétique total égal à  $1.00 \mu_B$ . Ce composé est un bon candidat pour les applications spintroniques.

**Mots-clés** : demi-métal, ferromagnétisme, DFT, FP-LAPW, WIEN2k.