

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 rayonnements

Par

M^{elle} . **BELGOUSSI Nour Elhouda**

Sur le thème

***Investigation théorique des propriétés physiques de
l'alliage RuVSe***

Soutenu le :22/06/2022 devant le jury composé de :

Mr. Meskine Mohamed	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. Djaafri Tayab	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. Djaafri Abdelkader	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mlle. Saadaoui Fatiha	MAB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2021 - 2022

Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

A mes chérés Parents, pour leurs supports et leurs encouragements. Ils ont toujours été derrière moi et j'ai toujours su que je pouvais compter sur eux.

A tous les professeurs de l'université de Saida et spécialement mon Encadreur Dr, T. DJAAFRI et mon co-encadreur AËK DJAAFRI

A mes chères grands parents que Dieu les protège.

A mes très chère frère «Abd el samad » que Dieu les protège.

A mes très chère soeur «Fatna» pour leur bienveillante attention, leurs encouragement, leurs aides et leur amour.

A toute ma famille (paternelle et maternelle)

A mes neveux et mes nièces: «fadoua et Ibrahim el khalile»

Pour chaque membre de la famille : « belgoussi»

A toutes mes proches amies «Hayet ,Chaima,Hafidha,Maroua,Halima,Imene, Kawther,Abir,Asmaa, Latifa,Soraya,Djemaa »

Enfin à toute ma promotion 2021/2022 A tous ce qui m'aime et que j'aime aussi .

Belgoussi Nour Elhouda

Remerciement

Nous remercions ALLAH, le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour accomplir ce modeste travail de fin d'étude.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes encadreur **Dr, T. Djaafri** et **Dr, AËK, Djaafri** qui ont supervisé ce travail de recherche dont ils sont les initiateurs. Je les remercie pour leurs savoir leurs critiques précieuses, leurs grande patience et leurs disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.*

Et je remercie tous mes professeurs, en particulier les professeurs de l'université pour leur disponibilité et leurs conseils.

Je remercie également tous les membres de jury et tous ceux qui ont participés de près ou de loin à l'élaboration de notre mémoire.

A mes parents, je dis un immense merci. Je vous Suis infiniment reconnaissent pour votre soutien et vos encouragements

Je remercie sincèrement nos chères professeurs, Qui sont parmi les meilleurs enseignants à l'université de Saida.

Je remercie aussi tous mes anciens professeurs chacun par son nom, et plus particulièrement :

Un grand remerciement aussi à la bibliothèque de la faculté des sciences pour son soutien.

Merci

Résumé :

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est utilisée pour étudier les caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et mécaniques et le comportement half-métallique du composé half-Heusler RuVSe. Les calculs sont réalisés via l'approche computationnelle FP-LAPW dans le cadre de l'approximation des gradients généralisée GGA paramétrée par Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE). A partir de l'analyse de la structure des bandes d'énergies et des densités d'états calculées, une forte hybridation entre les états d des atomes du métal de transition de forte valence (Ru) et les états d des atomes du métal de transition de faible valence (V) est observée. De plus, les densités d'états totales et partielles (DOS) et les résultats des moments magnétiques de spin révèlent que ces composés sont à la fois stables et half-métallique ferromagnétique idéaux. Les effets du volume de la maille élémentaire sur les propriétés half-métalliques et magnétiques sont cruciaux. Il est intéressant de noter que nos résultats du moment magnétique total pour RuVSe égale à $1 \mu_B$ par maille élémentaire, obéit à la règle $\mu_{\text{tot}} = Z_t - 18$. La prédiction des propriétés mécanique révèle que le composé est mécaniquement stable, dure et ductile et que les liaisons métalliques dominant. Finalement, les propriétés thermiques tel que les capacités spécifiques C_v et C_p , la température de Debye, le paramètre de Grüneisen, le module d'incompressibilité, le coefficient de dilatation thermique sont étudiées pour la première fois on utilisant le modèle de Debye.

Abstract :

First-principles spin polarized density functional theory (DFT) investigations of the structural, electronic, magnetic and mechanical characteristics of the half-Heusler, RuVSe compound are carried out. Calculations are accomplished within the state of the art full-potential (FP) linearized (L) augmented plane wave (APW) computational approach framed within DFT. Generalized gradient approximation (GGA) parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) is implemented as an exchange correlation functional as a part of total energy calculation. From the analysis of calculated electronic band structure as well as density of states for both compounds, a strong hybridization between d states of the higher valent transition metal (TM) atom (Ru) and lower valent TM atom of (V) is observed. Furthermore total and partial density of states (DOS) of ground state and the results of spin magnetic moments reveal that these compounds are both stable and ideal half-metallic ferromagnetic. The effects of the unit cell volume on magnetic properties and half-metallicity are crucial. It is worth noting that our computed results of total spin magnetic moments, for RuVSe equal to $1 \mu_B$ per unit cell, nicely follow the rule $\mu_{tot} = Z_t - 18$. The investigation of the mechanical properties reveals that the compound is mechanically stable, hard and ductile and that metallic bonds dominate. Finally, the thermodynamic properties such as the specific capacities C_v and C_p , the Debye temperature, the Grüneisen parameter, the bulk modulus, the coefficient of thermal expansion are studied for the first time using the Debye model.

ملخص :

باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية DFT تمت دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية المغناطيسية للمركب النصف-هاسلر RuVSe. أجريت الحسابات على أساس مقارنة الكمون التام للموجات الخطية المتزايدة (FP-LAPW) بتقريب معمم التدرج (GGA) في إطار نظرية باري، بارك و ارنزرف (PBE) باعتبارها بالأخص علاقة تبادل وظيفية أكثر من كونها جزء من حساب الطاقة الكلية. من خلال التحليل البنيوي للأشرطة الطاقوية و كثافة المستويات المحسوبة من أجل المركب لوحظ تهجين قوي بين الحالات (د) للذرات ذات التكافؤ العالي (Ru) و الحالات (د) للذرات ذات التكافؤ المنخفض (V) للمعادن الانتقالية TM. من خلال دراسة كثافة المستويات العامة و الجزئية (DOS) و العزم المغناطيسي تبين أن هذا المركب هو نصف معدن ممغنط مستقر. كما أن تأثير حجم الخلية الأساسية على الخواص نصف معدنية و المغناطيسية كبير. انه لمن المهم الإشارة إلى أن نتائجنا في ما يخص العزم المغناطيسي الكلي للمركب RuVSe يساوي $1\mu_B$ تخضع للقاعدة $\mu_{tot} = Z_T - 18$. ان دراسة الخواص الميكانيكية بينت ان المركب مستقر لين و ان الروابط المعدنية هي المسيطرة. و اخيرا تمت دراسة الخواص الترموديناميكية مثل السعات Cv و Cp، درجة حرارة دوباي، معامل غرنشن، معامل الانضغاط و معامل التمدد الحراري لأول مرة.

SOMMAIRE

<i>Résumé</i>	<i>I</i>
<i>Abstract</i>	<i>II</i>
<i>ملخص</i>	<i>III</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>IV</i>
<i>Liste des Tableaux</i>	<i>VI</i>
<i>Table des matières</i>	<i>VII</i>

<i>Introduction générale</i>	<u><i>01</i></u>
------------------------------	------------------

Chapitre I « DFT »

<i>I.1 Introduction</i>	<u><i>04</i></u>
<i>I.2 Equation de Schrödinger</i>	<u><i>04</i></u>
<i>I.3 Approximation de Born Oppenheimer</i>	<u><i>06</i></u>
<i>I.4 Approximation de hartree</i>	<u><i>07</i></u>
<i>I.5 Approche de Hartree-Fock</i>	<u><i>09</i></u>
<i>I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité</i>	<u><i>13</i></u>
<i>I.6.1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</i>	<u><i>13</i></u>

SOMMAIRE

<i>I.6.2 La Densité Electronique</i>	<u>14</u>
<i>I.6.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i>	<u>15</u>
<i>I.6.3.1 Premier théorème</i>	<u>15</u>
<i>I.6.3.2 Deuxième théorème</i>	<u>16</u>
<i>I.6.4 l'idée de Kohn et sham</i>	<u>17</u>
<i>I.6.5 Equations de Kohn et Sham</i>	<u>18</u>
<i>I.6.6 approximation de la densité locale (LDA)</i>	<u>20</u>
<i>I.6.7 L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	<u>22</u>
<i>I.6.8 La résolution des équations de Kohn et Sham</i>	<u>24</u>
<i>I.6.9. Le cycle auto-cohérent (self-consistent)</i>	<u>25</u>
<i>Référence</i>	<u>28</u>

Chapitre II « spintronique »

<i>II.1 Introduction</i>	<u>30</u>
<i>II.2 La mixture entre le magnétisme et électronique</i>	<u>30</u>
<i>II.2.1. Les principes de la spintronique</i>	<u>31</u>
<i>II.2.2. La magnétorésistance</i>	<u>32</u>
<i>II.2.3. Le principe de la magnétorésistance géante (GMR)</i>	<u>33</u>
<i>II.2.4. Le principe de La magnétorésistance tunnel (TMR)</i>	<u>35</u>
<i>II.3 Les applications</i>	<u>36</u>
<i>II.4 Problématique de La magnétorésistance tunnel (TMR)</i>	<u>37</u>
<i>II.4.1.L'injection de spin</i>	<u>37</u>

SOMMAIRE

<i>II .4.2.Transport de spin</i>	<u>37</u>
<i>II.5 Conclusion</i>	<u>38</u>
<i>Références</i>	<u>39</u>

Chapitre III « Investigation des propriétés physiques du composé RuVSe »

<i>III.1 Introduction</i>	<u>40</u>
<i>III.2 La technologie spintronique</i>	<u>41</u>
<i>III.3 Les matériau half-métallique</i>	<u>43</u>
<i>III.4 Description des éléments du composé RuVSe</i>	<u>43</u>
<i>III.5 Structure du composé RuVSe</i>	<u>46</u>
<i>III.6 Les détails de calcul</i>	<u>48</u>
<i>III.7 Résultats et discussion</i>	<u>48</u>
<i>III.7.1. Les propriétés électroniques et magnétiques</i>	<u>48</u>
<i>III.7.2. L'origine de l'écart half-métallique</i>	<u>50</u>
<i>III.7.3 Etude de la stabilité magnétique et half métallique</i>	<u>53</u>
<i>III.7.4. Les propriétés mécaniques</i>	<u>56</u>
<i>III.7.5. Les propriétés thermodynamique</i>	<u>59</u>
<i>III.8 Conclusion</i>	<u>63</u>
<i>III.9. Perspective</i>	<u>64</u>
<i>Références</i>	<u>65</u>

Liste des Tableaux

Tableau 1	Les valeurs estimées du paramètre de maille a_0 , volume V_0 , l'énergie E_0 et la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique ΔE	48
Tableau 2	Le moment magnétique total (μ_{tot}), le moment magnétique local de chaque élément et le moment magnétique dans la région interstitielle (μ_{int})	48
Tableau 3	Les valeurs estimées des constantes élastiques C_{ij} , B, G	55
Tableau 4	Les valeurs estimées des paramètres élastiques B/G, A, E et ν	56

Liste des figures

Figure I. 1	Représentation schématique du cycle auto-cohérent dans le cadre de la DFT	21
Figure II.1	<i>Variation de la résistivité en fonction du champ magnétique pour des multicouches Fe/C</i>	33
Figure III. 1	<i>Représentation de l'élément Ru</i>	43
Figure III. 2	<i>Représentation de l'élément V</i>	43
Figure III. 3	<i>Représentation de l'élément Se</i>	44
Figure III.4	<i>La structures Cl_b adaptées par les alliages half-Heusler RuVSe</i>	45
Figure III.5	<i>la variation de l'énergie en fonction du nombre de points K</i>	46
Figure III.6	<i>la variation de l'énergie en fonction du paramètre $R_{MTK_{max}}$</i>	46
Figure III .7	<i>l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les états paramagnétique (PM) et ferromagnétique (FM) du composé RuVSe</i>	47
Figure III .8	<i>La structure de bande électronique pour les électrons de spin majoritaires dans RuVSe</i>	49
Figure III .9	<i>La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans RuVSe</i>	50
Figure III .10	<i>Les densités d'états DOS partiel et total calculée pour Le composé RuVSe</i>	52
Figure III .11	<i>variation des moments magnétiques en fonction du paramètre de la maile</i>	53
Figure III .12	<i>La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans RuVSe pour différents pourcentages de compressions</i>	53
Figure III .13	<i>La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans RuVSe pour différents pourcentages de dilatation</i>	54
Figure III .14	<i>les variations de CP en fonction de la température pour différente valeurs de pressions</i>	58

Liste des figures

Figure III .15	<i>les variations de C_v en fonction de la température pour différente valeurs de pressions</i>	58
Figure III .16	<i>Variations de la température de Debye θ en fonction de la température pour différentes pressions</i>	58
Figure III .17	<i>Variations du paramètre de Grüneisen en fonction de la température pour différentes pressions</i>	59
Figure III .18	<i>Variations du module d'incompressibilité en fonction de la température pour différentes pressions</i>	59
Figure . III. 19	<i>Variations du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différentes pressions</i>	60

*INTRODUCTION
GENERALE*

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées.

La méthode de calcul utilisée dans notre travail est la méthode FP-LAPW. Le potentiel self-consistent utilisé dans cette méthode est basé sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces approximations sont standards et sont largement utilisées comme approche pour l'étude des propriétés électriques des matériaux. L'objectif le plus important de la physique c'est la description des systèmes à plusieurs particules. Les solutions analytiques de l'équation de Schrödinger sont possibles à quelques systèmes très simples, et numériquement des solutions exactes peuvent être trouvées pour un nombre restreint d'atomes et de molécules. Cependant, la plupart des cas, tels que la réaction des surfaces, les interactions electron-electron dans les solides exigent l'utilisation du modèle Hamiltonien ou des arrangements de calcul informatique simplifiés. Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calcul excessif. Parmi les arrangements qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus, c'est le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), que nous allons le décrire dans le chapitre I. Nous précisons, en particulier, le but de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Dans ce sens, le développement de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) couplée aux approximations de la densité locale (LDA) et GGA ont été mise en évidence pour résoudre les systèmes qui peuvent contenir plusieurs atomes par cellule unitaire.

Introduction général

L'électronique de spin, ou spintronique est une nouvelle thématique de recherche en plein essor depuis la fin des années 80. Les premières structures étudiées dans ce domaine sont constituées de multicouches métalliques ferromagnétiques. Leur principe de fonctionnement est lié à une propriété des métaux ferromagnétique relative au spin des électrons en injectant des porteurs dont le spin est polarisé suivant la direction de leur moment magnétique. De tels dispositifs sont déjà utilisés au niveau industriel en tant que capteurs de champ magnétique pour têtes de lecture de disques durs ou des mémoires MRAM magnétique.

Récemment, l'exploitation de la magnétorésistance géante (GMR) est venue accroître énormément les capacités de stockage des disques durs. La progression s'est accentuée avec l'arrivée des disques à tête de lecture GMR. La GMR a donc permis d'augmenter les capacités de stockage des ordinateurs et le permet encore aujourd'hui avec l'arrivée des variantes des têtes GMR.

Plusieurs approches expérimentales ont été adoptées afin de produire d'une façon observable l'effet GMR et l'effet TMR. On peut en effet insérer entre deux nanocouches ferromagnétiques soit un matériau métallique, soit un isolant, soit un semi-conducteur.

Mon manuscrit est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux fondements théoriques, dans un premier temps on présentera le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ensuite l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) et enfin la méthode FP-LAPW.
- Le deuxième chapitre on introduit succinctement la spintronique : les notions de bases, les applications et les matériaux utilisés en GMR et TMR.
- Dans le troisième chapitre présente l'investigation des propriétés Structurales, électroniques , magnétiques, mécaniques et thermodynamique Du composé half Heusler RuVSe par la méthode FP-LAPW.

*Chapitre 1 : Théorie
de la fonctionnelle de
la densité*

I. 1. Introduction :

Initiée en 1926 par Thomas et Fermi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite du premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

Pour ce faire, elle a recourt à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer et elle repose sur un certain nombre de résultats formels essentiellement les théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham [1,2]. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques.

I. 2. Equation de Schrödinger :

La mécanique quantique postule la dualité onde-corpuscule de la matière et définit une particule comme une onde c'est-à-dire : distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. En 1926, Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système :

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \dots \dots \dots (1 - 1)$$

Où E et Ψ sont respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde totale du système. H est l'hamiltonien total du système qui tient compte de toutes les formes d'énergies mises en jeu dans le système :

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \dots \dots \dots (1 - 2)$$

Avec :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 : \text{terme d'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K \vec{\nabla}_K^2 : \text{terme d'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{ee} = \frac{k^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{terme d'interaction électrons - électrons.}$$

$$V_{en} = -ke^2 \sum_{i,K} \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} : \text{terme d'interaction électrons - noyaux.}$$

$$V_{nn} = \frac{ke^2}{2} \sum_{K,L \neq K} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} : \text{terme d'interaction noyaux - noyaux.}$$

Où les indices i, j et K, L se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux [3] ; M_K et Z_K représentent respectivement la masse et la charge du $K^{\text{ème}}$ noyau ; m la masse d'un électron ; $k = 1/4\pi\epsilon_0$: constante de Coulomb.

La fonction d'onde Ψ dépende des coordonnées de toutes les particules, c'est-à-dire :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \dots \dots \dots (1 - 3)$$

Où n : le nombre des électrons, et N : le nombre des atomes.

Le nombre des variables est donc $3(Z+1)N$ (dans le cas où les atomes sont identiques), et comme il ya de l'ordre de 10^{23} atomes/cm³ le nombre de variables pour

Un cristal macroscopique est très grand ($\sim 10^{24}$ - 10^{25} variable)[4], ce qui est à nos jours la résolution de l'équation (1.1) est impossible, et on ne peut obtenir des solutions

Analytiques que pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène, molécule d'hydrogène,...).

La solution donc ne peut être qu'approchée, et le recours à un certain nombre d'approximations est indispensable.

I. 3. Approximation de Born Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [5] ou adiabatique est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (le rapport entre la masse d'un nucléon et la masse d'un électron est près de 2000), donc leur inertie est plus grande. Le mouvement des noyaux est par conséquent beaucoup plus lent que celui des électrons, et pour ces derniers les noyaux peuvent être considérés comme fixes ou ils sont aux repos. Dans ce cas les coordonnées \vec{R} des noyaux apparaissent comme des paramètres Notes \vec{R}_0 , et compte tenu de cette hypothèse qui réduit le nombre de variables, l'équation de Schrödinger devient plus simple que l'équation (1.1). En effet, si les noyaux sont aux

repos, leurs énergie cinétique s'annule ($T_n=0$), et l'énergie potentielle d'interaction des noyaux V_{nn} devient une certaine constante.

Pour un choix convenable de l'origine d'énergie potentielle on peut annuler V_{nn} .

L'hamiltonien du système réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc :

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} \dots \dots \dots (1 - 4)$$

L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \dots \dots \dots (1 - 5)$$

Où $\Psi_e = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) = \Psi_e(\vec{r})$ représente la fonction d'onde des électrons, et E_e leurs énergie. Ψ_e et E_e Ne dépendent que paramétriquement des coordonnées des noyaux \vec{R}_0 .

L'équation (1.5) décrit le système des électrons plongés dans un champ externe des noyaux aux repos V_{en} . Dans la suite, on pose :

$H_e = H, T_e = T, E_e = E$ et $\Psi_e = \Psi$. L'Hamiltonien et l'équation de Schrödinger auront donc les forme suivantes :

$$H = T + V_{ee} + V_{en} \dots \dots \dots (1 - 6)$$

$$H\Psi = E\Psi \dots \dots \dots (1 - 7)$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons (le nombre des variables reste très grand : $\sim 10^{23}$). Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires.

I. 4. Approximation de Hartree :

En 1928, Hartree [6] a proposé une méthode, dans celle-ci, la fonction d'onde à N électrons $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron (mono-électroniques):

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i) \dots \dots \dots (1 - 8)$$

Avec cette approximation, l'énergie totale du système :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{en} | \Psi \rangle \text{ sera [7]:}$$

$$\begin{aligned} E &= \underbrace{\sum_i \langle \varphi_{1_i}(\vec{r}) | \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_r^2 | \varphi_{1_i}(\vec{r}) \rangle}_T + \underbrace{\sum_i \langle \varphi_{1_i}(\vec{r}) | V_{ext}(\vec{r}) | \varphi_{1_i}(\vec{r}) \rangle}_{E_{ext}} \\ &+ \underbrace{\frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \langle \varphi_{1_i}(\vec{r}) \varphi_{1_j}(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} | \varphi_{1_i}(\vec{r}) \varphi_{1_j}(\vec{r}') \rangle}_{E_H} \dots \dots \dots (1 - 9) \end{aligned}$$

Avec:

$T = \langle \Psi | T | \Psi \rangle$: l'énergie cinétique totale des électrons.

$E_H = \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle$: L'énergie coulombienne entre les électrons (énergie de Hartree).

$E_{ext} = \langle \Psi | V_{en} | \Psi \rangle$: L'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux

Où:

$$V_{en} = -Ke^2 \sum_{i,K} \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} = \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) \dots \dots \dots (1 - 10)$$

La méthode variationnelle basée sur la fonction d'onde, nous permet d'extraire l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_r^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right\} \varphi_{1_i}(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_{1_i}(\vec{r}) \dots \dots \dots (1 - 11)$$

Où $V_H(\vec{r})$ est le potentiel moyen représentant l'interaction coulombienne de l' $i^{ème}$ électron avec les autres électrons. Il s'appelle le potentiel de Hartree (terme locale). $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel extérieur de l' $i^{ème}$ électron dans le champ de tous les noyaux.

$$V_H(\vec{r}) = -ke^2 \sum_i \int |\varphi_{1j}(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \dots\dots\dots (1 - 12)$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = -ke^2 \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r} - \vec{R}_K|} \dots\dots\dots (1 - 13)$$

Bien que la fonction d'onde proposée par Hartree soit une solution de l'équation (1.8) de Schrödinger, elle ne tient pas en compte de la nature des électrons comme des fermions, et elle ne respecte pas aussi le principe d'exclusion de Pauli, parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques.

En dépit de ces manques, l'approximation de Hartree peut être très utile, par exemple quand appliqué aux atomes à plusieurs électrons. Elle est aussi utile pour gagner une compréhension brute de pourquoi le modèle des électrons quasi libres de métaux a quelques-uns validité. Finalement, c'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock aussi bien que la théorie de la fonctionnelle de la densité par lentement formation les idées requises. L'approximation de Hartree est une première étape [8].

I. 5 .Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock [9] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli et la nature fermionique des électrons. La fonction d'onde à *N* Electrons donc doit être antisymétrique, et elle est remplacée par un déterminant de Slater [10] des fonctions d'onde mono électroniques :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_1) \dots & \varphi_1(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_1) \dots & \varphi_1(\vec{r}_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_1) \dots & \varphi_1(\vec{r}_1) \end{vmatrix} \dots\dots\dots (1 - 14)$$

Où : $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de cette fonction d'onde. L'énergie totale Avec cette fonction d'onde est [7]:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{en} H | \Psi \rangle \dots\dots\dots (1 - 15)$$

$$\begin{aligned}
 E = & \underbrace{\sum_i \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \left| \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \right| \varphi_i(\vec{r}) \right\rangle}_T + \\
 & \underbrace{\frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \right\rangle}_{E_H} \\
 & + \underbrace{\frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \varphi_j(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}') \right\rangle}_{E_x} \dots\dots\dots (1 - 16)
 \end{aligned}$$

On note ici que : $\langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle = E_H + E_x$, où E_x est dite : énergie d'échange. Les expressions des énergies: $T, E_{ext}, E_H, et E_x$ sont :

$$T = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int |\nabla \varphi_i(\vec{r})|^2 d^3 \dots\dots\dots (1 - 17)$$

$$E_{ext} = \sum_i \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 V_{ext}(\vec{r}) d^3 r \dots\dots\dots (1 - 18)$$

$$E_H = \frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \iint |\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r d^3 r' \dots\dots\dots (1 - 19)$$

$$E_x = \frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \iint \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}) d^3 r d^3 r' \dots\dots\dots (1 - 20)$$

L'énergie de Hartree E_H est la contribution électrostatique des électrons à l'énergie totale. Le terme d'échange E_x rend compte du fait que des électrons de même spin ont tendance à s'éviter en raison du principe d'exclusion de Pauli, des électrons de spins opposés ne se contentent pas cette interaction. Ceci a donc pour effet de faire décroître l'énergie totale puisque la répulsion électrostatique diminue [11].

Le principe variationnel permet d'obtenir les équations de Hartree-Fock à une particule :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right\} V_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots (1 - 21)$$

Cette équation diffère de celle de Hartree d'un terme supplémentaire *non local* $V_x(\vec{r})$ qui s'appelle: terme d'échange. Il corrige le défaut de l'approximation de Hartree, mais il complique

considérablement les calculs. Il provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Son expression est donnée par :

$$V_x(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) = -ke^2 \sum_j \frac{\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) d^3r' \dots \dots \dots (1 - 22)$$

Les deux termes $V_H(\vec{r})$ et $V_x(\vec{r})$ représentent un potentiel effectif subi par chaque électron de la part de tous les autres.

Remarque :

Les énergies propres ε_i ne sont pas des énergies mono-électroniques [12].

D'après le théorème de Koopman, ε_i est l'énergie qu'il faut fournir au système pour extraire l'électron dans l'état $\varphi_i(\vec{r})$ (énergie d'ionisation ou d'affinité électronique du système) : $\varepsilon_i = E^{(N)} - E^{(N-1)}$ où $E^{(N)}$ et $E^{(N-1)}$ sont respectivement l'énergie totale du système à N électrons et à $(N-1)$ électrons.

La résolution de l'équation (1.16) de Hartree-Fock reste encore un problème mathématique très difficile dans la mesure où elle nécessite une approche auto-cohérente. En effet, les fonctions propres sont fonction de l'hamiltonien qui est lui-même fonction des fonctions propres par ses composantes $V_H(\vec{r})$ et $V_x(\vec{r})$ [3]. Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire.

Mais elle donne une borne supérieure à l'énergie. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Le traitement des systèmes étendus comme les solides, reste difficile. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation : c'est ce qu'on appelle l'interaction de configurations. Cette méthode conduit, en principe, à la fonction d'onde exacte mais elle toujours est extrêmement coûteuse car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre des électrons. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Ces limitations ont été contournées en partie par la DFT, où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'ondes,

Que l'équation de Schrödinger est résolue [13]. La méthode de Hartree-Fock reste malgré tout un point de repère indispensable.

I. 6.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La naissance de la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density functional theory) vint avec la publication des deux articles de *Hohenberg et Kohn* en 1964 [14], et de *Kohn et Sham* en 1965 [15], qui fondèrent les bases de cette théorie.

La DFT s'est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre élevé de particule.

I.6.1.Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock) Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ).

I. 6.2.La Densité Electronique :

Puisque les électrons sont des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [16], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

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

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \dots \dots \dots (1 - 23)$$

$\rho(r)$ Représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

I. 6.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT [1].

I. 6.3.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Il s'énonce comme suit : « toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ ». Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle

détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \dots \dots \dots (1 - 24)$$

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int [\rho(r)] V_{ext}(r) d(r) \dots \dots \dots (1 - 25)$$

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$ qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

I. 6.3.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » [17].

Ce deuxième théorème découle du fait que, pour un nombre d'électrons N fixé, l'énergie est minimale pour la fonction d'onde exacte et donc, pour la densité électronique correspondante. Soit :

$$E < E[\rho(r)] \dots \dots \dots (1 - 26)$$

La minimisation de l'énergie sous la contrainte de normalisation est traitée par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Elle atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. En d'autres termes, pour une densité qui satisfait les conditions $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r) dr = N$, et qui est associée à un potentiel Extérieur V_{ext} , l'énergie résultante est une borne supérieure de l'énergie à l'état fondamental.

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left(E[\rho(r)] - \mu \left[\int [\rho(r)] dr - N \right] \right) = 0 \dots \dots \dots (1 - 27)$$

$$\Rightarrow \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left[\int [\rho(r)] dr \right] = 0 \dots \dots \dots (1 - 28)$$

En remplaçant dans la dernière équation $E[\rho(r)]$ par l'expression (1-25), on obtient l'équation ci après, de type Euler-Lagrange, et qui représente l'équation de base de la DFT.

$$\mu = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK\rho}(r)}{\delta \rho(r)} \dots \dots \dots (1 - 29)$$

Où μ est le potentiel chimique, constant à travers tout l'espace pour l'état fondamental d'un atome, d'une molécule ou d'un solide. Ce deuxième théorème ouvre la possibilité de calculer la densité électronique, et par suite l'énergie totale d'un système et ses propriétés à l'état fondamental, sans calculer la fonction d'onde multiélectronique. Cependant, le manque d'information sur la fonctionnelle FHK limite considérablement l'application de cette approche. Il est nécessaire de faire appel à d'autres approximations, conduisant aux équations de Kohn et Sham, qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

I. 6.4. L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [18], de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales Ψ_i des électrons. Et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales Ψ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \dots \dots \dots (1 - 30)$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales Ψ_i :

$$T_s(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_i(r) dr \dots \dots \dots (1 - 31)$$

(L'indice s fait référence à une seule particule)

A partir de la densité (1-30), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr d \dots \dots \dots (1 - 32)$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par :

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \dots \dots \dots (1 - 33)$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (Eq.1-33) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(r)V^{ext}(r) dr \dots \dots \dots (1 - 34)$$

Où la densité électronique est définie par l'expression (1-30)

I.6.5. Equations de Kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (1-34), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(r)$, mais par rapport aux orbitales [19].

Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être Orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'aurai pas la même forme). Il faut donc contraindre :

$$\int \Psi_i^*(r)\Delta\Psi_j(r)dr = \delta_{ij} \dots \dots \dots (1 - 35)$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \Psi_i^*(r)\Psi_j(r)dr \dots \dots \dots (1 - 36)$$

Où les coefficients ε_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de $E(\rho)$ avec les contraintes (Eq.1.35) est ensuite donné par la solution :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{eff}\right)\Psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \Psi_j \dots\dots\dots (1 - 37)$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (1 - 38)$$

Comme le potentiel $V^{eff}(r)$, appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel(c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont toutes deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (1-37) est hermitique.

Donc la matrice ε_{ij} est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [20] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{eff}\right)\Psi_i = \varepsilon_{ij} \Psi_j \dots\dots\dots (1 - 39)$$

Dans les codes de calcul de structures électronique reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq.1.39). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques. Après résolution des équations (1.39), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [21] :

$$E_{GS} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr \dots\dots\dots (1 - 40)$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (1.35) qui apparait sous la forme :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (1.41)$$

$V_{XC}(r)$: est le potentiel d'échange et de corrélation

I.6.6.Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA (local Densité approximation), est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Tomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons

inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est décrite comme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho]\rho(\vec{r})d^3r \dots \dots \dots (1 - 42)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}^{LDA}(r) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \dots \dots \dots (1 - 43)$$

La résolution auto-cohérente des équations (1.43) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA. Où la fonction $\varepsilon_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron de

densité $\rho(\vec{r})$ d'un gaz homogène d'électrons. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \dots \dots \dots (1 - 44)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans cette approximation est donnée par la formule de Dirac [22]:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \dots \dots \dots (1 - 45)$$

Où $r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-1/3}$: est le rayon de Wigner-Seitz [23] (rayon de sphère qui contient un électron).

La contribution de corrélation pour les hautes densités ($r_s \rightarrow 0$), est donnée par la formule de Perdew et Zunger [24]:

$$\varepsilon_c[\rho] = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s \dots \dots \dots (1 - 46)$$

Avec : $C_0 = 0.031091$, $C_1 = 0.046644$, $C_2 = 0.00664$, $C_3 = 0.01043$.

Et pour les faibles densités ($r_s \rightarrow \infty$), elle est donnée par la formule de Vosko, Wilk et Nusair[25]:

$$\varepsilon_c[\rho] = \frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \dots \dots (1 - 47)$$

Avec : $d_0 = 0.4335$. $d_1 = 1.4408$ [26]

À ce moment, on peut s'attendre que l'approximation LDA, ne donne des bons résultats que pour les systèmes ayant la densité qui varie lentement, or l'expérience montre que même pour la plupart des autres cas, elle donne des résultats plus précises que celle de l'approximation de Hartree-Fock. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique varie fortement et où les liaisons à longue portée (les liaisons hydrogène et les interactions de Vander Waals) sont présentés.

Les principales défaillances de l'approximation LDA sont d'une part, la tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et d'autre part, la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins [27].

I.6.7.Approximation du gradient généralisé (GGA) :

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d^3r \dots \dots \dots (1 - 48)$$

En pratique, les méthodes de GGA traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. Les méthodes plus utilisées sont celles proposées par Perdew, Becke, Perdew et Wang [28], et par Perdew, Burke et Ernzerhof [29] sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE) [30].

Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA [31].

L'erreur commise en GGA est alors le plus souvent une sous-estimation des énergies de cohésion. L'amélioration est nettement moins flagrante du point de vue des propriétés structurales, déjà très bien décrites en LDA, et il apparaît même dans certains systèmes que la GGA entraîne des erreurs plus élevées qu'en LDA. En règle générale, la correction entraînée par la GGA tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison [11].

1.6.8. La résolution des équations de Kohn et Sham :

En général, les équations de Kohn et Sham sont résolues en décomposant les orbitales de Kohn et Sham sur une base de fonctions φ_P sous forme d'une *série de Fourier* :

$$\varphi_m(\vec{r}) = \sum_{P=1}^P c_P^m \varphi_P(\vec{r}) \dots \dots \dots (1 - 49)$$

$\varphi_m(\vec{r})$ appartient à un espace des fonctions de dimension infinie, P est par conséquent en principe infini ; mais dans la pratique on travail avec une base limité qui peut produire une fonction proche à $\varphi_m(\vec{r})$. Le problème devient alors un simple problème de diagonalisation, que l'on résout par des méthodes traditionnelles ou, par de nouvelles méthodes itératives [11]:

$$\sum_{j=1}^P (H_{ij} - \varepsilon_m \delta_{ij}) \cdot c_j^m = 0 \dots \dots \dots (1 - 50)$$

Où $H_{ij} = \langle \varphi_i | H_{KS} | \varphi_j \rangle$: élément de la matrice de l'hamiltonien de Kohn et Sham H_{KS} . On note ici que quand la dimension P augmente, on aura meilleur approximation, mais la difficulté sera augmentée (le

temps consommé pour la diagonalisation augmente). Dans le chapitre suivant, l'indice m représente les nombres quantiques (n, k) .

Les bases les plus courantes se divisent en deux catégories :

- Les ondes planes délocalisées qui sont particulièrement efficaces pour décrire des systèmes périodiques tels que les cristaux.
- Les orbitales atomiques localisées, qui sont plus particulièrement utilisées pour décrire les systèmes finis comme les molécules. Les fonctions propres sont écrites comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [32].

Pour obtenir une bonne base, il faut que les fonctions de cette base :

- sont efficaces : c'est à dire, les fonctions de la base φ_P sont très semblables à φ_m , où on a besoin seulement quelques d'eux pour décrire la fonction d'onde correctement, et d'où la dimension P est petit.
- ne sont pas biaisées : c'est à dire, elles sont valables pour décrire plusieurs problèmes (il ne faut pas que la capacité d'une base favorise une certaine région de l'espace plus que d'autre).

Les fonctions de la base qui sont certainement non biaisées et simples sont des ondes planes [12].

1.6.9. Le cycle auto-cohérent (self-consistent) :

L'équation de Kohn et Sham doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent comme elle est représentée sur la figure 1.1. L'objectif de cette méthode est de minimiser l'énergie totale en diagonalisant la matrice hamiltonien par itérations successives [33].

La procédure débute par l'injection d'une densité de départ (ρ^{in}) correspondant à la superposition des densités atomiques du système :

$$\rho^{in} = \rho^{système} = \sum_{atome} \rho^{atome} \dots \dots \dots (1 - 51)$$

Après calcul du potentiel et résolution de l'équation séculaire :

$(H - \epsilon_i S) \psi_i = 0$ (H Représente la matrice hamiltonien et S la matrice des recouvrements), la nouvelle densité de charge

ρ^{out} est construite par les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant l'équation

$$\rho^{out} = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \dots \dots \dots (1 - 52)$$

Chaque itération est suivie par un test de convergence. Si la convergence souhaitée n'est pas obtenue, on mélange les deux densités ρ^{in} et ρ^{out} de la manière suivante pour accélérer la convergence :

$$\rho_{i+1}^{in} = (1 + \alpha)\rho_i^{in} + \alpha\rho_i^{out} \dots \dots \dots (1 - 53)$$

Où α représente le paramètre de mélange (mixage) et i le nombre d'itération.

Le calcul se termine lorsque la convergence est obtenue ; c'est-à-dire lorsqu'on obtient la charge réelle de l'état fondamentale qui minimise l'énergie totale [34]. Les deux critères les plus communs de la convergence sont basés sur la différence des énergies ou des densités totales de l'itération i et $(i-1)$, c.-à-d., le cycle est arrêté quand

$$E_i - E_{i-1} < \eta_E \text{ ou } \rho_i - \rho_{i-1} < \eta_\rho \dots \dots \dots (1 - 54)$$

Où E_i et ρ_i sont l'énergie totale et la densité électronique à l'itération i , et η_E et η_ρ sont des tolérances définies par l'utilisateur [26]. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

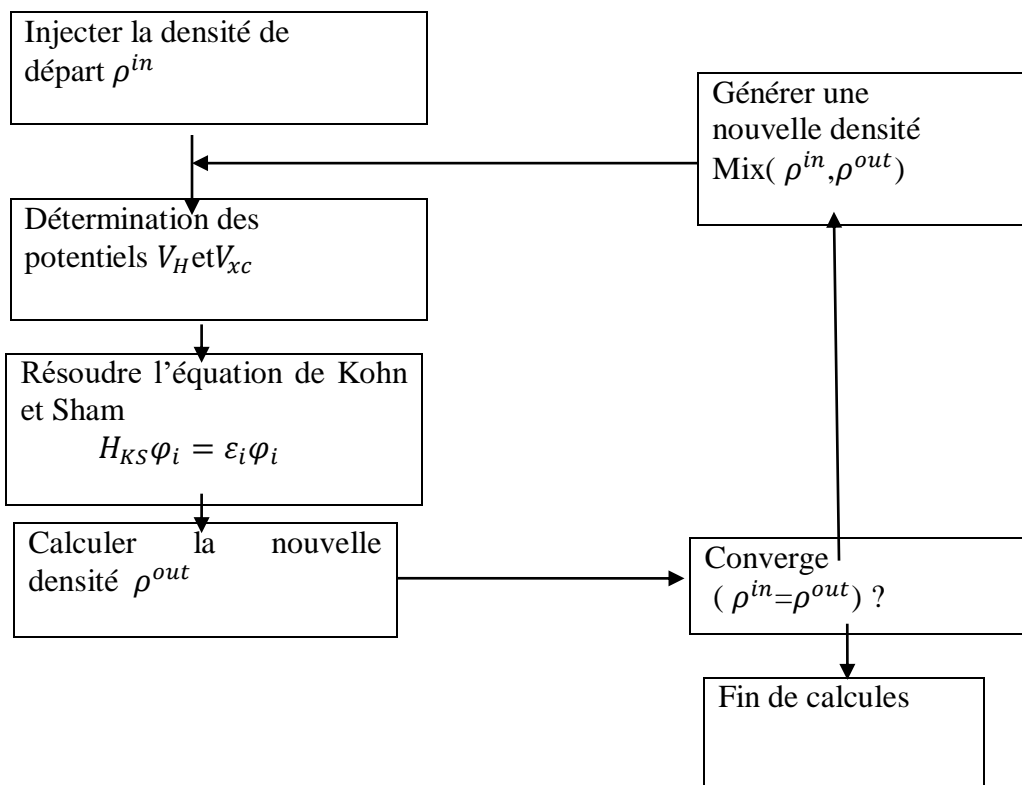


Figure 1.1 : Représentation schématique du cycle auto-cohérent dans le cadre de la DFT. La densité électronique constitue la quantité fondamentale qui gouverne la procédure itérative.

References :

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* B136, 864 (1964)
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* A140, 1133 (1965)
- [3] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, 5^e édition, Dunod, Paris, 2004.
- [4] C. Ngo et H. Ngo, *Les semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 2003.
- [5] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [6] D.R. Hartree. *Proc. Cambridge. Philos. Soc.* **24**, 328 (1928).
- [7] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, New York, 2003.
- [8] J.D. Patterson, B.C. Bailey, *Solid-State Physics*, Springer, Berlin, 2007.
- [9] V.A. Fock, *Z. Phys.* **15**, 126 (1930).
- [10] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [11] S. Dennler, *Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab-initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, 2004.
- [12] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods*, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 2004.
- [13] Y. Pouillon, *Propriétés structurales et électroniques d'agrégats CuOn (n=1–6) et du composé solide Cu₂(OH)₃(NO₃) : une étude par la fonctionnelle de densité*, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2002.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864, (1964).
- [15] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133, (1965).
- [16] L. de Broglie, *Ann. Physic***3**, 22 (1925).
- [17] W. Kohn, *Review of Modern Physics*, vol. 71, N°5, the Nobel foundation 1253 (1998)
- [18] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **97**, 9173 (1992).
- [19] D. Porezag and M. R. Pederson, *J. Chem. Phys.* **102**, 9345 (1995).
- [20] D. R. Hamann, *Physical. Review. Lett.* **76**, 660 (1996).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, *Physical. Review. Lett.* **54**, 1192 (1985).
- [22] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [23] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [24] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev.* **B 23**, 5048 (1981).

- [25] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [26] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer, Berlin, 2003.
- [27] I. Belabbas, *Etude des propriétés physiques des défauts dans les matériaux nitrures-III*, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2008.
- [28] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **34**, 13244, (1992).
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, (1996).
- [30] Y. Zhang et W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890, (1998).
- [31] E. Betranhandy, *Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géométrie structural Modélisation des propriétés physico-chimiques*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2005.
- [32] M. Bescond, *Modélisation et simulation du transport quantique dans les transistors mos nanométriques*, Thèse de doctorat, Université de Provence, France, 2004.
- [34] mémoire de BEDJAOUI Abdelhak à Université Ferhat Abbas–SETIFTHEME
Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AIX (X=N, P et As) le JJ/MM/2011.

Chapitre II: Spintronique

II.1.Introduction :

L'électronique qui est très utile pour notre quotidien, est basée sur le contrôle du courant de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. Les composants, des plus simples (amplificateurs, filtres, ...) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement du silicium. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétéro structures en multicouches. Or, d'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur eux-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, quantifié selon deux valeurs opposées $+1/2$ (up, vers le haut) et $-1/2$ (down, vers le bas). Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium,...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Dans les matériaux magnétiques, par contre, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques.

II.2.La mixture entre le magnétisme et électronique :

La Spintronique est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert en France [1] et de Peter Grunberg en Allemagne [2], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est à dire du transport de charge. Le concept général de la Spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces Matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60[3]

a. Les principes de la Spintronique :

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. Dans les métaux

magnétiques usuels (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électrique. L'asymétrie de spin des porteurs du courant est le premier principe de base de la spintronique. Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle : C'est l'approximation de Mott, le deuxième principe de base de la spintronique. Par ailleurs, tout phénomène de diffusion nécessitant un état final dans lequel la particule peut être diffusé, on comprend tout de suite que dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons (et donc la densité d'états vides) est d

fférent pour les électrons de spin up et de spin down, la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (up) ou antiparallèle (down) par rapport à l'aimantation macroscopique locale. Cette Propriété, appelée diffusion dépendant du spin, est le troisième principe de base de la spintronique.

Enfin, lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin. Cet effet d'accumulation de spin est le quatrième principe de base de la spintronique.

b. La magnéto-résistance :

La résistance électrique est liée à la « loi d'Ohm » où $U = R.I$: qui relie la tension U (exprimée en volts) appliquée aux bornes d'un conducteur, à l'intensité I (en ampère) du courant qui le parcourt. Moins le conducteur résiste et plus cette intensité n'est élevée. Rappelons que l'intensité exprime le nombre de charges électriques qui franchissent toutes les secondes une section du conducteur : environ

6.10^{18} électrons par seconde franchissent une section d'un fil électrique parcouru par un courant d'un ampère. La résistance électrique R , coefficient de proportionnalité entre U et I , est finalement une

Notion intuitive que l'on pourrait résumer ainsi : « plus la résistance est élevée, et moins il y a de courant qui passe ». Dans la mesure où un champ magnétique convenablement orienté peut courber la trajectoire des électrons, on peut concevoir qu'un tel champ puisse modifier la résistance électrique qu'offre un conducteur au passage du courant : on parle de magnétorésistance. En effet, ce phénomène a été découvert en 1857 par William Thomson (1824-1907), plus connu sous le nom de Lord Kelvin. Sachant que la résistance électrique d'un matériau peut changer de quelques pourcents en fonction du champ magnétique auquel il est soumis, il est facile d'imaginer un dispositif permettant de déterminer la valeur d'un champ magnétique à travers la mesure d'une résistance électrique. Effectivement de tels instruments de mesure, détecteurs, et capteurs ont vu le jour après la découverte de Kelvin. A la fin des années 1980, soit après 130 ans de recherches théoriques et appliquées relatives à la magnétorésistance, il était communément admis qu'aucun progrès supplémentaire ne permettrait dans un avenir proche d'améliorer les performances des capteurs à magnétorésistance. [4]

c. Le principe de la magnétorésistance géante (GMR) :

La GMR a été découverte en 1988, à Orsay et en Allemagne, sur des multi couches composées d'un empilement alterné de couches ultrafines de fer et de chrome. En fait l'influence du spin de l'électron sur le transport électronique dans les matériaux ferromagnétiques était déjà connue à cette époque. Le concept initial avait été introduit par Mott avant la seconde guerre mondiale, puis des expériences et des modèles théoriques développés essentiellement au laboratoire de physique des solides d'Orsay et à Strasbourg dans les années 70 avaient bien établi la physique de la conduction dans les ferromagnétiques.

Mais ce n'est que vers la fin des années 80 que les progrès technologiques ont permis de fabriquer des couches ultrafines composées de seulement quelques couches d'atomes. A Orsay, c'est la conjonction entre des idées de physique fondamentale et l'expertise du LCR Thomson CSF en Epitaxie par jets Moléculaires qui a permis d'aboutir à la découverte de la GMR.

La résistance électrique d'un conducteur change quand applique in champ magnétique et cet effet est appelé magnétorésistance. Cette magnétorésistance est fortement amplifiée pour une multicouche magnétique composée d'un empilement de couches de métaux alternativement ferromagnétiques et non magnétiques, c'est la magnétorésistance géante ou GMR.

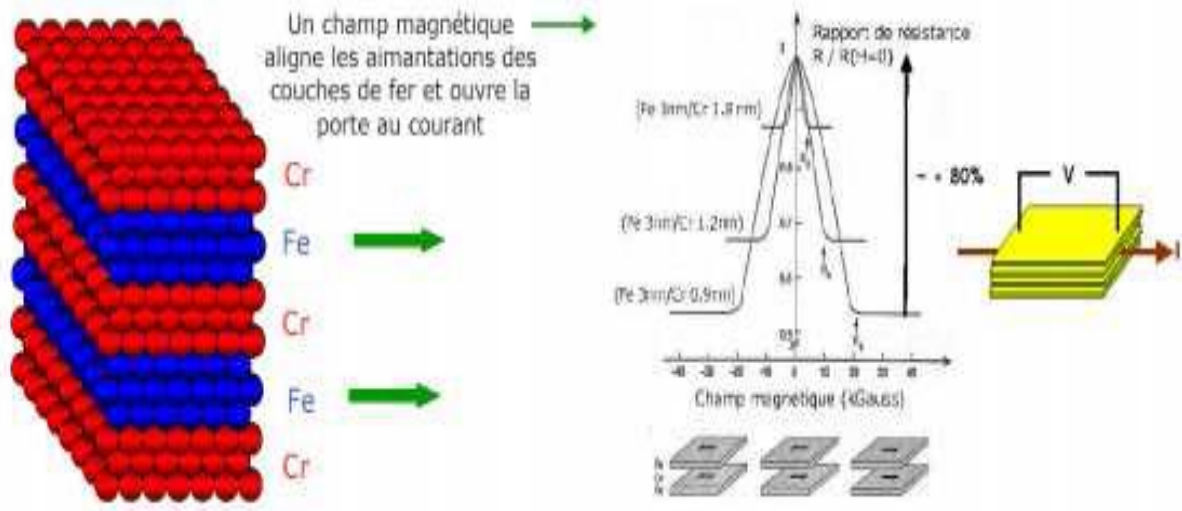


FIG II.1-Variation de la résistivité en fonction du champ magnétique pour des multicouches Fe/Cr.

La figure II.1 montre un exemple typique de résultat expérimental de GMR sur des multicouches Fe/Cr, empilements alternés de couches de fer et de chrome ultrafines. Une couche de 0.9 de chrome, par exemple, correspond à trois couches d’atomes de chrome. Dans ces multicouches, et pour certaines épaisseurs de chrome, les aimantations des couches voisines de fer sont orientées dans des directions opposées par des interactions d’échange à travers le chrome. On peut cependant les aligner par application d’un champ magnétique. Le passage de la configuration antiparallèle (AP) à parallèle (P) s’accompagne d’une forte baisse de la résistance électrique de la multicouche magnétique et cette magnétorésistance a été appelée géante car elle est beaucoup plus grande que dans la plupart des conducteurs. Des effets de la GMR ont été observés dans de très nombreux types de multicouches magnétiques et des valeurs de magnétorésistance supérieure à 200% ont été atteintes avec des multicouches Fe/Cr.

d. Le principe de La magnétorésistance tunnel (TMR) :

Les jonctions tunnel magnétiques se présentent aussi sous la forme de sandwiches F1/NM/F2 mais, à la différence des vanes de spin dans lesquelles la couche séparatrice NM est métallique (typiquement en cuivre), la couche séparatrice est ici une fine couche de matériau isolant (par exemple en alumine d’épaisseur 1,5nm) comme le montre la figure 1.2. Cette couche constitue une barrière

d'énergie pour les électrons de conduction. Ceux-ci peuvent néanmoins traverser la barrière par effet tunnel. Lorsque les électrodes de part et d'autre de la barrière tunnel sont magnétiques, la probabilité de passage des électrons à travers cette barrière dépend de l'angle entre le *spin* des électrons et l'aimantation de l'électrode qui reçoit les électrons après passage de la barrière. De ce fait, lorsqu'une tension électrique est appliquée entre les deux électrodes de la jonction, le courant d'électrons à travers celle-ci dépend de l'angle entre les aimantations des deux électrodes. Cet effet avait été observé pour la première fois en 1975 par un Français, Michel Jullière, à basse température dans des jonctions magnétiques semi-conductrices à base de germanium utilisant du fer comme matériau ferromagnétique et du germanium comme isolant, la couche métallique non magnétique séparant les deux couches magnétiques est remplacée par une couche isolante. C'est cette fois un courant tunnel dont l'intensité est modifiée par la configuration magnétique de l'empilement. On parle alors de résistance tunnel pour la résistance de l'empilement [5]. Mais l'intérêt pour les jonctions tunnel n'a vraiment explosé qu'après l'observation en 1995 de magnétorésistance tunnel à température ambiante dans des jonctions amorphes à base d'alumine [6]. Ces jonctions présentaient des amplitudes de magnétorésistance de 30 à 70%. Depuis, d'énormes progrès ont été réalisés dans la nature et la qualité des matériaux constituant les barrières tunnel.

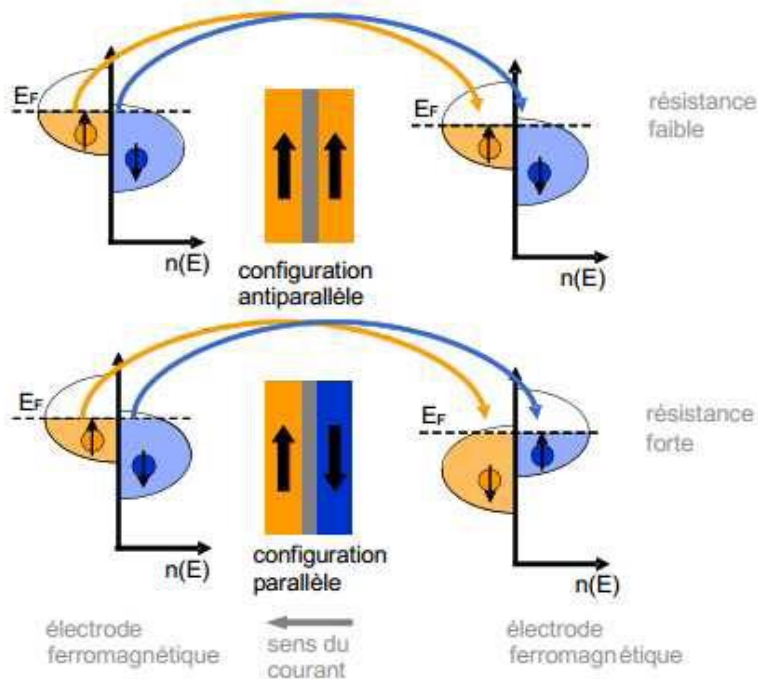


Fig II.2- Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique.

II.3 Les applications :

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels (codant les 0 et les 1) de la surface d'un disque dur. Cependant, d'autres applications sont d'ores et déjà en voie d'industrialisation. La MRAM (Magnetic Random Access Memory) par exemple, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'information.

II.4. Problématique de La magnéto-résistance tunnel (TMR) :

Après cette courte introduction sur les principes fondamentaux de l'électronique de spin et leurs applications, il existe néanmoins des problématiques soulevées par l'électronique de spin.

i. L'injection de spin :

Rapidement après les débuts de l'électronique de spin, la problématique de la création de courants polarisés en spin dans un semi-conducteur s'est imposée comme un point clé pour les développements futurs de la discipline. Pour générer un déséquilibre entre les populations de porteurs de spin up et down dans un semi-conducteur, on peut distinguer deux approches : l'injection par pompage optique et l'injection électrique.

Une troisième approche consiste à générer directement dans le semi-conducteur un pur courant diffusif de spin par effet Hall de spin [7].

ii. Transport de spin :

Au-delà de l'injection de spin, le transport de spin à travers une barrière tunnel est également un challenge important. La limitation majeure dans ce cas est la qualité des interfaces et le désaccord des structures électroniques entre électrode ferromagnétique et barrière isolante

Dans les semi-conducteurs ferromagnétiques, ou théoriquement tous les moments magnétiques sont alignés dans la même direction, le courant de conduction est théoriquement fortement polarisé en spin. Les semi-conducteurs magnétiques dilués apportent donc une double compétence, à la fois une

polarisation maximale et une Solution pour l'injection de spin en permettant l'utilisation exclusive de semi-conducteur comme électrode et barrière[8].

II.5 Conclusion :

L'électronique de spin est encore une science en devenir dont nous n'entrevoions qu'une partie du potentiel. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique) à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur) devrait ouvrir la voie à une génération de composants électronique ou opto-électroniques « intelligents », combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce. L'avènement des MRAM en substitution des mémoires Flash telles qu'utilisée aujourd'hui, par exemple, dans les applications nomades (téléphones portables, assistants personnels, appareils photo numériques, etc...) n'est que le premier pas d'une révolution annoncée.

References:

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988), pp. 2472-2475.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Phys. Rev. B*, 39 (1989), pp. 4828-4830
- [3] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and D. R. Wilhoit, Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures (invited), 35th annual conference on magnetism and magnetic materials, 69 (1991), pp. 4774-4779.
- [4] Kamil Fadel pour Science.gouv.fr novembre 2007 GMR Magnéto-résistance géante
- [5] M. Jullière, *Physics Letters A* 54 (1975) 225
- [6] J.S. Moodera *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 3273–3276 .
- [7] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Observation of the Spin Hall Effect in Semi-conductors, *Science*, 306 (2004), pp. 1910-1913.
- [8] mémoire de M^{me} MERAD BOUDIA Samira Née BOUAYAD DEBBAGH Thème
Etude des propriétés structurales et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué GeMn Soutenu
le : 28/06/ 2012 .

*Etude computationnelle des propriétés half
métalliques, magnétiques, mécaniques et
thermodynamiques
de l'alliage RuVSe*

III.1.Introduction :

Les half Heusler magnétiques à base de la phase cristallographique Cl_p particulièrement les alliages à base du tellure ont un grand intérêt pour les théoriciens et les expérimentateurs depuis leurs découvertes par Heusler [1-25]. Les composés full et half-Heusler ont un très grand intérêt technologique dans le domaine de la spintronique et de l'optoélectronique, ils présentent un effet de mémoire de forme magnétique, la super-élasticité induite par le champ magnétique et les changements à l'aimantation induite par la grand tension, ont dernièrement fait le sujet de très attractif recherches [2,18].

L'objectif de notre travail est l'investigation des propriétés structurale, électroniques, magnétique et le comportement half-métallique ainsi que la stabilité mécanique de l'alliage RuVSe par la méthode FP-LAPW.

Le comportement électronique et magnétique de ce composé peut être remarquer à travers l'étude des caractéristiques de la structure des bandes et de la densité d'états électroniques, la même attitude est remarqué pour d'autres composés half-Heusler, en particulières composé CoVTe et PdVTe.

La différence entre eux réside dans la valeur des moments magnétiques et de la largeur du gap half métallique de ces composés.

Il est remarquable que le moment magnétique total du composé RuVSe est inférieur au moment magnétique total des composé CoVTe et PdVTe. Selon la structure Cl_p et le nombre total des électrons de valence, le composés RuVSe avéré être un ferromagnétique half-métallique.

L'optimisation de l'énergie en fonction du volume prévoit le caractère ferromagnétique du composé, La structure de bande et la densité d'états électroniques révèlent que de ce composé peut être caractérisée comme métallique pour le spin-up, tandis qu'il est semi-conducteur pour le sens opposé du spin. L'étude de la stabilité half-métallique, magnétique, thermodynamique et mécanique en fonction de la température et de la pression nous indique la qualité de ce composé et son aptitude d'être un bon candidat pour la technologie spintronique.

III.2. La technologie spintronique :

La technologie spintronique est une discipline récente, elle repose sur la rencontre de l'électronique et du magnétisme [4]. Elle permet d'améliorer les propriétés et les performances des dispositifs électroniques actuels mais surtout d'ouvrir de nouvelles possibilités et applications. Actuellement, les recherches expérimentales et théoriques dans ce domaine ont surtout permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [5]. Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques basées sur le spin et des propriétés de transport électronique basées sur la charge.

Cette mixture demande dans la plupart du temps d'associer plusieurs propriétés dans une seule structure ayant les caractéristiques désirées. C'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en spintronique tel que les capteurs et les mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [6].

Le spintronique a émergé dans les années 1988-1989 grâce à Baibichen 1988 et Binashen 1989 avec la découverte d'un effet résistif dépendant de l'aimantation dans un système multicouche: la magnétorésistance géante (GMR) (giant magnéto Resistance). L'intérêt pour ce phénomène physique a pris une ampleur considérable une dizaine d'années plus tard avec son exploitation progressive pour la réalisation de capteurs magnétiques dans les dispositifs commerciaux très courants comme les têtes de lecture des disques durs. D'autres voies sont possibles pour créer des matériaux aux propriétés utiles en électronique de spin.

Les premières études ont porté sur les semi-conducteurs II-III comme CdTe ou le HgTe dopés par du Mn. L'effort de recherche s'est ensuite orienté sur les III-V suite à l'observation du ferromagnétisme dans le $\text{In}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x \approx 0,18$) et dans le $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ ($0,015 \leq x \leq 0,07$) [7]. Depuis 1996, le $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ est le semi-conducteur ferromagnétique le plus étudié, son ferromagnétisme ainsi que celui des autres DMS III-V et II-V est en grande partie compris. Beaucoup d'expériences d'injection d'un courant polarisé en spin à partir de $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ dans GaAs ont été réalisées avec succès.

III.3. Les matériaux half-métallique :

De Groot et son équipe [16] sont les pionniers qui ont découvert l'existence de ce nouveau type de matériau half-métal. Ce type de matériaux ont le niveau de fermi à l'intérieur du gap c'est-à-dire dans l'intervalle d'énergie qui sépare la bande de conduction et la bande de valence dans la densité d'états pour une orientation de spin mais possèdent un caractère métallique pour l'autre orientation de spin c'est-à-dire que le niveau de fermi coupe les bandes d'énergies, cela signifie qu'une polarisation ente les spins se produit. Cette polarisation (p) peut être définie comme suit :

$$P = \frac{N^{\downarrow}(E_F) - N^{\uparrow}(E_F)}{N^{\downarrow}(E_F) + N^{\uparrow}(E_F)} \quad (\text{III. 1})$$

Depuis la découverte la notion de half-métallique ferromagnétique durant l'année 1980 plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés. Un matériau half-métallique ferromagnétique idéale n'a qu'une seule direction de spin pour la conduction, la structure de bande en spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre présente un gap au tour du niveau de fermi.

En raison du gap pour un sens de spin, théoriquement la densité d'états à une polarisation en spin égale à 100% au niveau de fermi.

III.4 Description des éléments du composé RuVSe :

III.4.1 Le ruthénium :

Le ruthénium est l'élément chimique de numéro atomique 44, de symbole Ru Le ruthénium fait partie du groupe du platine, un sous-groupe de métaux de transition. Le corps simple ruthénium est un métal dur et cassant à température ambiante. Le ruthénium est de Configuration électronique $5s^1 4d^7$.



FIGIII.1. Représentation de l'élément Ru.

III.4.2 Le vanadium :

Le vanadium est l'élément chimique de numéro atomique 23, de symbole V. C'est un métal rare, dur et ductile que l'on trouve dans certains minerais. Il est principalement utilisé dans les alliages.

Le vanadium est un métal blanc, brillant. Il possède une bonne résistance à la corrosion par les composés alcalins, ainsi qu'aux acides chlorhydrique et sulfurique. Il s'oxyde rapidement à environ 660 °C. Le vanadium possède une bonne force structurelle ainsi qu'une faible section efficace d'interaction avec les neutrons de fission, ce qui le rend utile dans les applications nucléaires. C'est un métal qui présente à la fois des caractéristiques acide et basique. Il est de Configuration électronique $4s^2 3d^3$.



FIGIII. 2. Représentation de l'élément V.

III.4.3 Le sélénium :

Le sélénium est l'élément chimique de numéro atomique 34, de symbole Se. Ce troisième élément du groupe VI A (groupe des chalcogènes) est un non-métal. La chimie du corps simple et de ses principaux composés présente une grande analogie avec celle du soufre, mais aussi avec celle du tellure.

Le sélénium est un oligoélément et un bioélément, mais à très faible dose. Il est toxique (voire très toxique sous certaines formes) à des concentrations à peine plus élevées que celles qui en font un oligoélément indispensable à la diète animale. Il n'a pas d'effet majeur sur les pathologies, mis à part les graves intoxications aux métaux lourds⁶. Le soufre et le sélénium sont très souvent interchangeables, mais aucunement dans le rôle nutritif sélectif du sélénium. Configuration électronique [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p⁴.



FIG. III. 3. Représentation de l'élément Se.

III.5. Structure du composé RuVSe :

A la composition stœchiométrique, les alliages half-Heusler (XYZ) cristallisent dans la structure $C1_p$, la figure (4) montre l'emplacement des atomes. Les éléments associés à X, Y et Z sont Ru, V et Se, respectivement. La cellule de l'unité se compose de quatre sous-réseaux cubiques faces centrées avec les positions (0,0,0) pour Ru, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ pour V et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ pour Se. Le site $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ est inoccupé dans les composés half-Heusler. Par contre Les alliages Heusler X_2YZ sont définis comme étant des composés intermétalliques [1] qui ont la structure $L2_1$

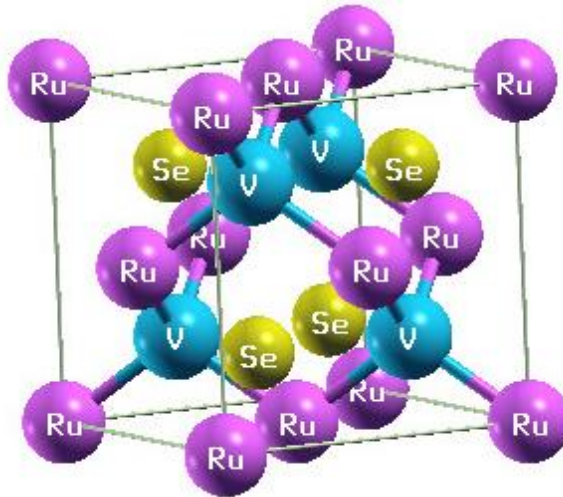


FIG III.4. La structures Cl_b adaptées par les alliages half-Heusler **RuVSe**.

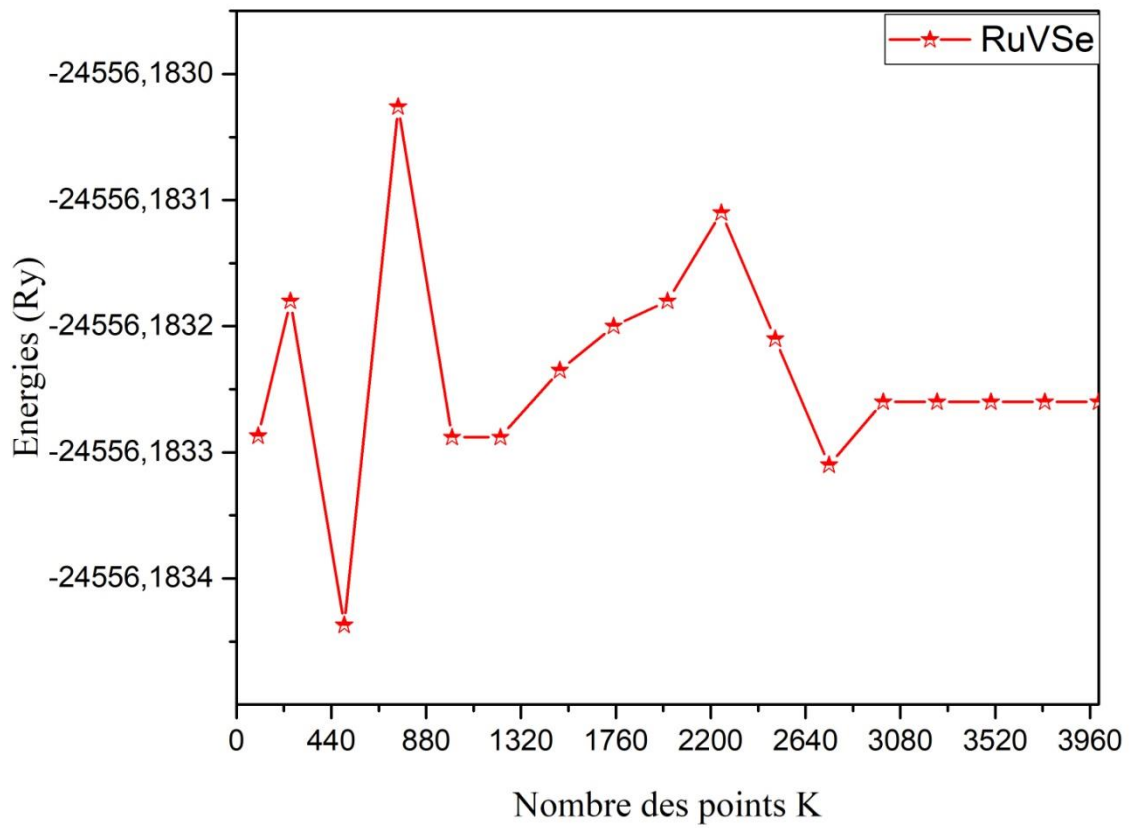


FIG III.5: la variation de l'énergie en fonction du nombre de points K

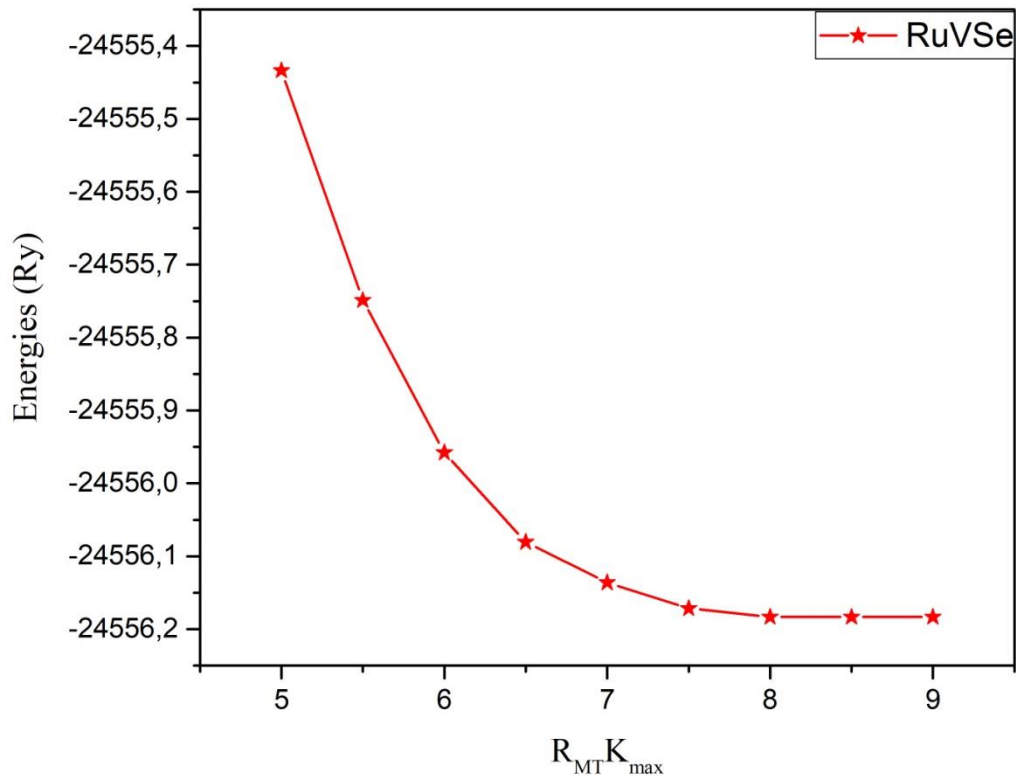


FIG III.6: la variation de l'énergie en fonction du paramètre $R_{MT}K_{max}$

III.6 Les détails de calcul :

L'optimisation de l'énergie en fonction du volume, les calculs de structure électronique et les propriétés magnétiques sont effectuées en utilisant la méthode FP-LAPW mis en œuvre dans le package WIEN2K [21]. On a adopté l'approximation du gradient généralisé (GGA) en fonction du paramétrage Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22] pour la corrélation d'échange fonctionnel. Le test de convergence représentés sur les figure 6 nous ont permet de calculer la valeur de $R_{MT}K_{max}$. Nous prenons $R_{MT}K_{max}$ égal à 8,0 et $l=10$. Le test de convergence de l'énergie totale par rapport au nombre de points k dans la première partie de la zone de Brillouin illustré sur la figure 5 montrent que 3000 points k sont suffisants pour obtenir la précision de l'énergie de 10^{-5} Ry. Nous avons choisi les rayons RMT proportionnels aux rayons ioniques correspondants et est aussi grand que possible à condition que les sphères ne se chevauchent pas.

III.7 Résultats et discussion :

III.7.1. Les propriétés électroniques et magnétiques :

On a commencé par l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les états ferromagnétique et paramagnétiques du composé RuVSe. Nos résultats sont représentés sur la figure 7. le tableau (1) regroupe les valeurs estimées on ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan pour la constante d'équilibre du réseau a_0 , le volume V_0 , l'énergie E_0 et la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique ΔE [23].

Les structures de bandes du composé RuVSe ferromagnétique pour les spins up et down sont présentées sur les figures 8 et 9. Les électrons de spin up présentent le caractère métallique alors que pour le canal de spin minoritaire (down), il y a un écart d'énergie autour du niveau de fermi d'environ 0.8702 eV.

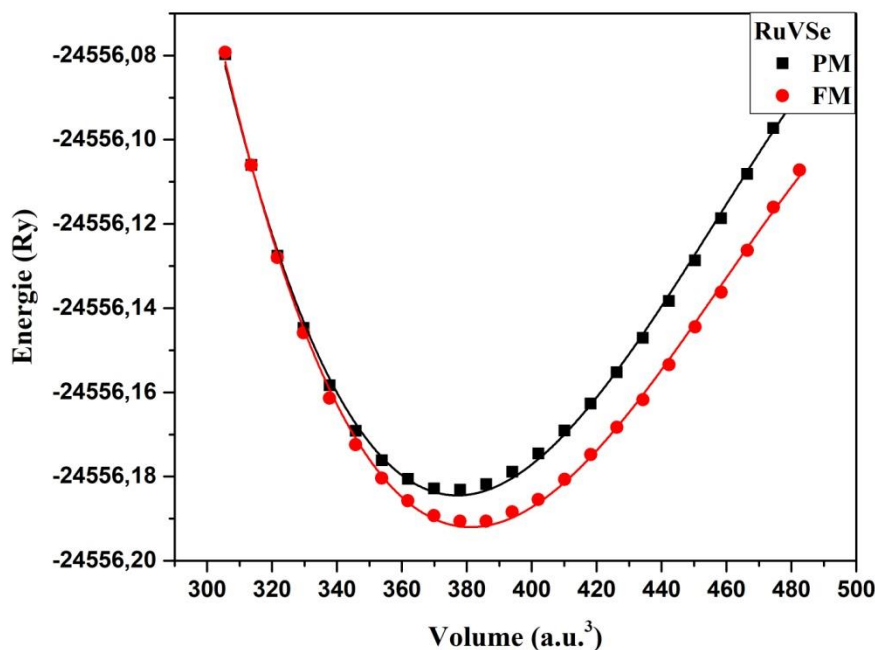


FIG III.7 : l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les états paramagnétique (PM) et ferromagnétique (FM) du composé RuVSe.

En conséquence, ce système est half métallique ferromagnétique, c.à.d. il a un caractère métallique pour le canal de spin majoritaire et semi-conducteur pour le canal de spin minoritaire, ce phénomène est similaire à la ferromagnétique half-métallique de PdVTe, CoVTe et FeMnSb [24].

	$a_0/\text{Å}$	E_0/eV	$V_0/\text{a.u.}^3$	$\Delta E/\text{eV}$
RuVTe	6.0855	-334104.111809	380.2079	0.098

Tableau III.1. Les valeurs estimées du paramètre de maille a_0 , volume V_0 , l'énergie E_0 et la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique ΔE .

III.7.2. L'origine de l'écart half-métallique :

La découverte du comportement ferromagnétique et half-métallique dans les composés half-Heusler NiMnSb et PtMnSb était En 1983 par Groot et al. [25, 26]. Depuis, plusieurs études théoriques et expérimentales ont été réalisées pour déterminer les propriétés électroniques, magnétique et le comportement half-métallique de ces systèmes sur la base des calculs de la structure de bande [20].

La mixture des divers éléments sont responsables du caractère magnétique et half-métallique du composé RuVSe. Les plus importants sont essentiellement la symétrie de la structure cristalline $C1_b$; les liaisons covalentes ; et l'interaction des électrons des états V-d et les états Ru-d [23].

La figure 10 illustre les densités d'états totales et partielles estimées pour le composé RuVSe.

Les résultats de notre calcul computationnel des moments magnétiques total et partiels pour le composé RuVSe sont répertoriés dans le tableau 2. μ_{tot} égal à $1 \mu_B$ et situés principalement en atome V.

Composé	moment magnétique Local (μ_B)				Total (μ_B)
	Ru	V	Se	int	
RuVSe	-0.23055	1.1569	-0.02748	0.09179	1

Tableau III. 2. Le moment magnétique total (μ_{tot}), le moment magnétique local de chaque élément et le moment magnétique dans la région interstitielle (μ_{int}).

L'estimation du moment total des alliages half-Heusler half-métallique peut être faite par la règle $\mu_{tot} = Z_t - 18$; étant donnée que Z_t est le nombre totale d'électrons de valence, sa valeur est la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down $Z_t = N^\uparrow + N^\downarrow$, tandis que le moment total μ_{tot} est la différence $\mu_{tot} = N^\uparrow - N^\downarrow$. Depuis 9 bandes minoritaires de l'alliage half-Heusler sont entièrement occupés, nous obtenons la règle simple de 18 pour la half-métallique dans la structure $C1_p$.

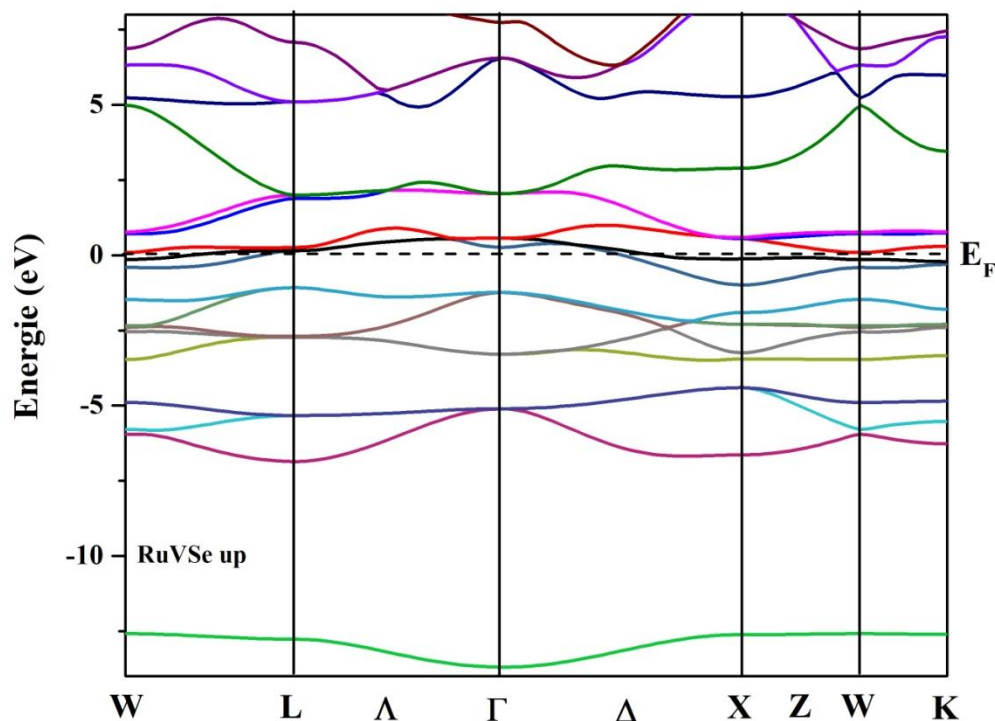


FIG.8. La structure de bande électronique pour les électrons de spin majoritaires dans RuVSe

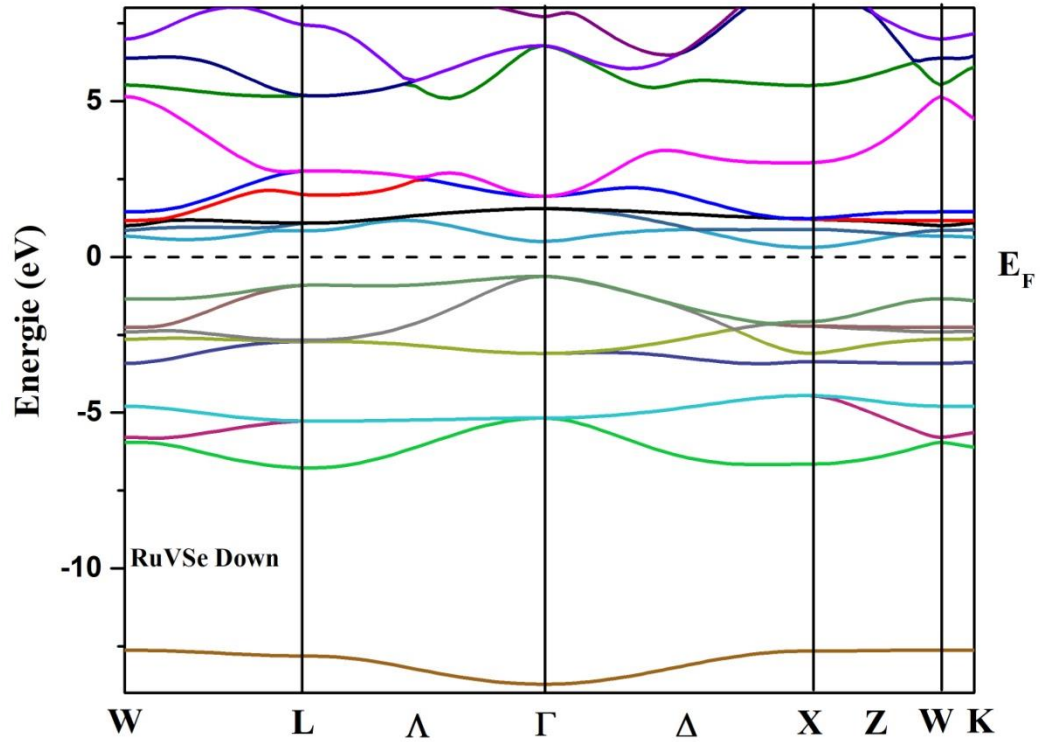


FIG.9. La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans RuVSe

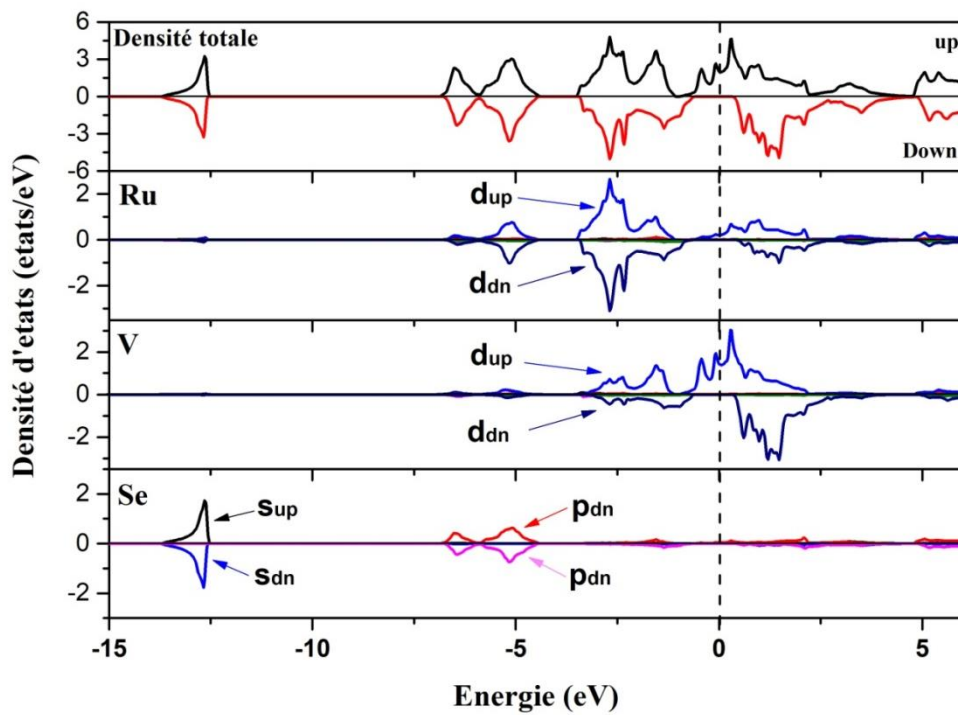


FIG III.10. Les densités d'états DOS partiel et total calculée pour le composé RuVSe.

Dans les alliages full-Heusler avec la structure $L2_1$ il y a 12 bandes minoritaires entièrement occupés et le moment total $\mu_{tot} = Z_t - 24$ [28-34]. RuVSe a 19 électrons de valence, 8 de Ru, 5 de V, et 6 de Se. Le moment magnétique total calculé est en accord avec la règle de $\mu_{tot} = Z_t - 18$.

III.7.3 Etude de la stabilité magnétique et half-métallique:

On a soumis notre composé à des contraintes qui compressent et délattent la maille élémentaire pour vérifier la stabilité du caractère ferromagnétique et half-métallique (c.a.d le passage d'un half-métal à un métal pur), nous avons étudié la variation du gap half-métallique en fonction du paramètre de maille comme le montre les figures 12 et 13.

Il est avéré que dans l'intervalle $[-3\%, +3\%]$ notre matériau maintient son caractère half-métallique sachant que la contraction fait descendre le niveau de Fermi vers la bande de valence par contre la délatation le remonte vers la bande de conduction, cependant hors cette intervalle on a remarqué le chevauchement des bandes et la disparition du gap par suite de l'absence du comportement half-métallique, et le composé devient purement métallique. Ce qui indique que le composé RuVSe est plus stable que les composés NiMnSb and NiCrSe [28], où la délatation renforce le comportement half-métallique et la contraction détruit cette nature.

On peut conclure que le composé RuVSe est un matériau half-métallique ferromagnétique stable dans l'intervalle $[-3\%, +3\%]$, qui peut être utilisé dans la technologie spintronique.

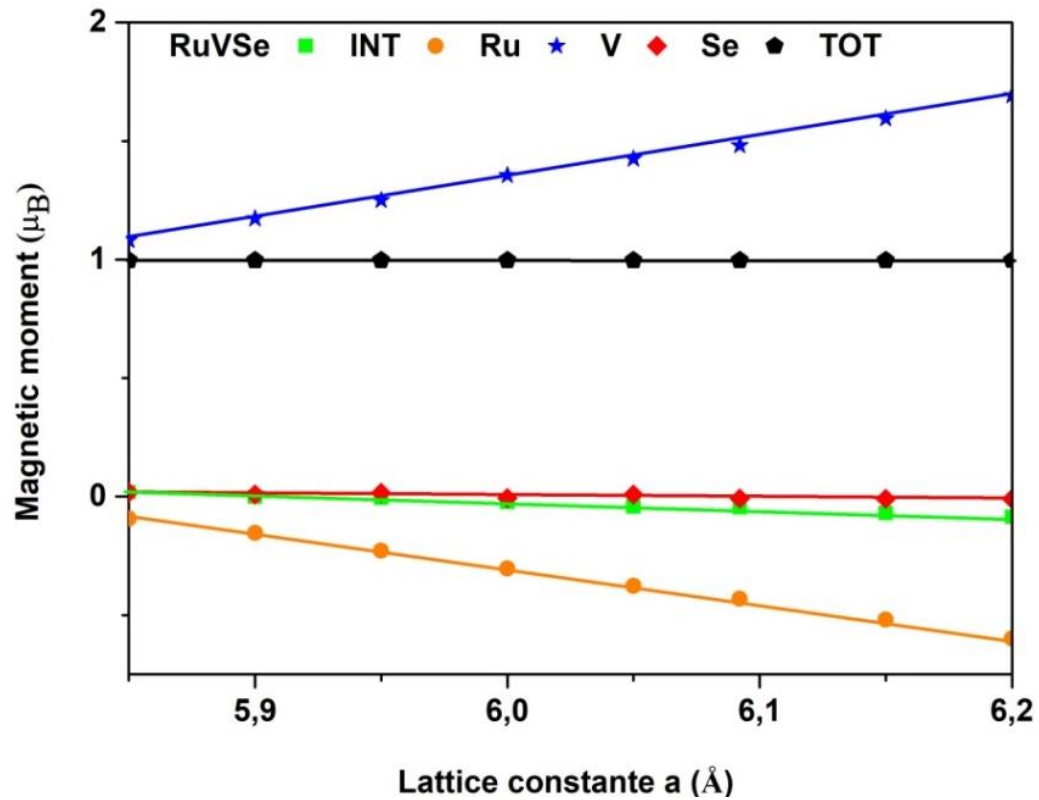


Fig III.11. La variation des moments magnétiques en fonction du paramètre de maille.

De ce qui concerne les variations des moments magnétiques représenté sur la figure 9, on a remarqué que le moment partiel de chaque élément change mais le moment global reste constant dans l'intervalle $[-3\%, +3\%]$, ce qui confirme la stabilité magnétique du composé.

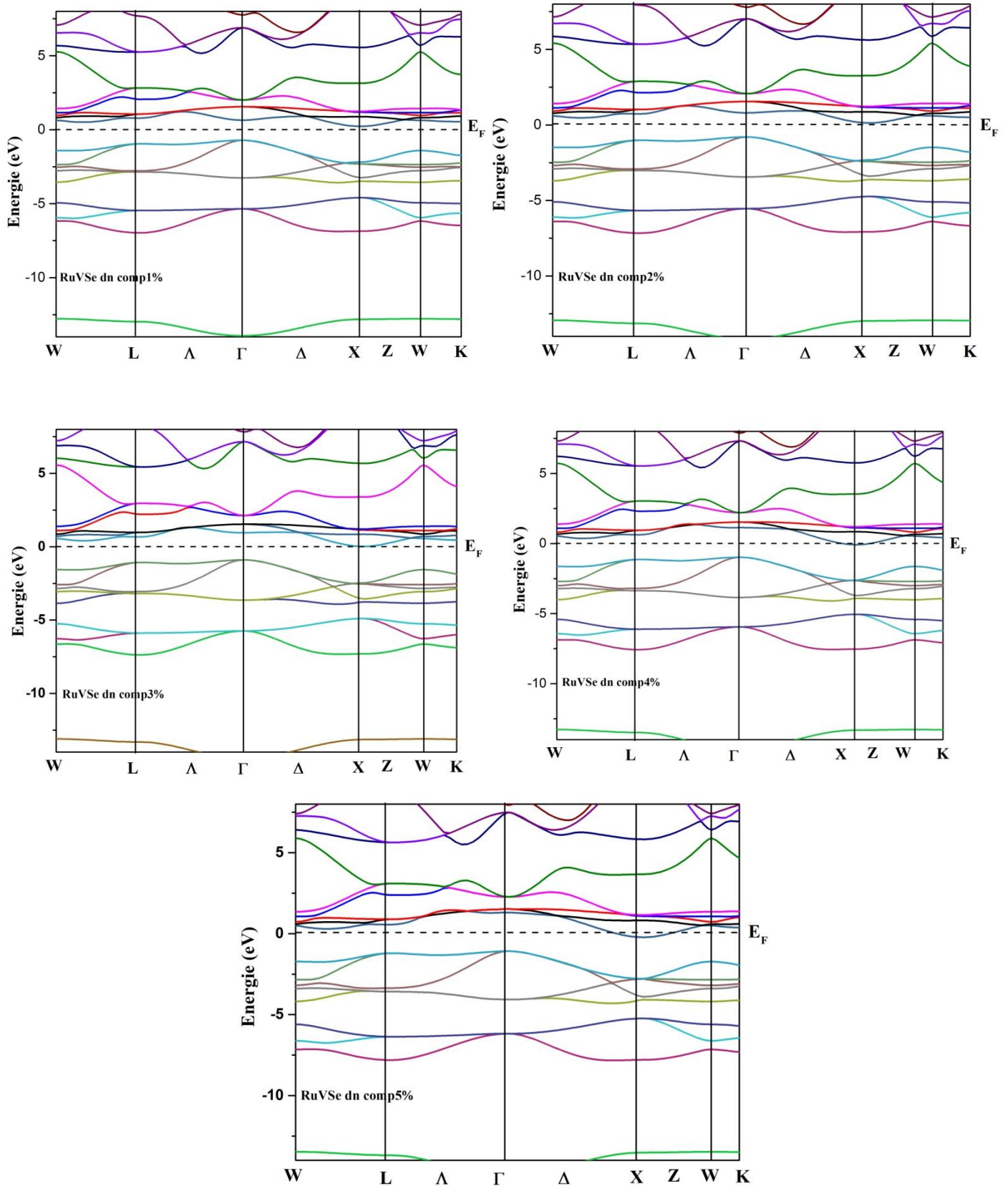


Fig III.12. La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans **RuVSe** pour différents pourcentages de compressions.

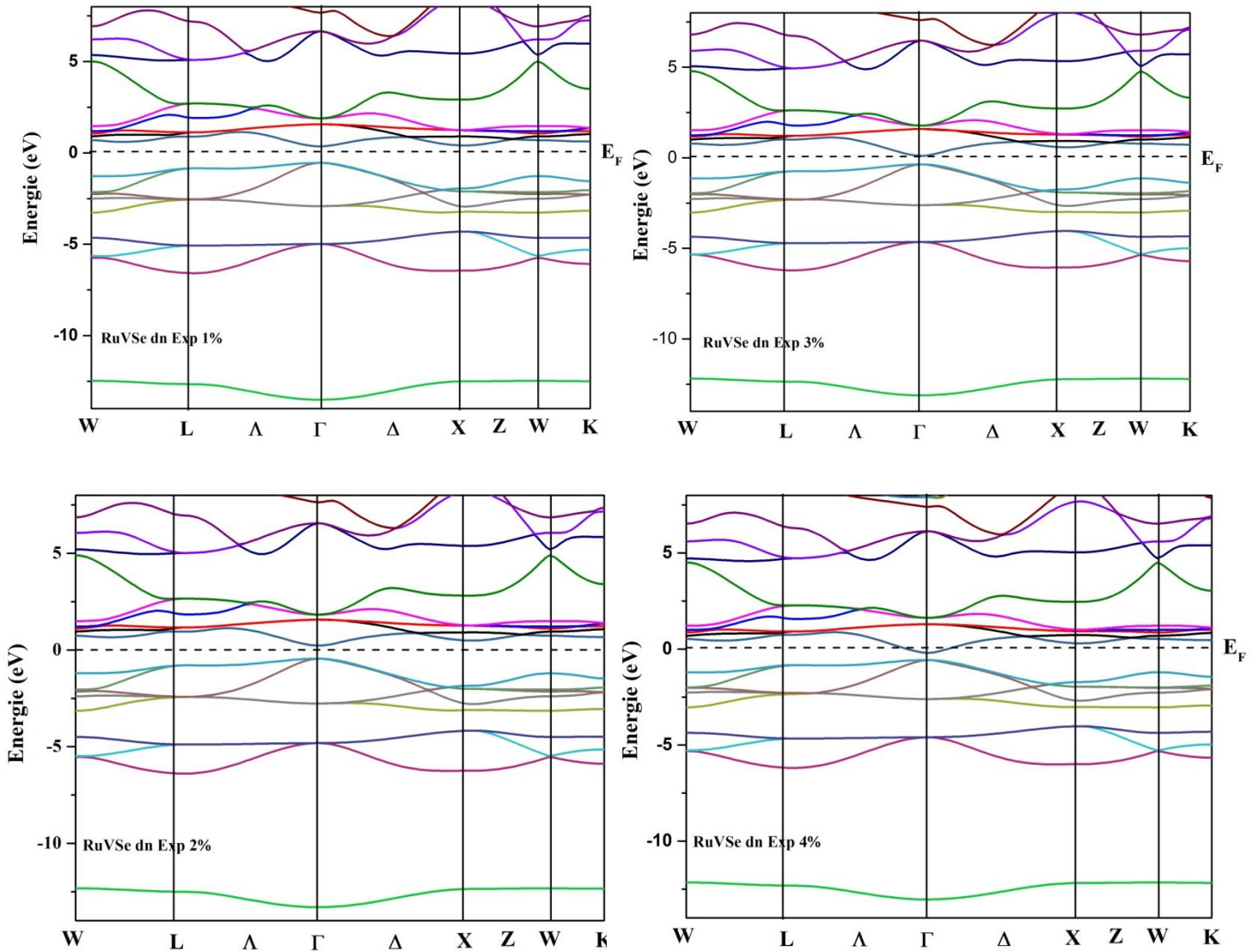


Fig III.13. La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans **RuVSe** pour différents pourcentages de dilatation.

III.7.4 Les propriétés mécaniques :

La relation entre le comportement dynamique et mécanique du solide est interprété par les constantes élastiques, qui donnent des informations sur la nature des forces interatomique qui assurent la collision du solide et apportent une indication sur la stabilité et la rigidité des matériaux.

Les constantes élastiques C_{ij} sont estimées par la méthode "stress-strain" [24]. Les modules de compression (B), de cisaillement (G) et le facteur d'anisotropie de Zener (A) sont obtenus en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre de l'approximation de Voigt [19] et de l'approximation de Reuss [20].

Etant donné que RuVSe est cubique nous avons utilisé les critères de Born pour vérifier la stabilité de la structure. Les paramètres élastiques qui dérivent des constants élastiques sont donnés par [29]:

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (1)$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})) \quad (2)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (3)$$

$$B = (1/2)(B_R + B_V) \text{ and } G = (1/2)(G_R + G_V) \quad (4)$$

$$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)], E = 9BG/(3B + G) \quad (5)$$

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (6)$$

Les critères de Born pour vérifier la stabilité de la structure sont :

$$(C_{11} + 2C_{12})/3 > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12})/2 > 0 \text{ and } C_{12} < B < C_{11} \quad (7)$$

Les tableaux 3 et 4 regroupent les constantes élastiques estimées pour le composé RuVSe de structure $C1_b$. On reportant ces résultats dans le critère de Born on peut conclure que ce composé est mécaniquement stable.

La valeur calculée du module Young E, qui donne des informations sur la rigidité du matériau, égale à 156.826. Le solide est rigide lorsque la valeur de ce module est élevée.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	BP	G
RuVSe	161.25	138.92	148.6	146.39	5.00	59.33

Tableau III.3: les valeurs estimées des constantes élastiques C_{ij} (GPa), B (GPa), BP (GPa), G (GPa).

	B/G	ν	E	A
RuVSe	2.46	0.32	156.82	3.63

Tableau III.4: les valeurs estimées des paramètres élastiques B/G, A, E et ν .

Le coefficient de Poisson ν qui renseigne sur la fragilité d'un matériau donné, est généralement égal à 1/3 pour les matériaux ductiles et inférieur à cette valeur pour les matériaux fragiles (brittle materials).

Afin d'examiner la ductilité et la fragilité d'un matériau, Pugh [25,26] pose une relation empirique où le rapport B/G entre les modules de compression et de cisaillement est un indicateur du comportement plastique du matériau. Ainsi si ($B/G > 1.75$) le matériau est ductile sinon si ($B/G < 1.75$) le matériau est dur est fragile.

Par ailleurs, Nguyen-Manh et al. [27], fournissent une interprétation de la pression de Cauchy ; si la tension provient principalement des liaisons chimiques alors la pression de Cauchy est positive. Dans le cas contraire ça signifie qu'en plus du potentiel des liaisons il y a un autre potentiel qui dépend de l'environnement qui est répulsif, qui l'emporte. Enfin, le rapport B/C44 renseigne sur la plasticité [28]. Une grande valeur de B/C44 indique que le matériau possède d'excellentes propriétés de lubrification.

La nature fragile ou ductile du matériau peut être estimée à partir du rapport de Pugh B/G et la pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$). La valeur calculé de la pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) pour RuVSe égale à -9.68. cette valeur est négative ce qui indique que ce matériau est ductile. De même pour la valeur du rapport de Pugh pour le composé RuVSe est supérieure à la valeur 1.75 ce qui confirme la nature ductile de ce matériau.

Etant donné que la pression de Cauchy est négative, alors c'est la contribution de l'environnement (potentiel électrostatique) qui gouverne, ainsi les liaisons ont un caractère métallique.

Enfin, le rapport B/C44 qui renseigne sur la plasticité est très petit pour le composé étudié. Ce composé n'est donc pas un bon lubrificateur.

III.7.5. Les propriétés thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques sont calculés par le modèle quasi-harmonique de Debye. La capacité calorifique a volume constant C_v et a pression constante C_p , la température de Debye Θ , le coefficient de dilatation thermique α le paramètre de Grüneisen γ sont investigués dans l'intervalle de température [0K, 1200K] d'un pas de 100K et dans un intervalle de pression [0GPa, 20GPa] d'un pas de 4 GPa.

Les capacités spécifiques C_v et C_p sont des paramètres très importants qui lient la thermodynamique, la dynamique et la structure microscopique.

Il est clair à partir des figures 14 et 15 que pour les températures inférieures à 650K, les variations de C_v et C_p sont très liées à la température à cause de l'approximation anharmonique utilisée dans les calculs ; par contre à haute température C_v prend une valeur constante ($\approx 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) obéissant à la règle de Dulong et Petit qui régit le comportement de tout les solides à haute température [29,30]. Alors que C_v et C_p décroît en fonction de la pression.

Plusieurs propriétés physiques sont liées directement à la température de Debye, il est trouvé que Θ croît lorsque la pression augmente par contre le paramètre de Grüneisen γ décroît lorsque la température est constante cependant, quand la pression est constante la température de Debye Θ décroît et le paramètre de Grüneisen γ croît lorsque la température augmente. Les figures 16 et 17 regroupent les variations de la température de Debye Θ et du paramètre de Grüneisen γ .

Il est noté dans la Figure 18 que la relation entre le module d'incompressibilité et la pression est quasi linéaire. Le module d'incompressibilité augmente avec la pression et diminue avec la température.

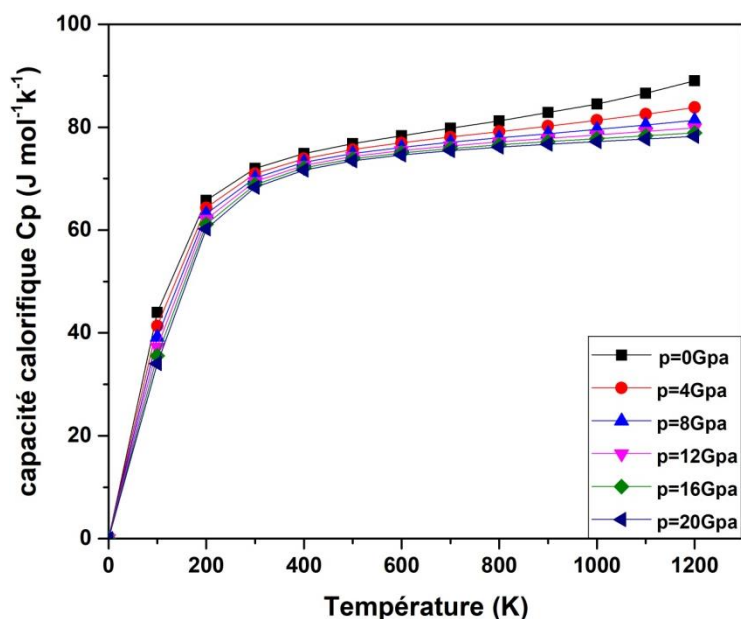


Fig III.14. les variations de C_p en fonction de la température pour différentes valeurs de pressions.

Le coefficient de dilatation thermique α a été prédit (figure 19). Il croît rapidement en puissance cube de la température puis tend vers une limite. Nous constatons, pour une pression donnée α augmente avec la température quand $T \leq 400\text{K}$ (à basse température), particulièrement à pression nulle, et tend progressivement à augmenter linéairement à des températures plus élevées.

Quand la pression augmente, la variation de α avec la température devient plus petite.

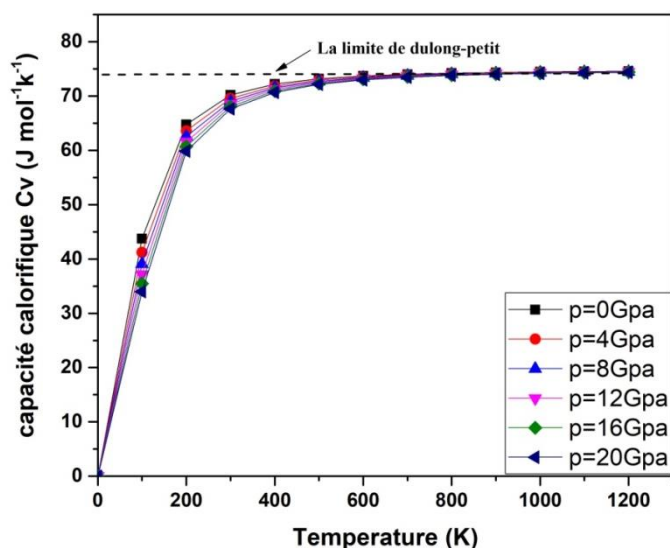


Fig III.15. les variations de C_v en fonction de la température pour différentes valeurs de pressions.

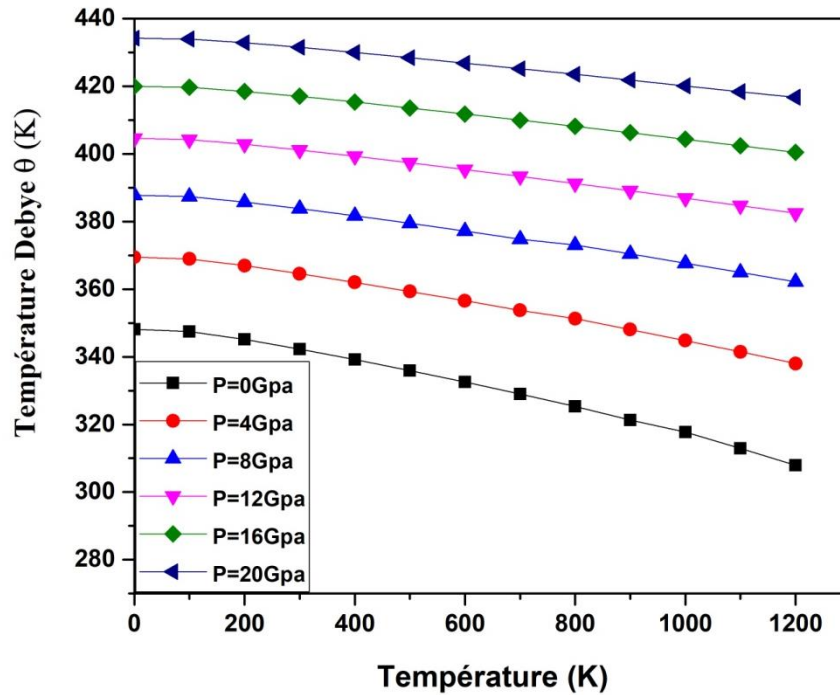


Fig.16. Variations de la température de Debye θ en fonction de la température pour différentes pressions

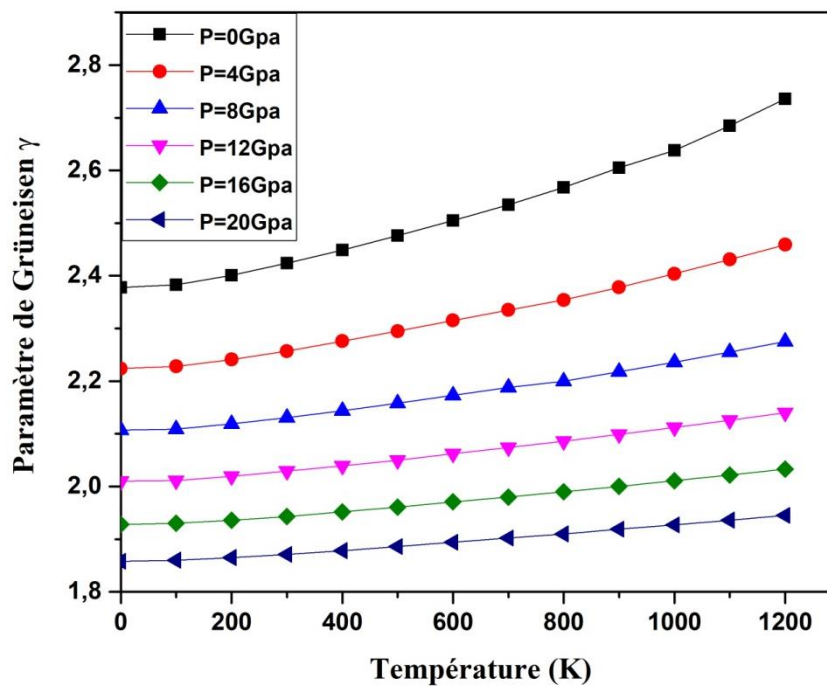


Fig III. 17. Variations du paramètre de Grüneisen en fonction de la température pour différentes pressions.

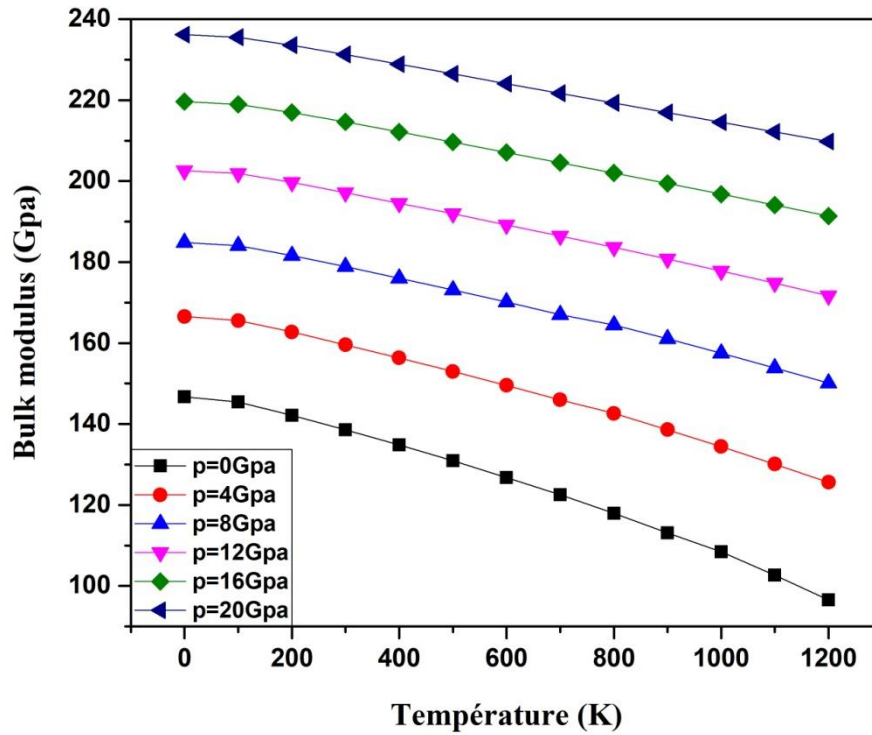


Fig III. 19. Variations du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différentes pressions.

Pour une température donnée, α décroît fortement avec l'augmentation de la pression, et elle est très faible à des températures plus élevées et à des pressions plus élevées aussi.

III.8 Conclusion :

L'alliage half-Heusler RuVSe est un matériau ternaire ferromagnétique half-métallique, il se caractérise par son comporte métallique pour les bandes de spin majoritaire (up) et semi-conducteur pour les bandes de spin minoritaire (Down). Le gap half-métallique provient de la forte hybridation entre les états (d) de l'atome V et les états d de l'atome Ru.

L'élément (Se) est très important pour les propriétés physiques des alliages Half-Heusler, il assure surtout la stabilité structurale Cl_p . Le moment magnétique total μ_{tot} est $1\mu_B$, il est localisé essentiellement en atome V. Le moment magnétique total μ_{tot} calculé est en bon accord avec la règle de $\mu_{tot} = Z_t - 18$.

L'investigation de l'effet des contraintes sur la stabilité magnétique et half métallique du composé RuVSe nous conduit à étudier la variation du gap half-métallique et les moments

magnétiques en fonction du paramètre de maille. Les résultats obtenus prouvent que notre composé préserve son caractère ferromagnétique et half-métallique dans l'intervalle $[-3, +3\%]$.

L'investigation des propriétés mécaniques révèle que le composé est mécaniquement stable, dur et ductile, que les liaisons métalliques dominent. Ce travail nous permet de conclure que le composé RuVSe est un bon candidat pour la technologie spintronique.

Finalement, les propriétés thermiques telles que les capacités spécifiques C_v et C_p , la température de Debye, le paramètre de Grüneisen, le module d'incompressibilité, le coefficient de dilatation thermique sont étudiés pour la première fois en utilisant le modèle de Debye. Il est remarquable que les variations sont en bon accord avec la théorie de Debye appliquée à la plus part des matériaux.

III.9. Perspective :

L'étude des propriétés optiques et thermoélectriques peut nous permettre de déterminer l'aptitude de ce matériau d'être utilisé en technologie optoélectronique.

Références :

- [1] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5, (1903) 219.
- [2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, Appl. Phys. 55, (1984) 2151. [3] I. Galanakis and P. H. Dederichs, J. Phys. :Condens. Matter 676, (2005) 1.
- [4] K. Endo, T. Phayama and R. Kitamura J. Phys. Soc. Jpn. 19, (1964) 1494.
- [5] J. Kubler, Physica B 127, (1984) 257.
- [6] R. Dunlap, G. Stroink and K. Dini, J. Phys. F. Met. Phys. 16, (1986) 1083.
- [7] W. Zukovski, A. Andrejezuk, L. Dobrzyeski, M. J. Cooper, M. A. G. Dixon, S. Gardelis, P. K. Lawson, T. Buslaps, S. Kaprzyk, K. U. Neumann and K. R. Ziebeck, J. Phys.: condens. Matter 9, (1997) 10993.
- [8] J. Worgull, E. Petit and J. Trivisonno, Phys. Rev. B 54, (1996) 15695.
- [9] S. Plogmann, T. Schlatholter, J. Braun and M. Neumann, Phys. Rev. B 60, (1999) 6428.
- [10] S. Ishada, J. Ishada, S. Asano and J. Yamashita, J. Phys. Soc. Jpn. 45, (1978) 1239.
- [11] J. Kubler, A. R. Williams and C. B. Sommers, Phys. Rev. B 28, (1983) 1745.
- [12] S. Fujii, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. 58, (1989) 3657.
- [13] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, J. Phys. Chem. Solids. 34, (1973) 1647.
- [14] A. A. Aquela, J. Enkovaara, K. Uliakko and R. E. Nieminen, J. Phys.:Condens. Matter 11, (1999) 2017.
- [15] A. Deb and Y. Sakurai, J. Phys.: Condens. Matter 12, (2000) 2997.
- [16] K. Kakeshita and K. Ullakko, MRS Bulletin 27, (2002) 105.
- [17] R. Mullner, V. A. Chermenko and G. Kostorz, Ser. Mater. 49, (2003) 129.
- [18] V. A. Chernenko, V. A. L'vov, R. Mullner, G. Kostorz and T. Takagi, Phys. Rev. B 69, (2004) 134410.

- [19] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev and S. S. Kulkov, *Solid State commun.* 130, (2004) 793. pg. 49 Références chapitre III
- [20] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov and G. E. Rudenski, *Materials Transactions* 47, (2006) 599.
- [21] R. A. de Groot, A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* 61, (1986) 330. [22] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S. B. Trickey, *comput. Phys. Commun.* 59, (1990) 399.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [24] M. A. Blonco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, (2004) 57.
- [25] M. A. Blonco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, *J. Mol. Struct.Theochem.* 368, (1996)245.
- [26] E. Francisco, M. A. Blonco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 049107.
- [27] O. Merabiha, T. Seddik, R. Khenata, G. Murtaza, A. Bouhemadou, Y. Takagiwa, S. Bin Omran and D. Rached, *Journal of Alloys and Compounds* 586, (2014) 529.
- [28] A. Bouhemadou, R Khenata and B. Amrani, *Physica B* 404, (2009) 3534.
- [29] F. Peng, H. Fu and X. Yang, *Physica B* 403, (2008) 2851.
- [30] K. Selçuk and K. Nazmiye, *Intermetallics* 46, (2014) 45.

Abstract:

First-principles spin polarized density functional theory (DFT) investigations of the structural, electronic, magnetic and mechanical characteristics of the half-Heusler, RuVSe compound are carried out. Calculations are accomplished within the state of the art full-potential (FP) linearized (L) augmented plane wave (APW) computational approach framed within DFT. Generalized gradient approximation (GGA) parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) is implemented as an exchange correlation functional as a part of total energy calculation. From the analysis of calculated electronic band structure as well as density of states for both compounds, a strong hybridization between d states of the higher valent transition metal (TM) atom (Ru) and lower valent TM atom of (V) is observed. Furthermore total and partial density of states (DOS) of ground state and the results of spin magnetic moments reveal that these compounds are both stable and ideal half-metallic ferromagnetic. The effects of the unit cell volume on magnetic properties and half-metallicity are crucial. It is worth noting that our computed results of total spin magnetic moments, for RuVSe equal to $1 \mu_B$ per unit cell, nicely follow the rule $\mu_{tot} = Z_T - 18$. The investigation of the mechanical properties reveals that the compound is mechanically stable, hard and ductile and that metallic bonds dominate. Finally, the thermodynamic properties such as the specific capacities C_v and C_p , the Debye temperature, the Grüneisen parameter, the bulk modulus, the coefficient of thermal expansion are studied for the first time using the Debye model.

Résumé :

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est utilisée pour étudier les caractéristiques structurelles, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et mécaniques et le comportement half-métallique du composé half-Heusler RuVSe. Les calculs sont réalisés via l'approche computationnelle FP-LAPW dans le cadre de l'approximation des gradients généralisée GGA paramétrée par Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE). A partir de l'analyse de la structure des bandes d'énergies et des densités d'états calculées, une forte hybridation entre les états d des atomes du métal de transition de forte valence (Ru) et les états d des atomes du métal de transition de faible valence (V) est observée. De plus, les densités d'états totales et partielles (DOS) et les résultats des moments magnétiques de spin révèlent que ces composés sont à la fois stables et half-métallique ferromagnétique idéaux. Les effets du volume de la maille élémentaire sur les propriétés half-métalliques et magnétiques sont cruciaux. Il est intéressant de noter que nos résultats du moment magnétique total pour RuVSe égale à $1 \mu_B$ par maille élémentaire, obéit à la règle $\mu_{tot} = Z_T - 18$. La prédiction des propriétés mécanique révèle que le composé est mécaniquement stable, dure et ductile et que les liaisons métalliques dominent. Finalement, les propriétés thermiques tel que les capacités spécifiques C_v et C_p , la température de Debye, le paramètre de Grüneisen, le module d'incompressibilité, le coefficient de dilatation thermique sont étudiées pour la première fois on utilisant le modèle de Debye.

ملخص :

باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية DFT تمت دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية المغناطيسية للمركب النصف-هاسلر RuVSe. أجريت الحسابات على أساس مقارنة الكمون التام للموجات الخطية المترابطة (FP-LAPW) بتقريب معمم التدرج (GGA) في إطار نظرية باري، بارك و ارنزرهف (PBE) باعتبارها بالأخص علاقة تبادل وظيفية أكثر من كونها جزء من حساب الطاقة الكلية. من خلال التحليل البنيوي للأشرطة الطاقوية و كثافة المستويات المحسوبة من أجل المركب لوحظ تهجين قوي بين الحالات (d) للذرات ذات التكافؤ العالي (Ru) و الحالات (d) للذرات ذات التكافؤ المنخفض (V) للمعادن الانتقالية TM. من خلال دراسة كثافة المستويات العامة و الجزئية (DOS) و العزم المغناطيسي تبين أن هذا المركب هو نصف معدن ممغنط مستقر. كما أن تأثير حجم الخلية الأساسية على الخواص نصف معدنية و المغناطيسية كبير. انه لمن المهم الإشارة إلى أن نتائجننا في ما يخص العزم المغناطيسي الكلي للمركب RuVSe يساوي $1 \mu_B$ تخضع للقاعدة $\mu_{tot} = Z_T - 18$. ان دراسة الخواص الميكانيكية بينت ان المركب مستقر لين و ان الروابط المعدنية هي المسيطرة. و اخيرا تمت دراسة الخواص الترموديناميكية مثل السعات C_p و C_v ، درجة حرارة دوبياي، معامل غرنش، معامل الانضغاط و معامل التمدد الحراري لأول مرة