

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 Cumputationnelle

Par

AISSAOUI FOUAD

Sur le thème

Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Half-Heusler MnZrAs

Soutenu le : 23/06/2022 devant le jury composé de :

Mr. ZEMOULI Mostefa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. ABADA Ahmed	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. KOUIDRI Smail	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur
Mr. SAHABI Toufik	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2021 - 2022

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 Cumputationnelle

Par

AISSAOUI FOUAD

Sur le thème

Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Half-Heusler MnZrAs

Soutenu le : 23/06/2022 devant le jury composé de :

Mr. ZEMOULI Mostefa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. ABADA Ahmed	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. KOUIDRI Smail	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur
Mr. SAHABI Toufik	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2021 - 2022

Remerciement

- Dieu soit loué car sa grâce est juste -

Sur l'autorité d'Abu Hurairah, que Dieu soit satisfait de lui, que le Prophète, que Dieu le bénisse et lui accorde la paix, a dit : "Celui qui ne remercie pas les gens ne remercie pas Dieu."

Un grand merci à mon encadreur, le Dr " Abada Ahmed ", qui ne m'a pas épargné ses précieux conseils, et qui a été plus attentif que moi à travailler sur ce mémoire et à le faire sortir de cette manière.

Merci aux professeurs d'avoir accepté de discuter de cette note.

Merci à tous les professeurs et au Chef du département de physique de l'Université " Moulay Tahar " - Saida -.

Merci pour ma classe de finissants au Département de physique computationnelle .

Je n'oublie pas non plus de remercier mes professeurs et tout le personnel de l'Ecole Supérieure des Professeurs de Laghouat.

- Merci à tous ceux qui ont contribué à ce travail de près ou de loin -

Dédicace

je dédie ce travail à :

A mes parents qui m'ont appris mes premiers pas dans la vie.

A mes frères Ibrahim , Amin , Aisha , Abde Elkadar , Maissan.

A toute ma famille, chacun en son nom et sa proximité avec moi.

À ma chère épouse et à mon soutien dans la vie après Dieu.

*À ma fille bien-aimée, Séline Lujain Saadia, que j'ai hâte de
recevoir ces jours-ci, si Dieu le veut.*

A la ville de Saida, qui m'a reçu avec tous ses habitants.

*A tous mes amis : Taher , Fawzi , Ibrahim , Yahya , Masoud ,
Abde ElHak , Abde ElKarim et les autres, tous en son nom.*

Aux enfants : Afnan, Islam, Sundus, Rassim, Abde allah, Ashraf.

*A tous mes élèves et travailleurs du lycée "des frères Derbal "à
Naama.*

A tous ceux qui m'ont connu de près ou de loin.

Aissaoui fouad

Table des Matières

Remerciement	<i>I</i>
Dédicace	<i>II</i>
Table de matières	<i>III</i>
Listes des abréviations	<i>VIII</i>
Liste des tableaux	<i>IX</i>
Liste des figures	<i>X</i>
Introduction Générale	<i>2</i>
<i>Chapitre 01 : Généralités sur Les Alliages de Heusler</i>	
I-1- Alliages Heusler	<i>4</i>
I-1-1- Alliages Half-Heusler (<i>demi -Heusler</i>)	<i>4</i>
I-1-2- Alliages Full-Heusler	<i>4</i>
I-1-3- Heusler quaternaire	<i>5</i>
I-1-4- Heusler inverse	<i>5</i>
I-2- Structure Cristalline	<i>5</i>
I-2-1-Structure cristalline des alliages Half-Heusler	<i>5</i>
I-2-1-1-Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler	<i>6</i>
I-2-1-1-a- Structure de type C1 (CaF ₂)	<i>6</i>
I-2-1-1-b- Structure de type L2 ₁	<i>7</i>
I-2-1-1-c- Structure de type B2 (CsCl)	<i>7</i>
I-2-1-1-d- Structure de type NaTl (B32a)	<i>8</i>
I-2-1-1-e- Structure de type A2 (W)	<i>8</i>
I-3- Application des alliages Heusler	<i>8</i>
I-4- Magnétisme	<i>9</i>
I-4-1- <i>Origine du Magnétisme</i>	<i>9</i>
I-4-2- Différentes formes de magnétisme	<i>10</i>
I-4-2-1- Diamagnétisme	<i>10</i>
I-4-2-2- Paramagnétisme	<i>11</i>
I-4-2-3- Ferromagnétisme	<i>11</i>
I-4-2-4- L'antiferromagnétisme	<i>12</i>

I-4-2-5- Ferrimagnétisme	13
I-4-3- Magnéto-résistance	13
I-4-3-1- <i>La magnéto-résistance géante (GMR)</i>	13
I-4-3-2- La magnéto-résistance à jonction tunnel (TMR)	14
I-5- La spintronique	15
I-6- Les demi-métaux	16
I-6-1 Définition d'un demi-métal selon de Groote (1983)	16
I-6-2- Quelques exemples de demi-métaux	17
I-6-3- <i>Classification des demi-métaux selon Coey (2002)</i>	18
I-6-4- <i>L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin</i>	20
Références	22
<i>Chapitre 02 : Formalisme et méthodes De calcul</i>	
II-1- Approches ab-initio	25
II-1-1- <i>Equation de Schrödinger</i>	25
II-1-2- <i>Approximation de Born-Oppenheimer</i>	26
II-1-3- Approximation de Hartree (des électrons libres)	27
II-1-4- Approximation de Hartree- Fock	28
II-1-5- Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	29
II-1-5-1- <i>Théorème de Hohenberg-Kohn</i>	30
II-1-5-2- <i>Les équations de Kohn-Sham</i>	31
II-1-5-3- <i>La fonctionnelle d'échange-corrélation</i>	33
II-1-5-3-1- <i>Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation</i>	33
II-1-5-3-1-a- <i>Approximation de la densité locale (LDA)</i>	33
II-1-5-3-1-b- <i>Introduction du spin (LSDA) :</i>	35

II-1-5-3-1-c- <i>La méthode du gradient généralisé (GGA)</i>	35
II-1-5-4- Résolution des équations de Kohn – Sham	35
Références	38
<i>Chapitre 03 : Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)</i>	
III-1- La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	41
III-2- La méthode des ondes planes augmentées (APW)	41
III-2-1- <i>La méthode APW</i>	41
III-2-2- <i>Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)</i>	43
III-3- <i>Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)</i>	44
III-3-1- Développement en orbitales locales	44
III-3-1-1- La méthode LAPW+LO	45
III-3-1-2- La méthode APW+lo	45
III-3-2- <i>Le concept de la méthode FP-LAPW</i>	46
III-4- Le code de calcul Wien2k	46
III-4-1- Description générale du Code Wien2K	46
III-4-2- Algorithme du WIEN2K	47
III-4-3- StructureducodeWien2k	48
Références	49
<i>Chapitre 04 : Résultats & Interprétations</i>	
IV-1- Les détails de calcul	52
IV-2- Propriétés structurales	52
IV-3- Propriétés électroniques	56
IV-3-1- Structures de bandes	56
IV-3-2- Densité d'états électroniques (DOS) :	58

IV-3-3- L'origine du gap d'énergie :	60
IV-4- Propriétés magnétiques :	60
IV-5- Effet de distorsion :	62
Références	64
Conclusion Générale	66
Résumé	67

Liste des abréviations

Abréviations fréquemment utilisées :

FP_LAPW	Full Potential Linearized Augmented Plane Waves
LAPW	Linearized Augmented Plane Waves
APW	Augmented Plane Waves
APW+lo	Augmented Plane Waves + local Orbitals
DFT	Density Functional Theory
DMF	Demi Métal Ferromagnétique
DOS	Density Of States
DRAM	Dynamic Random Access Memory
EF	Fermi level
Eg	Gap Energic
FM	Ferromagnetic
NM	Non magnetic
FP-L/APW+lo	Full Potential / Linearized Augmented Plane Waves + local orbitals
GGA	Generalized Gradient Approximation
GGA-PBE	Generalized Gradient Approximation, Perdew-Burke-Ernzerhof
GMR	Giant Magneto Résistance
TMR	Tunnel Magneto Resistance
HF	Hartree-Fock
AHF	Approximation de Hartree_Fock
HK	Hohenberg–Kohn
HMF	Half-Metal Ferromagnetic
FHK	La fonctionnelle de Hohenberg–Kohn
KS	Kohn–Sham
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin polarized Density Approximation
MRAM	Magnetic Random Acces Memory
SCF	Self-Consistent Field
XC	Exchange-Correlation potentiel
SRAM	Spin Random Acces Memory
GP	Configuration parallèle
GAP	Configuration antiparallèle
IUPAC	L’Union internationale de chimie pleuré et appliquée
LCAO	Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d’orbitales atomique
OPW	Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées
KKR	La méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker
LMTO	Orbitales « Muffin_Tin » Linéarisées
MT	Muffin_Tin
AFM	Antiferromagnétique
EXC	La fonctionnelle d’échange corrélation

Liste des tableaux

Chapiter I : <i>Généralités sur Les Alliages de Heusler</i>	
Tableau (I.1)	Différentes structures des composés Heusler
Tableau (I.2)	Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi Heusler $C1b$
Tableau (I.3)	Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler
Tableau (I.4)	Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie
Chapitre IV : <i>Résultats & Interprétations</i>	
Tableau (IV-1)	Occupation des sites inéquivalents au sein de la structure du type $C1b$ pour les phases α , β et γ .
Tableau (IV-2)	Les valeurs des paramètres de maille a (Å) pour les deux états FM et NM, le volume $V_0(a.u.^3)$, l'énergie $E_0(Ry)$, le module de compression B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie de cohésion E_{coh} (eV) dans les trois phases.
Tableau (IV-3)	Les valeurs calculées des gaps G_{maj} et G_{HM} en (eV).
Tableau (IV-4)	Les valeurs calculées des moments magnétiques total, partiels et interstitiel du composé MnZrAs.
Tableau (IV-5)	Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Mn, Zr et As calculés, en unité μ_B , pour le composé MnZrAs dans la phase β en fonction du paramètre de maille.

Liste de Figures

Chapiter I : *Généralités sur Les Alliages de Heusler*

Figure (I.1)	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler
Figure (I.2)	Les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique (alliages Heusler)
Figure (I.3)	Structure cristalline des alliages Half-Heusler
Figure (I.4)	Structure demi-Heusler : le désordre de type C1
Figure (I.5)	Structure demi-Heusler : le désordre de type L2 ₁
Figure (I.6)	Structure demi-Heusler : le désordre de type B2
Figure (I.7)	Structure demi-Heusler : le désordre de type NaTl
Figure (I.8)	Structure demi-Heusler : le désordre de type A2
Figure (I.9)	La variation de l'aimantation M sous l'effet du champ magnétique H (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique χ (b) pour une substance diamagnétique
Figure (I.10)	<i>Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$</i>
Figure (I.11)	<i>Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T1 < TC < T2 < T3$) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée</i>
Figure (I.12)	<i>L'antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontané</i>
Figure (I.13)	<i>Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontané</i>
Figure (I.14)	Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre
Figure (I.15)	Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique
Figure (I.16)	Schémas des b quantique électron tunneling à travers une barrière de l'oxyde, (b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant
Figure (I.17)	Concept d'applications des dispositifs spintronique

Figure (I.18)	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique (C)
Figure (I.19)	Densité d'états d'un demi-métal de type I ou II
Figure (I.20)	Densité d'états d'un demi-métal de type IIIA
Figure (I.21)	Densité d'états d'un demi-métal de type IVA
Figure (I.22)	Deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA
Figure (I.23)	Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « <i>classique</i> » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %
Chapiter II : Formalisme et méthodes De calcul	
Figure (II. 2)	mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer
Figure (II. 2)	Interdépendance des équations de Kohn et Sham.
Figure (II. 3)	Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la Fonctionnelle de la densité
Chapiter III : <i>Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)</i>	
Figure (III-1)	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»
Figure (III-2)	L'organigramme des programmes du code Wien2k
Chapiter IV : <i>Résultats et Interprétation</i>	
Figure (IV-1)	La structure des alliages Half-Heusler XYZ
Figure (IV-2-a)	Energie totale de la phase α en fonction du volume pour l'état non magnétique (NM).
Figure (IV-2-b)	Energie totale de la phase α en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM).
Figure (IV-3)	Energie totale de la phase β en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).
Figure (IV-4)	Energie totale de la phase γ en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).
Figure (IV-5)	Energies totales calculées dans les trois phases (α, β et γ) en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM).
Figure (IV-6)	Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage MnZrAs pour des spins majoritaires et minoritaires dans la phase β .
Figure (IV-7)	Densités d'états totales (états /eV) en fonction de l'énergie (eV) du composé MnZrAs.
Figure (IV-8)	Densité partielle des états d de l'atome Mn à l'équilibre.
Figure (IV-9)	Densité partielle des états d de l'atome Zr à l'équilibre.

Figure (IV-10)	Densités partielles des états s et p de l'atome As à l'équilibre.
Figure (IV-11)	Représentation schématique des hybridations possibles entre les orbitales d des métaux de transition Mn et Zr du composé Heusler MnZrAs.
Figure (IV-12)	Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Mn, Zr et As en fonction du paramètre de maille de l'alliage MnZrAs dans la phase β .

Introduction générale

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

Et puisque l'homme cherche toujours de travailler avec moins d'effort, c'est la nature humaine ; il a développé des logiciels de simulation qui deviennent plus en plus très utilisables dans les études des matériaux, car la simulation est souvent moins chère que l'expérimentation et comporte beaucoup moins de risque lorsque les chercheurs font leurs études, les résultats peuvent être obtenus beaucoup plus rapide. La simulation aussi permet d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que les propriétés structurales, électroniques et même dynamiques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié.

Les méthodes *ab-initio* ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes propriétés. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham.

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux alliages Heusler qui sont une base de nombreuses technologies. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance, et depuis la prédiction de la demi-métallicité de l'alliage NiMnSb par De Groot et *al.* En 1983, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux. Plusieurs alliages Heusler ont été ensuite prédits par des calculs *ab-initio* tels que les alliages qui contiennent le manganèse (Mn) et qui sont des candidats prometteurs pour les applications de spintronique.

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : investigation théorique des propriétés structurales, électriques et magnétiques de l'alliage Half-Heusler MnZrAs qui contient un métal de transition $3d$ « Mn » et un métal de transition $4d$ « Zr ». Ce travail que nous présentons est composé de quatre chapitres organisés comme suit :

- Dans le premier chapitre, on présente quelques rappels sur les alliages Heusler et l'intérêt des demi-métaux.
- Le chapitre II concerne le fondement théorique ; il présente les méthodes qui reposent sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Le chapitre III présente la méthode FP-LAPW incorporée dans le code Wien2K.
- Dans le quatrième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de notre composé.

Chapitre I

Généralités sur Les Alliages de Heusler

I-1- Alliages Heusler :

Les composés de Heusler sont la combinaison de trois atomes ou plus, et ils sont divisés en 4 groupes comme le montre *la figure (I.1)* ci-dessous :

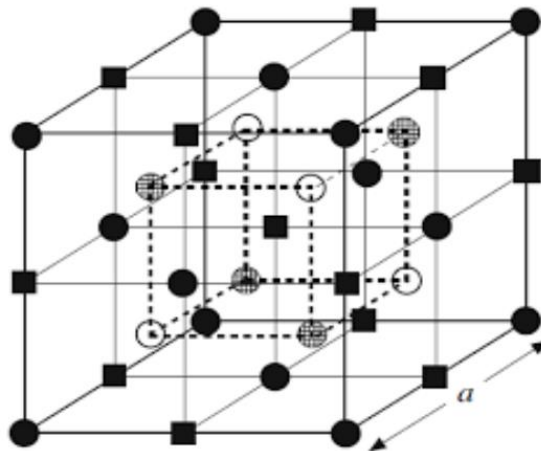


Figure (I.1) : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1].

Alliages Heusler	●	○	■	⊗
Half-Heusler ($C1_b$) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler ($L2_1$) : X_2YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire : $(XX')YZ$	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X_2YZ	X	X	Y	Z

Tableau (I.1) : différentes structures des composés Heusler [1]

I-1-1- Alliages Half-Heuslers (*demi-Heuslers*) :

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages demi Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties différentes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [2].

D'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique on peut procéder à la trie des éléments selon leur électronégativité, finalement les trois permutations sont possibles à trouver. En début de la formule, on trouve l'élément le plus électropositif, provenant d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terres rares. Alors qu'en fin de formule se trouve l'élément le plus électronégatif, celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seconde moitié de la classification périodique. Les composés LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn sont des exemples [3].[4].

I-1-2- Alliages Full-Heuslers :

Les alliages Heusler complets sont connus par une formule générale de type X_2YZ , dont X et Y sont des métaux de transition où les éléments X sont les atomes les plus électropositifs se trouvant en deux fois au début de la formule et les atomes Z qui appartiennent au groupe (III), (IV) ou (V) du tableau de Mendeleïev sont les éléments les plus électronégatif placés à la fin de la formule. Comme le montre (*la figure I.1*) Notons qu'il existe des cas où les atomes les plus électropositifs sont mis au début comme par exemple les composés LiCu₂Sb et YPd₂Sb [5].

Composés Heusler X_2YZ

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Sc	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure (I.2) : Les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique (alliages Heusler) [6].

I-1-3- Heusler quaternaire :

Une autre famille de Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb [7] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'.

I-1-4- Heusler inverse :

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [8].

I-2- Structure Cristalline :

Les alliages Heusler peuvent être classés en deux classes selon leurs structure cristalline et la structure de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Plusieurs propriétés de ces alliages dépendent de l'ordre atomique et les quantités de désordre dans la répartition des atomes sur les sites du réseau qui provoquent des changements considérables dans leurs structures électroniques, et aussi dans leurs propriétés magnétiques en particulier celles du transport [9].

I-2-1-Structure cristalline des alliages Half-Heusler :

Les alliages Half-Heusler avec une stœchiométrie (1 : 1 : 1) et une formule générale XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique C1b qui appartient au groupe d'espace (F-43m N° 216) [10].

En général, la structure des demi-Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), elle est décrite selon le prototype MgAgAs, où les atomes X et Y forment une maille de type NaCl et les éléments Y et Z construisent un sous-réseau de type ZnS [11]. Mais réellement, ce prototype ne s'accorde pas avec la majorité des alliages demi-Heusler [12] qui s'arrange selon le composé MgCuSb [11], [13], où les éléments Y et Z forment un sous-réseau covalent de type ZnS, alors que les éléments X les plus

Électropositifs et Y les plus électronégatifs forment une maille de type NaCl. La structure des demi-Heusler est représentée dans (la figure I.3) [14].

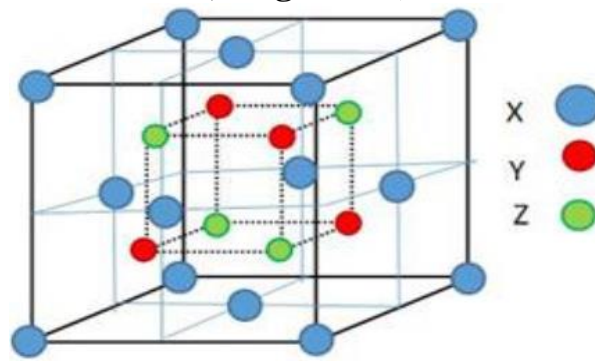


Figure (I.3) : Structure cristalline des alliages Half-Heusler[14].

Selon les positions occupées : **4a** (0, 0, 0), **4b** (1/2, 1/2, 1/2), et **4c** (1/4, 1/4, 1/4), plusieurs possibilités d'association des trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure ($C1_b$) comme le montre (le tableau I.1) [15], ou, l'ordre atomique le plus observé et celui des deux types I et II.

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

Tableau (I.2) : Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi Heusler $C1_b$ [15].

I-2-1-1-Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler :

La structure cristalline décrite précédemment de ces alliages est un arrangement atomique, ou, la moindre modification dans l'empilement peut conduire à une nouvelle structure électronique avec de nouvelles propriétés. Plusieurs types de structure atomique désordonnée pour les Half-Heusler ont été observés, ces structures sont résumées dans (le tableau I.3) [16].

Occupation des sites	Formule générale	Type de Structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
4a ;4b ;4c	XYZ	LiAlSi	$C1_b$	cF16	F-43m (N°. 216)
4a =4b ;4c	XZ_2	CaF ₂	C1	cF12	Fm-3m (N°. 225)
4a ;4b ;4c=4d	X_2YZ	Cu ₂ MnAl	$L2_1$	cF16	Fm-3m (N°. 225)
4a =4b ;4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
4a =4c;4b =4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a =4b =4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Tableau (I.3) : Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler [16].

I-2-1-1-a- Structure de type C1 (CaF₂) :

Quand les atomes X et Z prennent la position **4a** et la position **4b** d'une manière aléatoire, on obtiendra alors une structure de type C1 (CaF₂) selon le groupe d'espace Fm3m (N° 225). Dans (la figure I.4) [17], on représente la structure C1.

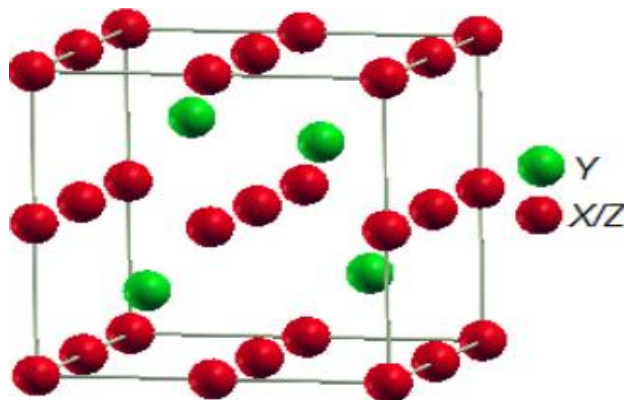


Figure (I.4) : Structure demi-Heusler : le désordre de type C1 [17].

I-2-1-1-b- Structure de type $L2_1$:

La structure de type Cu_2MnAl fait partie du groupe d'espace Fm-3m ($N^\circ 225$). Cette structure est un mélange des positions 4c et 4d vacants toujours en même temps comme le montre (la figure I.5) [17].

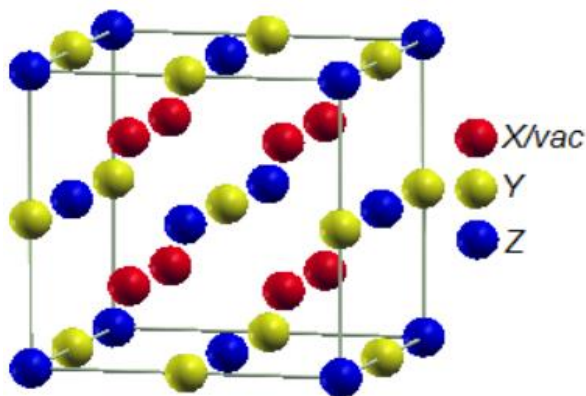


Figure (I.5) : Structure demi-Heusler : le désordre de type $L2_1$ [17].

I-2-1-1-c- Structure de type B2 (CsCl) :

Lorsque les atomes dans les positions 4a et 4b remplacent leurs sites (désordre Y-Z) et occupent finalement leurs sites de façon absolument aléatoire, l'alliage se transforme en structure B2 avec un groupe d'espace Pm-3m ($N^\circ 221$). La structure B2 est illustrée sur (la figure I.6) [17].

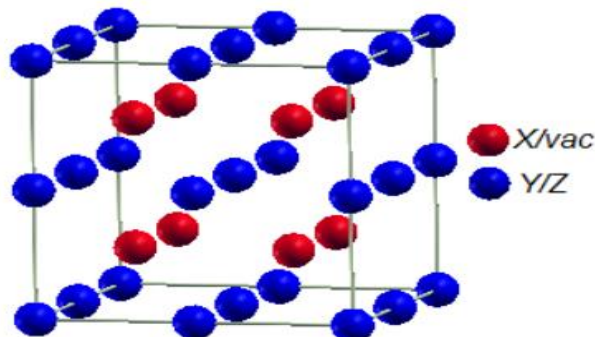


Figure (I.6) : Structure demi-Heusler : le désordre de type B2 [20].

I-2-1-1-d- Structure de type NaTl (B32a) :

Sur (la figure I.7) [17], on représente la structure NaTl. Ce type de structure appartient au groupe spatial (Fd-3m N° 227) qui se présente généralement dans le cas d'un désordre entre la position 4a et la position 4c d'une part, et 4b et 4d d'autre part.

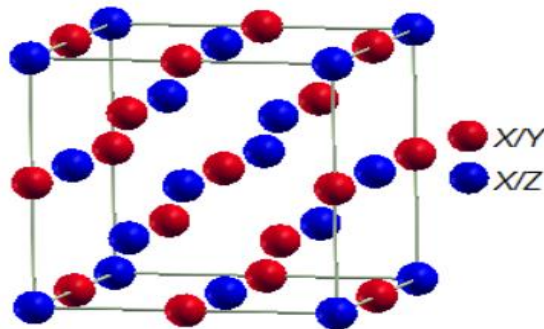


Figure (I.7) : Structure demi-Heusler : le désordre de type NaTl [17].

I-2-1-1-e- Structure de type A2 (W) :

(La figure I.8) [17] montre la structure A2. Dans cette structure tous les atomes occupent les positions de 4a, 4b, 4c et 4d d'une façon totalement aléatoire ce qui mène à un désordre de type tungstène selon le groupe d'espace Im-3m (N° 229).

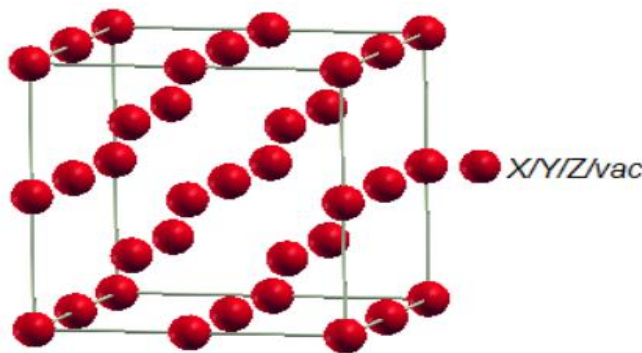


Figure (I.8) : Structure demi-Heusler : le désordre de type A2 [17].

I-3- Application des alliages Heusler :

Depuis leurs découvertes en 1903, les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie. Parmi ces propriétés qui ont contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages, on note le caractère semimétallique [18] et la température de Curie élevée [19]. Ils présentent un ferromagnétisme semi-métallique (Half Metallic Ferromagnetism) et un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spinpolarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [20]. Aussi, leurs bandes interdites peuvent être réglées entre 0 et 4 eV par la différence d'électronégativité des constituants, quand au magnétisme il peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique. Les problèmes actuels tels que la crise énergétique ou la pollution de l'environnement, accentuent l'activité de recherche

Dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité [21]. Parmi les domaines d'utilisation des alliages Heusler autre que la spintronique on cite, l'optoélectronique [22], la supraconductivité [23], la mémoire à forme magnétique [24].

I-4- Magnétisme :

I-4-1-Origine du Magnétisme :

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

$$\left(+\frac{1}{2} \text{ et } -\frac{1}{2}\right)$$

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

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

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

Les atomes qui auront une couche électronique interne incomplète (couche 3d dans le cas des métaux de transition et la couche 4f pour les matériaux qui en la possède) ont un moment magnétique permanent, car la couche électronique externe (électron de valence) est complétée par les électrons de valence des atomes voisins. Le Fer, le cobalt et le nickel ce sont des éléments qui possèdent une couche électronique interne incomplète et constituent des matériaux magnétiques importants [25].

L'application d'un champ magnétique externe \vec{H} sur un matériau fait l'interagir avec les champs magnétiques électroniques, produisant dans ce matériau un champ d'induction magnétique \vec{B} et d'intensité proportionnelle à \vec{H} [26],[27] :

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

Où μ est une constante de proportionnalité appelée la perméabilité magnétique du matériau considéré.

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

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

Où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide.

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

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

Où χ_r : est la susceptibilité magnétique relative du matériau considéré.

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

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

D'où la relation :

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

On définit la perméabilité magnétique relative :

$$\vec{\mu}_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (\text{I-6})$$

Donc :

$$\vec{\mu}_r = 1 + \chi_r \quad (\text{I-7})$$

Si :

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

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

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

I-4-2- Différentes formes de magnétisme :

Il y a plusieurs formes de magnétisme qui rendent compte notamment des conséquences statistiques des comportements individuels des systèmes atomiques à savoir, la contribution des moments magnétiques et le remplissage des sous-couches atomiques.

I-4-2-1- Diamagnétisme :

Le diamagnétisme se manifeste dans les substances ne comportant que des atomes non magnétiques. Il est dû à un mouvement orbital des électrons, provoqué par un champ magnétique appliqué. Les matériaux diamagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité relative négative, de très faible amplitude de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} [28].

Leurs aimantation induite par le champ est très faible et opposée à ce dernier. Ils sont légèrement repoussés par un champ magnétique extérieur et leurs propriétés magnétiques ne sont pas conservées lorsque ce champ est supprimé [29]. Les matériaux magnétiques sont des solides ayant tous leurs électrons appariés et, par conséquent, pas de moment magnétique permanent par atome. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure le cuivre, l'argent et l'or sont des exemples de matériau diamagnétiques. Les gaz rares, certains métaux, la plupart des métalloïdes et un grand nombre de composés organiques sont aussi diamagnétiques.

Un très fort diamagnétisme existe dans les substances supraconductrices avec une susceptibilité égale à -1.

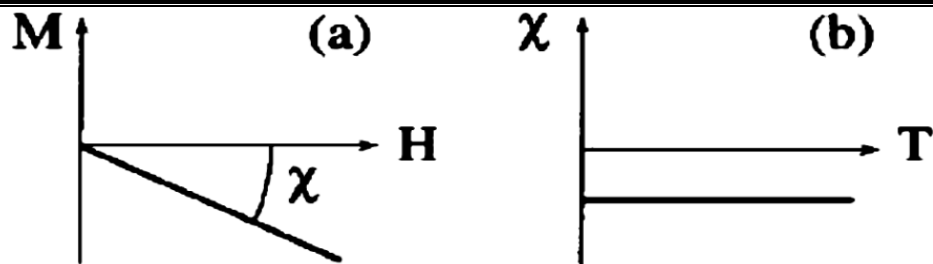


Figure (I.9) : La variation de l'aimantation M sous l'effet du champ magnétique H (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique χ (b) pour une substance diamagnétique [30].

I-4-2-2- Paramagnétisme :

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. Le paramagnétisme provient de moments magnétiques permanents porté par tous ou une partie des atomes du matériau. Ces moments n'interagissent pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe qu'elle direction. A température ambiante, l'agitation thermique entraine un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Sous l'effet d'une excitation magnétique extérieur, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques acquièrent une aimantation dirigée dans le même sens que le champ d'excitation. Leur aimantation cesse dès que l'excitation magnétique s'annule. Ce type de matériau possède une susceptibilité relative positive mais celle-ci sera en générale assez faible avec des valeurs typiques comprises entre 10^{-6} et 10^{-4} . Le paramagnétisme est habituellement sensible à la température. La susceptibilité relative suit la loi de Curie, c'est-à-dire qu'elle varie en raison inverse de la température absolue. Le paramagnétisme domine le diamagnétisme dans les substances contenant des moments magnétiques permanents. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques. Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsque leur température dépasse le point Curie propre sont aussi paramagnétiques.

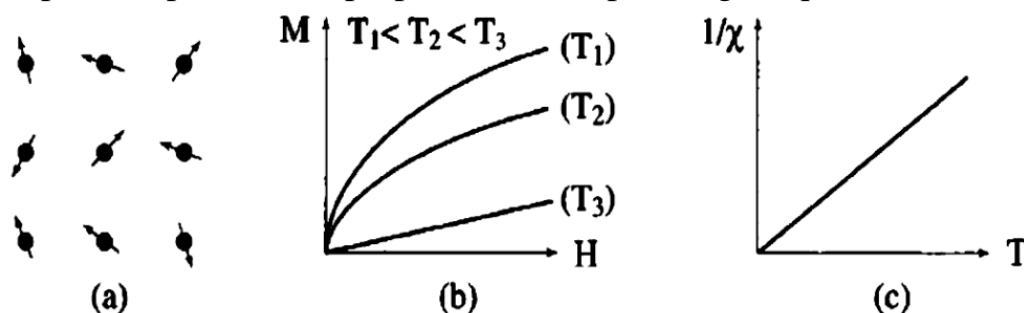


Figure (I.10) : Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$ [30].

I-4-2-3-Ferromagnétisme:

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement (la même direction) les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange (couplage ferromagnétique). Le fer, le cobalt, le nickel et un certain nombre de leurs alliages sont ferromagnétiques. Quelques terres rares, et certains alliages de manganèse avec l'aluminium Et le cuivre le sont aussi.

Leurs aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie ferromagnétique. Les matériaux ferromagnétiques possèdent quelques électrons non appariés et leurs atomes ont un moment magnétique net. Ils possèdent aussi une susceptibilité grande et positive et une aimantation spontanée même en absence du champ magnétique extérieur. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes appelées domaines magnétiques. Leurs fortes propriétés magnétiques sont dues à la présence de ces domaines. Dans ces domaines, de grands nombres de moment d'atomes sont alignés parallèlement de sorte que la force magnétique dans ces domaines est élevée. Lorsqu'un matériau ferromagnétique n'est pas aimanté, les domaines sont presque aléatoirement organisés et le champ magnétique net est globalement nul. Lorsqu'une force d'aimantation est appliquée, les domaines deviennent alignés pour produire un champ magnétique puissant. Il est intéressant de noter que certains alliages dont les éléments ne sont pas eux-mêmes ferromagnétiques peuvent devenir ferromagnétiques (exemple les alliages Cu-Mn, CuMn-Sn, Cu-Mn-Al dits alliages d'Heusler) [31].

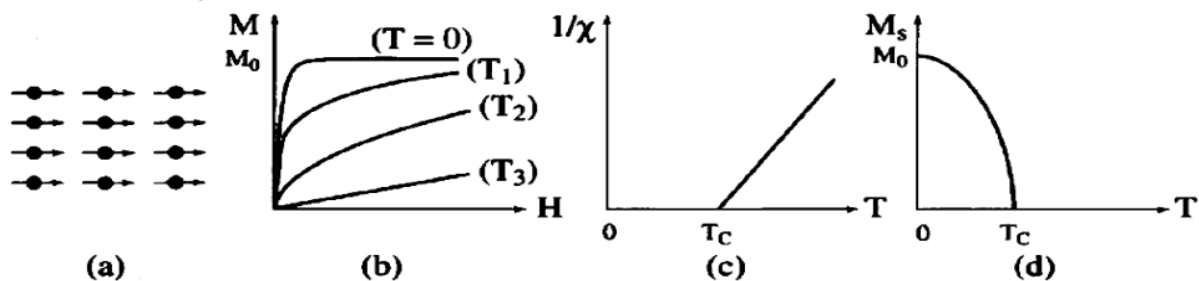


Figure (I.11) : Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T_1 < T_C < T_2 < T_3$) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [30].

I-4-2-4-L'antiferromagnétisme:

Les matériaux antiferromagnétiques sont caractérisés par le fait que les moments magnétiques sont donnés antiparallèlement dans deux sous-réseaux cristallins, dont les aimantations se compensent, l'aimantation macroscopique résultante étant nulle [31]. Lorsque la température augmente, l'alignement des moments est perturbé par l'agitation thermique et la susceptibilité magnétique χ_m croît jusqu'à une θ_N appelé température de Néel totalement nulle. Au-dessus de la température Néel, ces matériaux se comporte comme des paramagnétiques. Les matériaux avec la température Néel basse (70...293)K sont utilisés pour la réalisation des circuits magnétiques avec réluctance élevée [29]. Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.

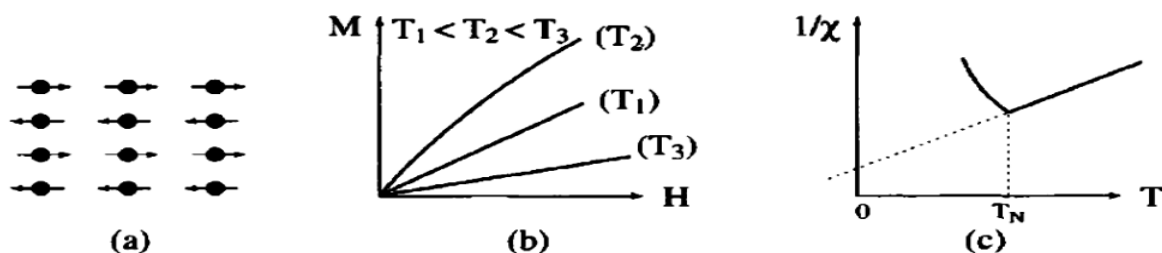


Figure (I.12) : L'antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [30].

I-4-2-5- Ferrimagnétisme:

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes connus sous le nom de ferrites. Dans leur structure on peut distinguer deux sous-réseaux cristallins A et B, possédant les moments magnétiques M_a et M_b antiparallèles mais n'ont pas la même valeur, provoquant une aimantation spontanée qui diminue par l'accroissement de la température [29]. Elles sont organisées comme les antiferromagnétiques, mais les aimantations des deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement : il existe une aimantation résiduelle forte au-dessous de la température de Néel. En comparaison avec la température de Curie, dans toutes les températures au-dessous de cette dernière, on a un comportement du ferromagnétique, mais toutes celles au-dessus, les moments magnétiques sont redistribués aléatoirement, ce qui réduit l'aimantation, ici nous trouvons un comportement paramagnétique. Ces matériaux présentent une polarisation spontanée, même que le champ extérieur appliqué inexistant, ce dernier varie en fonction de la température spécifique. Qui s'appelle la température de Curie.

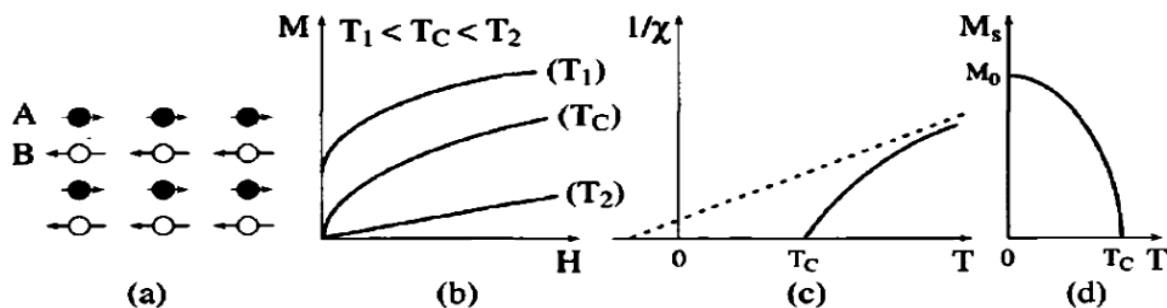


Figure (I.13) : Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [30].

I-4-3- Magnétorésistance :

I-4-3-1- La magnétorésistance géante (GMR) :

✓ Principes fondamentaux :

En 1988, Baibich et al ont trouvé une importante diminution de la résistance dans une structure [Fe (3 nm) /Cr (0,9 nm)] sous l'application d'un champ magnétique. Un changement de 50 % a été découvert à l'aide $(R_{max} - R_{min}) / R_{max}$ à 4.2 K, comme illustré à (la figure I.15) [32]. Depuis lors, les structures en multicouches pour la **GMR** ont été largement étudiées [33].

En raison de l'amélioration des techniques d'épitaxie ou de préparation, la structure du **GMR** a été simplifiée à une couche mince en sandwich composée d'une couche ferromagnétique (FM) / non magnétique (NM)/FM. L'effet **GMR** dépend de la diffusion dépendante du spin, comme décrit l'équation ci-dessous. La résistance présente un minimum (R_{min}) lorsque les aimantations dans les couches ferromagnétiques voisines sont alignées parallèlement, alors qu'il présente un maximum (R_{max}) avec un alignement antiparallèle. Un rapport **GMR** est donc défini comme :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{min}} \quad (I - 8)$$

Dans le cas d'une structure à trois couches simples, typiquement un rapport **GMR** à la température ambiante est d'environ 10%. En 1997, il a été signalé qu'une couche nano-oxyde inséré entre la couche ferromagnétique et une couche antiferromagnétique augmente le rapport **GMR** en raison de la réflexion spéculaire [34].

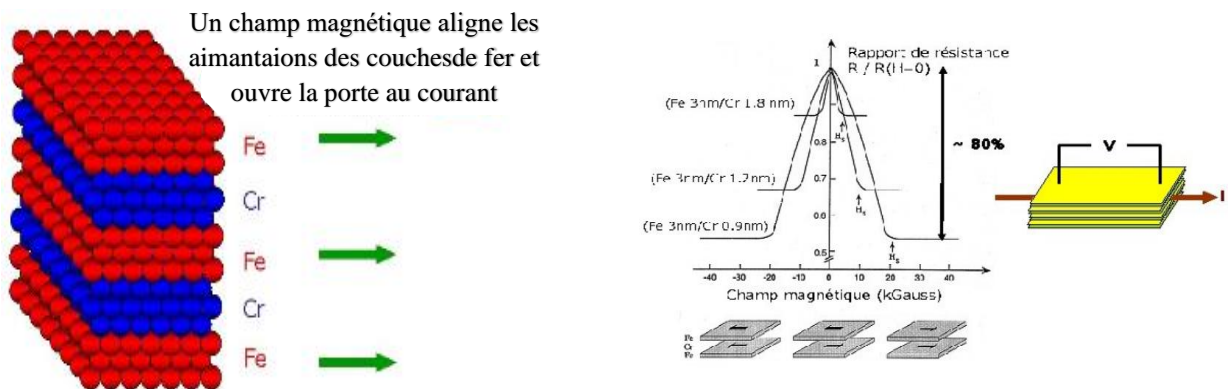


Figure (I-14) : Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.[34]

I-4-3-2-Lamagnétorésistance à jonction tunnel (TMR) :

Afin d'obtenir des densités d'intégration de plus en plus importantes avec les dispositifs à magnétorésistance géante, il faut à la fois diminuer les tailles en nano structurant ces dispositifs et augmenter leur résistance électrique. Or, cette dernière est limitée par la présence d'une couche métallique entre les deux couches ferromagnétiques. Ce problème peut être résolu en introduisant une couche non magnétique, isolante (ou semi-conductrice) entre les deux couches ferromagnétiques. Dans ce type d'empilement, la couche isolante ou semi-conductrice, très fine, est une barrière qui autorise le transport électronique par effet tunnel. On obtient alors une jonction tunnel magnétique, et la magnétorésistance observée est appelée magnétorésistance tunnel (TMR). Celle-ci consiste en une variation de la résistance électrique de la jonction sous l'effet d'un changement de l'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques (la Figure I-16). La magnétorésistance tunnel a été décrite pour la première fois par Jullière en 1975 [35]. Mais ce n'est qu'après l'obtention d'une magnétorésistance tunnel élevée à température ambiante [36] que la communauté scientifique s'est focalisée sur l'effet tunnel polarisé en spin.

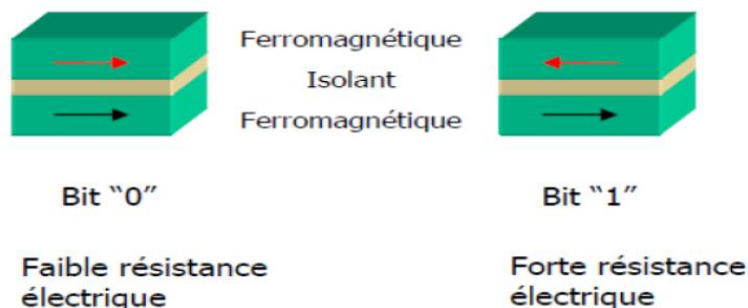


Figure (I-15) : Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.[36]

Une jonction tunnel magnétique est composée de deux couches ferromagnétiques séparées par un isolant ou un semi-conducteur. Les deux couches ferromagnétiques peuvent avoir

Leurs aimantations soit parallèles, la résistance entre ces deux couches est alors faible, soit antiparallèles et la résistance est alors élevée.

Origine:

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

$$\frac{R^{AP} - R^P}{R^P} = \frac{2P_{MF_1}P_{MF_2}}{1 - P_{MF_1}P_{MF_2}} \quad (I - 9)$$

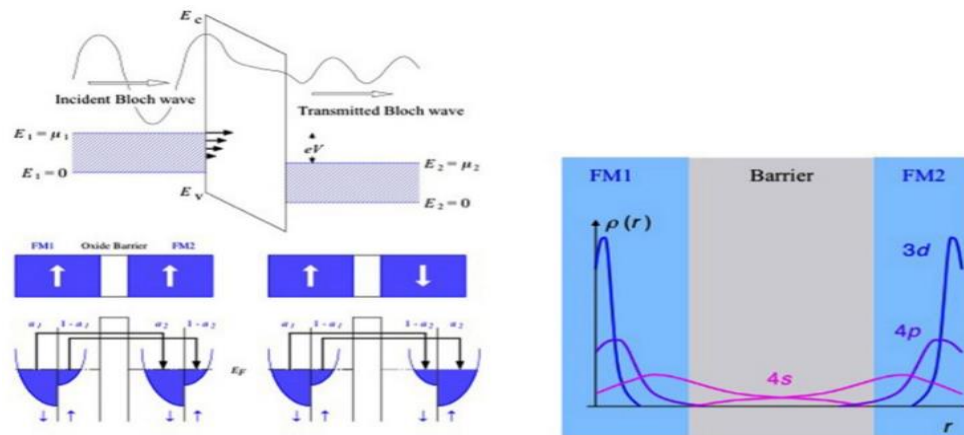


Figure (I-16) : Schémas des b quantique électron tunneling à travers une barrière de l'oxyde, (b) le mécanisme de polarisation du spin tunneling et (c) le chevauchement des fonctions d'onde pour l'électron correspondant [36] .

Où P_{MF_1} et P_{MF_2} sont les polarisations de spin des couches FM_1 et FM_2 , respectivement, qui sont définies comme :

I-5- La spintronique :

La découverte du phénomène de **GMR** et **TMR** était la base de la révolution du domaine de la spintronique, cette nouvelle discipline de l'électronique est consacré à exploiter de nouvelles propriété de l'électron, son spin, et non pas seulement sa charge électrique qui représentent trois différentes branches de la technologie d'information et de communication (TIC), qui permet de traiter les données avec le transport des électrons, stoker l'information en assemblant les spins et transférer les données à l'aide des connections d'optique [37],[38]. la nouvelle technologie dans le domaine de la technologie d'information et de communication nécessitent des grandes capacité du stockage de l'information et temps du traitement des données très court ce qui permet d'atteindre des limites par la combinaison des mémoires à base de matériaux ferromagnétiques et l'électronique des semi-conducteurs appelé la magnéto-électronique, autrement dit, le transport des électrons a spin polarise [39]. Les spins des électrons peuvent être reliées à l'optique en introduisant la hélicite du photon qui permet un transfert très rapide des données. La futur technologie d'information et communication exige un taux de transfert des données très élevé à travers les fibres optiques. Ce transfert des données est fait à l'aide des diodes laser, ces dernières se dépendent essentiellement de l'efficacité de cet isolant optique. Cet isolant est constitue d'un semi-conducteur magnétique dilue **DMS** qui est le premiers **DMS** utilise dans les effets magnéto-optique [40].

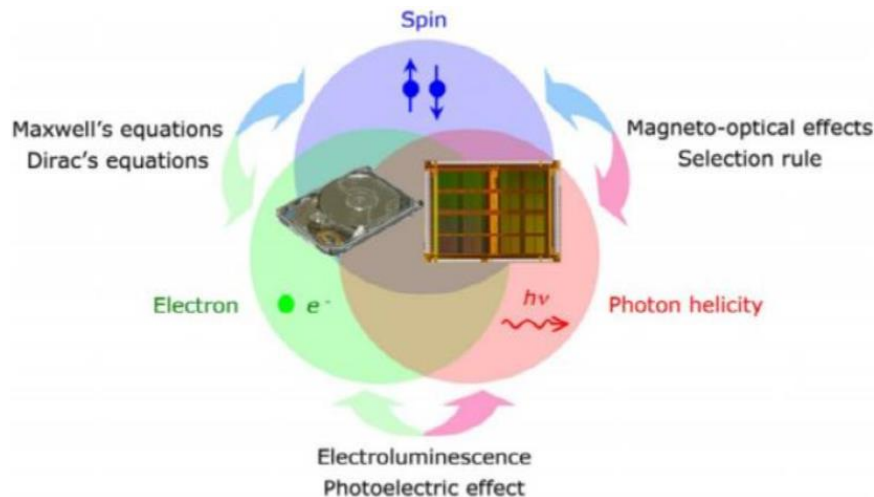


Figure (I.17) : Concept d'applications des dispositifs spintronique [41].

Aujourd'hui, la spintronique est largement utilisée dans notre vie quotidienne, elle cherche à développer de nouveaux matériaux qui permettent de répondre aux exigences de la technologie et introduire à la réalisation de nouveaux dispositifs avec de nouvelles caractéristiques. Parmi ces matériaux qui ont des propriétés magnétiques tel que le transport électronique, les alliages Heusler qui font la base de la spintronique [42] dont la grande partie de ces alliages peut être magnétiques et présente une structure électronique très différente selon le spin ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante. Parmi ces alliages semi-métalliques, on note le Co_2MnGe qui est un bon candidat dans les applications de la spintronique en raison de leur température de Curie et moment magnétique très élevés [43].

I-6- Les demi-métaux :

I-6-1 Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983) :

La première apparition du terme « *demi-métal* » date du début des années 1980 [44]. Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« *up* » ou « *down* ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « *up* » soit des électrons de spin « *down* » *Figure (I-18)*. Nous verrons dans la partie **I-6-3** que cette définition ainsi que le schéma **C** de *la Figure (I-18)* sont incomplets car ils ne correspondent qu'à un type particulier de demi-métal. Les autres types de demi-métaux seront présentés plus loin. Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le **Co** ou le **Ni**. En effet, les bandes **3d** du **Co** ou **Ni** sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes **4s**, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « *up* » ou « *down* » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes **3d** et **4s** pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande **4s**. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est semi-métallique. Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

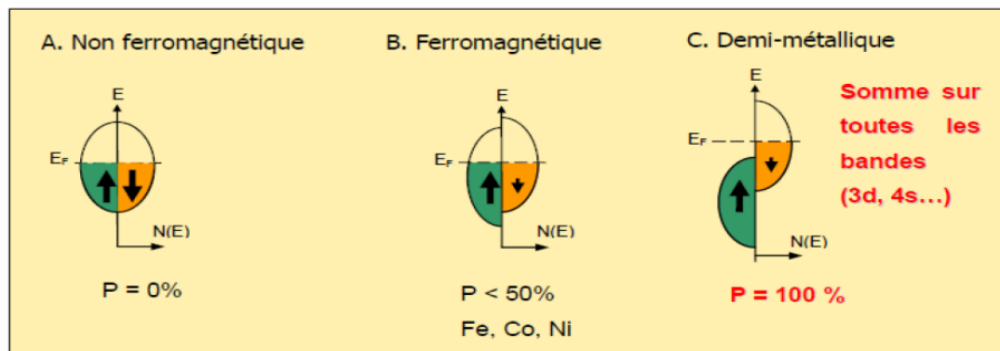


Figure (I-18) : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique (C) [44].

On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction. Nous verrons dans *la partie I-6-3* qu'il existe d'autres types de demi-métaux que celui-ci.

I-6-2-Quelques exemples de demi-métaux :

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

Tableau (I-4) : Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie [45].

La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée. Certains demi-métaux (**type I et II, cf. I-6-3**) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

On peut remarquer tout d'abord que les matériaux du (**Tableau I-4**) ne paraissent pas avoir grand-chose en commun au niveau de leur structure cristallographique, alors qu'ils sont tous demi-métallique. Nous verrons plus loin que les mécanismes à l'origine de leur demi métallicité sont multiples.

De plus, les demi-métaux dont on a pu mesurer une polarisation proche de 100 % sont peu nombreux. Cela est dû, d'une part à des difficultés expérimentales de synthèse des matériaux, et d'autre part à des difficultés de mesure de la polarisation. Beaucoup de demi métaux (**type I et II, cf. la partie suivante**) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. Cela se comprend assez facilement en regardant le schéma précédent. En effet, $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ est entier. Or, dans l'exemple de (**la Figure I-18**), n_{\uparrow} est entier car tous les états sont occupés, donc n_{\downarrow} est aussi entier. L'aimantation, qui se calcule par la formule $M_s = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \mu_B$, est donc bien égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Enfin, on remarque que certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications. En effet, la perte de l'ordre ferromagnétique s'accompagne d'une décroissance de la polarisation [45]. Certains demi-métaux, comme la magnétite, offrent des températures de Curie très élevées, mais posent des problèmes d'élaboration sous forme de couches minces, par exemple à cause de phases parasites.

I-6-3- Classification des demi-métaux selon Coey (2002) :

Nous présentons ici la classification des demi-métaux proposée par Coey et Venkatesan [46]. Ils distinguent cinq types de demi-métaux, et pour chaque type, une *famille A* correspondant à une conduction par les électrons « *up* » et une *famille B* correspondant à une conduction par les électrons « *down* ».

✓ **Type I :** Dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux **4s** avec les états **2p** de l'oxygène fait se déplacer les niveaux **4s** au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande **4s**. Le **type IA** n'a que des électrons « *up* » au niveau de Fermi, comme **CrO₂** et **NiMnSb**, et le **type IB**, des électrons « *down* », comme **Sr₂FeMoO₆**.

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

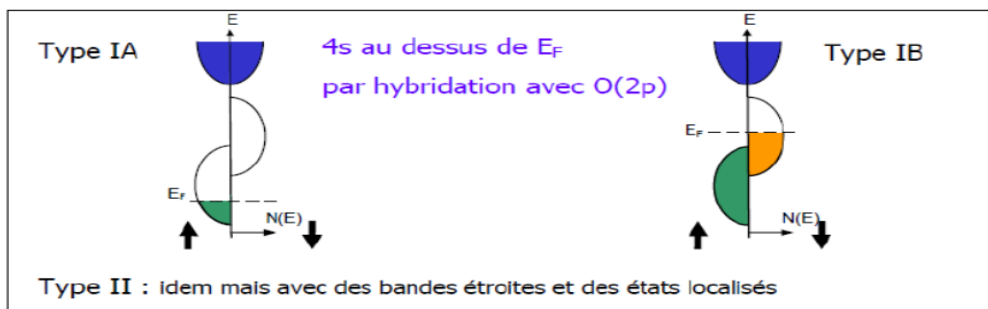


Figure (I-19) : Densité d'états d'un demi-métal de type I ou II [46].

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

✓ **Type III :** Les électrons « *up* » au niveau de Fermi sont localisés et les « *down* » délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière significative à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons « *up* » et « *down* ». **La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃** est de **type IIIA** car ce sont les électrons « *up* » qui contribuent à la conduction.

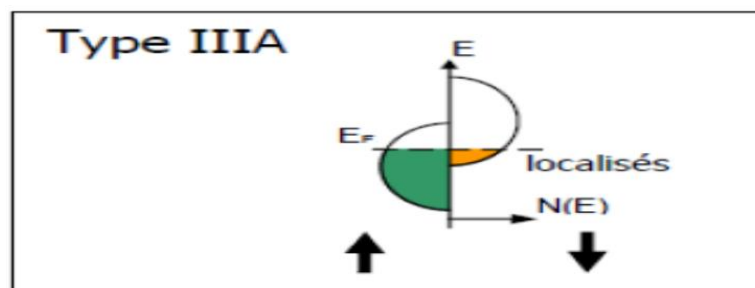


Figure (I-20) : Densité d'états d'un demi-métal de type IIIA [46].

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

✓ **Type IV** : Il concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « *down* » et les trous de spin « *up* ». $Tl_2Mn_2O_7$ est de **type IVB**, il s'agit pour l'instant du seul semi-métal ferromagnétique connu. Un semi-métal, comme le bismuth ou le graphite, est généralement non magnétique et possède un nombre faible et égal d'électrons et de trous du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

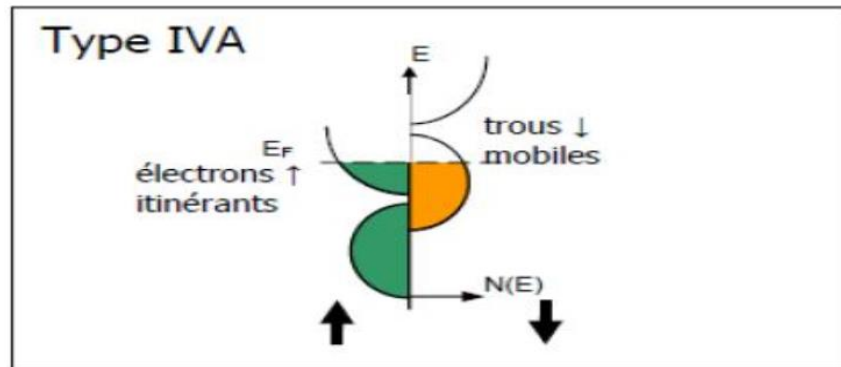


Figure (I-21) : Densité d'états d'un demi-métal de type IVA [46].

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

✓ **Type V** : Il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme (**GaMn**) As, pour lequel les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui crée par exemple des trous de spin « *down* ». **EuO** et **GaN : Mn** sont de **type VA** et **SnO₂ : Fe** de type **VB**. Un semi-conducteur magnétique peut être un demi-métal si l'une de ces trois conditions est réunie : les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.

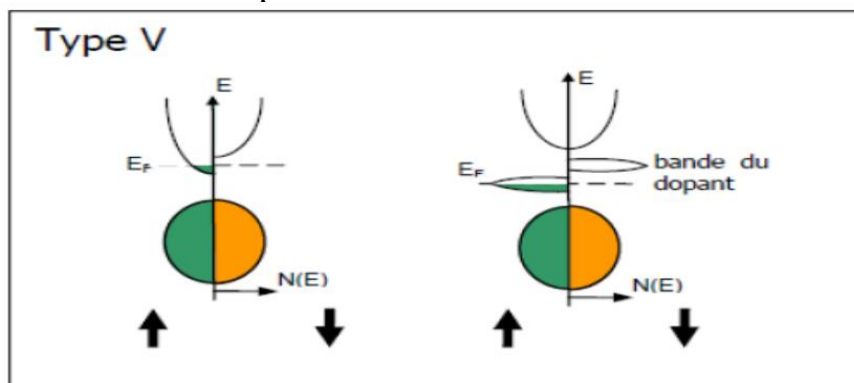


Figure (I-22) : Deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA [46].

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

En conclusion, il faut retenir qu'un demi-métal peut très bien avoir des états au niveau de Fermi pour les deux directions de spin, mais que dans ce cas les électrons d'une des deux directions de spin doivent être localisés. Un demi-métal n'a donc pas forcément une densité d'états demi-métallique comme celle donnée dans (la Figure I-18) C, c'est-à-dire caractérisée par un gap au niveau de Fermi pour l'une des directions de spin. Un demi-métal n'a pas non plus forcément une conduction de type métallique, elle peut être aussi de type semi-conducteur, ou non métallique (hopping).

I-6-4- L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin :

Dans ce paragraphe, nous allons montrer quel est l'intérêt des demi - métaux pour l'électronique de spin. Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demi-métallique) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demi-métalliques. Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « *up* » et de spin « *down* » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin [47]. La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la Figure (I-12) : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle Figure (I-23 A), les densités d'états de spin « *up* » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal

est faible. Les densités d'états de spin « *down* » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible. Dans la configuration antiparallèle Figure (I-23 B), les électrons de spin « *up* » ou « *down* » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

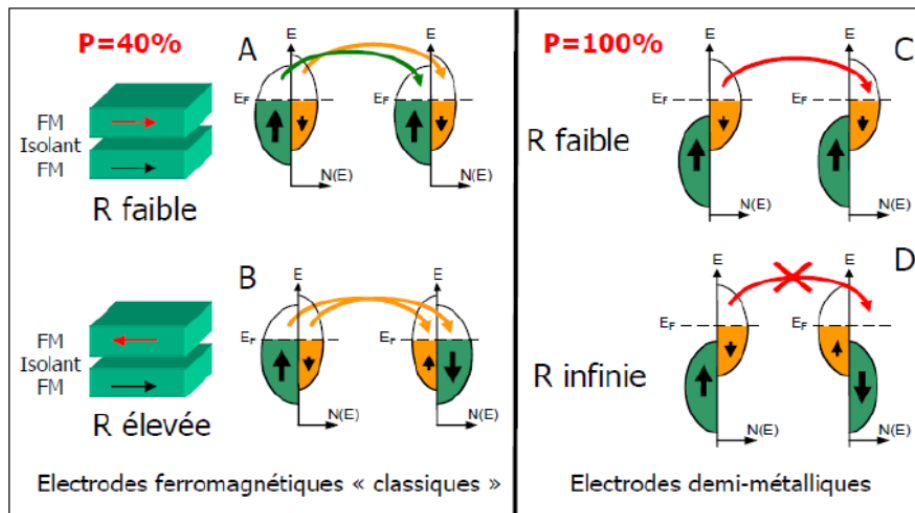


Figure (I-23) : Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 % [47].

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

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métalliques, et en configuration parallèle (**Figure I-23 C**), il existe un canal de spin permettant le passage des électrons. La résistance est donc faible. Par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (**Figure I-23 D**), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée. La résistance est alors infinie en théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en théorie à une magnétorésistance tunnel infinie.

Le modèle de Jullière montre que l'amplitude de la magnétorésistance tunnel est liée à la polarisation en spin des électrodes. Or les éléments magnétiques utilisés jusqu'à présent, comme le **Ni,Co,Fe** et **CoFe** présentent des polarisations qui ne dépassent pas les 50 %. Une solution pour avoir une polarisation plus importante et par conséquent une magnétorésistance élevée est d'utiliser des matériaux magnétiques à caractère demi métallique, pour lesquels le niveau de Fermi passe au cœur d'une bande d'énergie dans l'une des directions de spin et passe par un gap d'énergie dans l'autre direction. Il n'y a alors qu'une seule population de spin au niveau de Fermi, donnant ainsi une polarisation de 100 %. Des alliages Heusler ont également été intégrés dans des jonctions tunnel magnétiques. On peut citer **Co₂MnSi** qui a été intégré dans une jonction **Co₂MnSi / Al - O / Co₇₅Fe₂₅**. Une magnétorésistance de 159 % à 2 K est obtenue, et la polarisation en spin de **Co₂MnSi** est évaluée à 89 % à 2 K [32]. La magnétorésistance à température ambiante est de 70 %.

Références

- [1] : A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, GIBBS2. Comput. Phys. Commun. 182 (2011) 1708.
- [2] : H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [3] : H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976) 1540.
- [4] : P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 (2006) 560.
- [5] : A. Schuhl et D. Lacour, C. R. Physique 6, 945 (2005)
- [6] : P.A.M.Dirac, Proc. Roy. Soc London 123, 714 (1929)
- [7] : D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901(2009).
- [8] : Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69
- [9] : Y.Miura , K.Nagao and M.Shirai , Phys.Rev, B 69, pp. 144413(1–7) (2004).
- [10] : H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [11] : H. Nowotny and W. Sibert, J.Z. Metallkunde, 33, pp. 391–394 (1941).
- [12] : P.Villars and L.D.Calvert, "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases ", American Society of Metals, vol 1-3, pp. 1–3258 (1991).
- [13] : J.Nusset M.Jansen, Z.Anorg.Allg.Chem, 628, pp. 1152–1157 (2002).
- [14] : M. W. MOHAMEDI, « Étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermiques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge) », Université de SIDI BEL ABBES, Thèse (2018).
- [15] : S. BENAYED, « Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP », Université de Mostaganem, Master (2017).
- [16] : G. E. Bacon, J. S. Plant, J Phys F. Met. Phys., 1, 524 (1971).
- [17] : A. BAHNES, « Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes », Université d'Oran, Thèse (2018).
- [18] : X.L.Wang, X.S.Dou, and C.Zhang. NPG Asia Mater., 2(1) 31(2010).
- [19] : S.Wurmehl, G.H.Fecher, H.C.Kandpal, V.Ksenofontov, C.Felser, H.J.Lin, Appl Phys Lett 88, 032503 (2006).
- [20] : C.Felser, B.Heitkamp, F.Kronast, D.Schmitz, S.Cramm, H.A.D'urr, H.J.Elmers, G.H.Fecher, S.Wurmehl, T.Block, D.Valdaitsev, S.A.Nepijko, A.Gloskovskii, G.Jakob, G.Schonhense, and W.Eberhardt. J. Phys.: Condens. Matter, 15: 7019 - 7027 (2003).
- [21] : F.Casper, T.Graf, S.Chadov, B.Balke and C.Felser, Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications, Semiconductor Science and Technology, 27(6) (2012).
- [22] : D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn. Phys. Rev. B, 81(7), 075208 (2010).

- [23] : J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser. Solid State Comm., 145:475–478 (2008).
- [24] : C. F. G. Blum, S. Ouardi, G. H. Fecher, et al. Appl. Phys. Lett., 98:252501 (2011).
- [25] : Albert Fert, Angew. Chem. Int. Ed. (2008), 47, 5956 – 5967.
- [26] : M. Dupeux, “Science des matériaux - Aide Mémoire”, (2004), ISBN : 2-10-005458-9.
- [27] : Kurz Wilfried, “Introduction à la science des matériaux”, (1999), ISBN : 2-88074-402-4.
- [28] : <http://www.garmanage.com> .
- [29] : Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle .Hamri Bouabdallah. Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heuslerTi₂VZ (Z=Ge,Sn,Pb)
- [30] : Mlle BENAYED Souhila. Sujet :Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP. Soutenu le : 25/05/2017
- [31] : Projet de Fin d'Études Pour obtenir le diplôme de Master en Physique .Melle BENAYED Souhila. Soutenu le : 25/05/2017
- [32] : M N Baibich, J M Broto, AFert, F N Van Dau, F Petroff, P Etienne, G Creuzet, A Friederich and J Chazelas. Phys. Rev. Lett. 61 2472 (1988).
- [33] : U Hartmann (ed). Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin: Springer) (2000).
- [34] : A Yamaguchi, T Ono, S Nasu, K Miyake, K Mibu and T Shinjo. Phys. Rev. Lett. 92 077205 (2004).
- [35] : Perez, Carles, Fleckinger, “Electromagnétisme: fondements et applications”, Fourth Edition, (2002), ISBN : 2-10-005574-7.
- [36] : Yuriko Aoki, Yuuichi Orimoto, Akira Imamura, “Quantum Chemical Approach for Organic Ferromagnetic Material Design”, First Edition, (2017)
- [37]: M. Ziese et M. J. Thornton (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer)
- [38]: G A Prinz 1998 Science 282 1660.
- [39]: H Munekata, H Ohno, S von Molnar, A Segmoller, L L u Chang and L Esaki Phys. Rev. Lett. 63, 1849 (1989).
- [40]: J Q Xiao, J S Jiang and C L Chien 1992 Phys. Rev. Lett. 68 3749.
- [41]: Atsufumi Hirohata et Koki Takanashi³, Future perspectives for spintronic devices, Journal of Physics D Applied Physics, 47(19):193001 (2014).
- [42]: G.E. Moore, Proceedings of the IEEE 86 (1998).
- [43]: G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, and G. Schonhense. J. Appl. Phys., 99: 08J106
- [44] : K. Hoselitz, “Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys”, First Edition, (1952).
- [45] : Binash, G., P. Grünberg, et al. (1989). Phys. Rev. B 39: 4828.
- [46] : R J Jr Soulen et al. Science 282 85 (1998).
- [47] : Tisuan, C.-V. (2000). "Thèse de doctorat. Magnétisme et transport polarisé en spin dans des jonctions tunnel magnétiques. Utilisation du transport tunnel comme sonde micro magnétique." Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université Louis Pasteur.

Chapitre II

Formalisme et méthodes

De calcul

II-1- Approches ab-initio :**II-1-1- Equation de Schrödinger :**

En 1926, le physicien Autrichien **Erwin Schrödinger** [1] a proposé une équation qui fait la base de la mécanique quantique appelée l'équation Schrödinger. Cette équation sert à décrire toutes les propriétés des matériaux à l'échelle macroscopique et comprendre la façon dans laquelle les particules (les noyaux et les électrons) constituant leurs systèmes s'organisent et réagissent entre eux. Elle est donnée par :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (II - 1)$$

Au repos, l'équation de **Schrödinger** est indépendante du temps :

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (II - 2)$$

Avec :

E: Energie totale du système.

ψ : Fonction d'onde (Fonction propre).

\hat{H} : L'opérateur Hamiltonien donné par la relation suivante [2] :

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (II - 3)$$

Où :

T_n : Énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (II - 4)$$

T_e : Énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (II - 5)$$

V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (II - 6)$$

V_{e-n} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux _ électrons :

$$V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} - \frac{e^2 Z_e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (II - 7)$$

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons :

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (II - 8)$$

L'Hamiltonien du système donné par la relation devient :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i + \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} - \frac{e^2 Z_e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (II - 9)$$

Où :

Δ_i : représente l'opérateur gradient de la particule i .

m_e : la masse de l'électron.

M_n : la masse du noyau.

e : la charge de l'électron.

ϵ_0 : est la constante de permittivité du vide.

$Z_\alpha Z_\beta$: sont les nombres atomiques des noyaux (α) et (β) respectivement.

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$: La distance entre les deux noyaux (α) et (β).

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: la distance entre les deux électrons.

$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$: La distance entre le noyau (α) et l'électron (i).

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante : (II - 10)

$$\left(\sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i + \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} - \frac{e^2 Z_e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) \psi = E \psi$$

La solution de l'équation de **Schrödinger** conduit à la résolution d'un problème à N corps. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système. Citation de **Schrödinger** : " si nous pouvons résoudre cette équation, nous savons tout sur le système ". Il n'est cependant possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes [3] que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'Hamiltonien. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de **Born-Oppenheimer**.

II-1-2- Approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, **Max Born** et **Robert Oppenheimer** [4] ont décrit une approximation qui consiste à négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons ce qui rend leur déplacement plus rapide que celui des noyaux atomiques. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux (T_n) sera négligée et l'énergie potentielle noyaux-noyaux (V_{n-n}) devient une constante, elle est choisie comme la nouvelle origine des énergies. Alor, l'Hamiltonien électronique remplace l'Hamiltonien total, et s'exprime comme suit [5] :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (II - 11)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (II - 12)$$

- E_{Tot} : est l'énergie totale du système est donc donnée par :

$$E_{Tot} = E_e + E_{noy} \quad (II - 13)$$

Une exploitation particulière de ce fait est développée sous forme d'un algorithme connu sous le nom d'optimisation de géométrie que nous avons établi sur la figure (II-1)

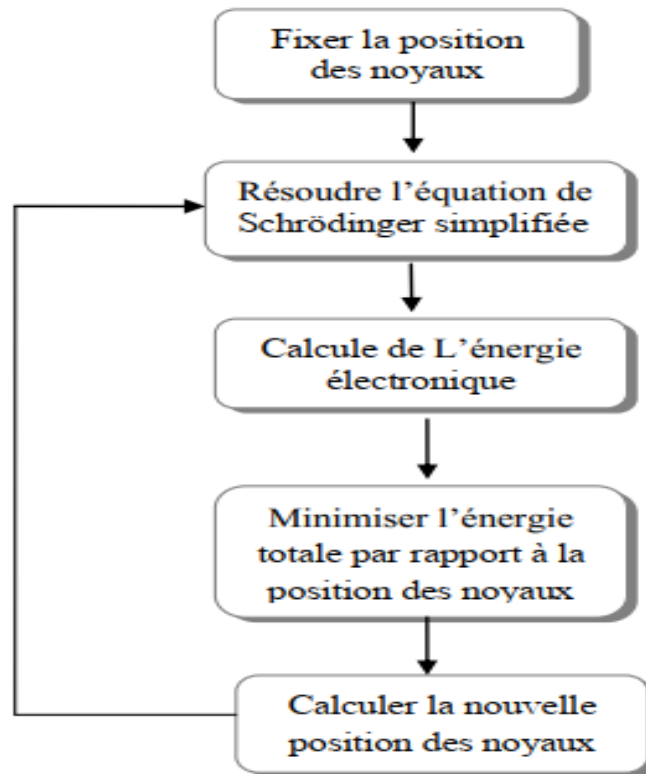


Figure (II. 1) : mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer[5].

Malgré cette simplification de l'équation (1-II), sa résolution exacte reste toujours très difficile. Donc il est nécessaire d'introduire d'autres approximations.

II-1-3- Approximation de Hartree (des électrons libres) :

Cette approximation est due à *Douglas Hartree* en 1928 [6],[7], qui consiste à supposer que chaque électron du système *poly-électronique* peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est ainsi décomposée en un produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [8] :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(\vec{r}_1) + \psi_2(\vec{r}_2) + \dots + \psi_N(\vec{r}_N) \quad (II - 14)$$

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun d'eux se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux. L'équation de *Schrödinger* relative à une particule, appelée équation de *Hartree* [9], s'écrit sous la forme :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (II - 15)$$

Où :

$$H_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (II - 16)$$

$V_{ext}(\vec{r})$ Représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, $V_i(\vec{r})$ est **le potentiel de Hartree** pour le $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [10]. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons ρ_j associée à chaque électron. Cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron :

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (II - 17)$$

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans l'équation (16 – II) est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 0}}^{Ne} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (II - 18)$$

Somme étendue aux N_e états mono-électroniques occupés.

En substituant les équations (II – 16), (II – 17) et (II – 18) dans (II – 15), s'obtient l'équation de **Hartree** pour un système mono-électronique :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r})\right) \psi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 1}}^{Ne} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i \quad (II - 19)$$

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$, donné par la relation (II – 17), qui en détermine les fonctions d'onde mono électronique $\psi_i(\vec{r})$ est exprimé en termes de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II – 18). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent [11].

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

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 0}}^{Ne} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (II - 20)$$

II-1-4- Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, **Fock** [12] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (II – 14) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de Pauli, car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. La fonction d'onde électronique de l'anti-symétrisation s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (II - 21)$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de *Hartree* de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i . *Hartree* et *Fock* [13] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée « *déterminant de Slater* » [14].

$$\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\sigma_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{Ne}\sigma_{Ne}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{Ne}(\vec{r}_1\sigma_1) & \dots & \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}\sigma_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (II - 22)$$

Où σ représente le spin.

La fonction ψ donnée par l'équation (II - 22) conduit aux équations de Hartree_Fock pour un système à une particule [15].

(II - 23)

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \sum_{j \neq 1}^{Ne} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) \sum_{j \neq 1}^{Ne} \delta_{\sigma_i} \delta_{\sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}') = E_i \psi_i$$

Ces équations de *Hartree-Fock* sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de *Hartree-Fock* (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon *Wigner* [16].

II-1-5- Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

La DFT consiste à décrire le système en fonction de sa densité électronique est non des fonctions d'onde [17], [18], elle été issue de la physique du solide, où s'éte donné pour but de déterminer les propriétés à l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique. Cette théorie a été vue en 1927 par les travaux de *Lewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* [19], [20]. Pendant lequel, *Thomas* et *Fermi* ont considéré le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité. Où ils ont écarté les interactions et négligé les effets d'échange-corrélation qui apparaît entre les électrons. En 1930 *Dirac* [21] a corrigé ce défaut par l'introduit de l'approximation d'échange locale pour donner le modèle de *Thomas-Fermi Dirac*. Mais, ce dernier, n'était pas approuvable à cause de ses résultats médiocres. Un autre modèle été proposé par *Slater* en 1951 [22] appelée *Hartree-Fock-Slater*, pour réformer le modèle de Thomas-Fermi-Dirac, ce dernier modèle été basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local où il a été particulièrement utilisé en physique du solide. Cependant, c'est en 1964 que la DFT a réellement débuté par les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par *Hohenberg* et *Kohn* [23]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons [24]. Plus tard, grâce à l'approche de *Kohn-Sham* [25] les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* trouvent un cadre d'application.

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

On a :

$$\boxed{\rho(\mathbf{r}) \geq 0} \quad \text{Avec} \quad \boxed{\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0} \quad (\text{II} - 24)$$

Et :

$$\boxed{\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e} \quad (\text{II} - 25)$$

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

II-1-5-1- Théorème de Hohenberg-Kohn :

L'étude de *Hohenberg-Kohn* [26] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par *Thomas-Fermi*. L'approche de *Hohenberg* et *Kohn* s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

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

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

2- Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ^{fond} . Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$\boxed{E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}} \quad (\text{II} - 26)$$

Avec :

$$\boxed{F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho]} \quad (\text{II} - 27)$$

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

II-1-5-2- Les équations de Kohn-Sham :

L'idée de *Walter Kohn* et *Lu Sham* [27] en 1965 est de ramener le système de Ne électrons interagissant à un système fictif de Ne électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ à Ne électrons à un problème à Ne fonctions d'ondes mono électroniques $\Phi(\mathbf{r})$ appelées *états de Kohn Sham*.

On note $T_{ind}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de Ne électrons indépendants et $V_{ind}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de *Hartree* :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (II - 28)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (II - 29)$$

Et :

$$F_{HK}[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (II - 30)$$

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

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (II - 31)$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de *Kohn* et *Sham* est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (II-29) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')dr'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r)dr = 0 \quad (II - 32)$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(r)dr = 0 \quad (II - 33)$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II-32) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de *Kohn-Sham*

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (II - 34)$$

Avec : **le potentiel de Hartree** :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (II - 35)$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (II - 36)$$

Avec (II-32) et (II-34) vient la seconde équation de **Kohn-Sham** qui est le système des Ne équations de **Schrödinger mono électroniques** qui permet de trouver les Ne états **Kohn Sham** $\Phi_i(\mathbf{r})$:

$$\left[-\frac{\hbar^3}{2m_e} \nabla^3 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad ; i = 1 \dots \dots \dots N \quad (II - 37)$$

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{Ne} |\Phi_i(r)|^3 \quad (II - 38)$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental **figure (II-2)**. Tous les calculs de type **DFT** sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la **DFT**, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de **Kohn Sham** ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états **Kohn Sham** représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ψ e de Ne électrons du système.

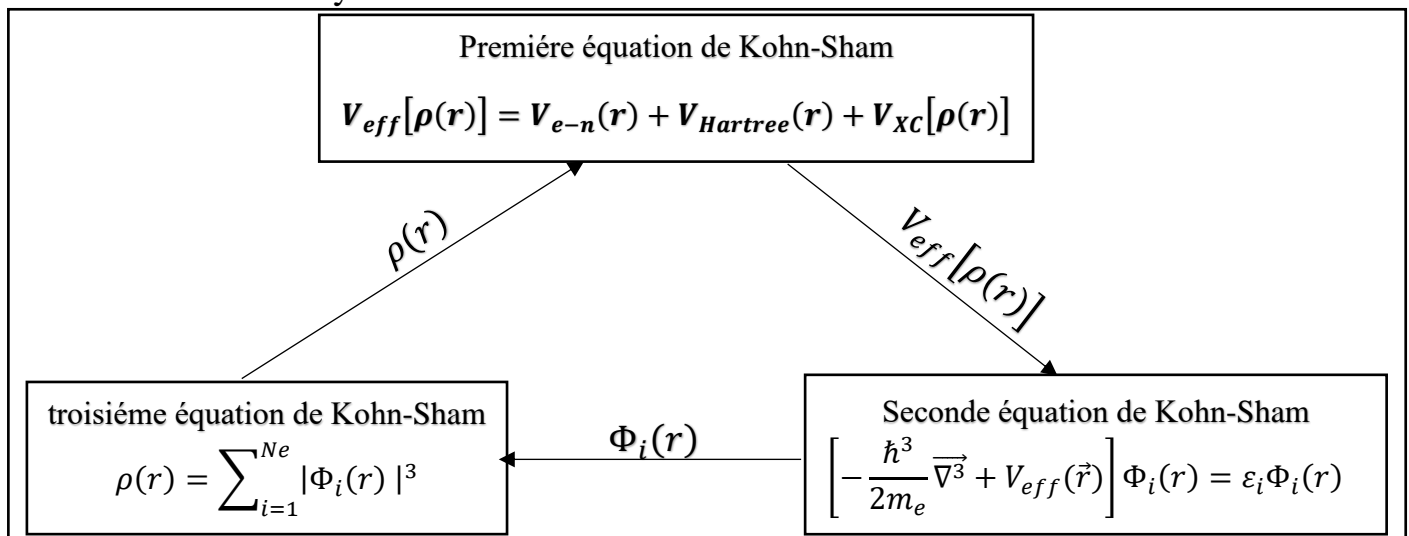


Figure (II.2) : Interdépendance des équations de Kohn et Sham.

II-1-5-3- La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de *Kohn* et *Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}(\rho)$. Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$.

Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de " *self interaction*", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

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

II-1-5-3-1- Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} ont été développées [28], parmi lesquelles on cite les suivantes :

II-1-5-3-1-a- Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou **LDA** transforme la **DFT**, théorie à **N** corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la **LDA**, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ s'écrit [29] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (II - 39)$$

Où ε_{XC} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ et Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (II-36) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}(\rho) + (\rho) \frac{\delta \varepsilon_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \quad (II - 40)$$

Les équations de **Kohn-Sham** s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}^{LDA}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (II - 41)$$

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

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho) \quad (II - 42)$$

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

$$\epsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (II - 43)$$

Des valeurs précises de $\epsilon_C(\rho)$ sont disponibles par des calculs *Monte-Carlo* quantique de *Ceperley* et *Alder* (1980) [30]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\epsilon_C(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à *Hedin* et *Lundqvist* (1971) [31].

En utilisant la **LDA** (II-39) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci.

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

Il va de soi que la validité de la **LDA** suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de *Zunger* et *Freeman* [32],[33], ainsi que ceux de *Moruzzi*. (1978) [34].

Enfin, notons qu'un précurseur de la **LDA** a été introduit par *Slater* en 1951 [35] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode *Hartree-Fock*. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^3}{2m_e} \nabla^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{X_\alpha}^{LDA}(r) \right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (II - 44)$$

Avec le potentiel local V_{X_α} :

$$V_{X_\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (II - 45)$$

Dans l'équation (II-45), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par *Schwartz* [36]. Il faut aussi noter que *Kohn* et *Sham* ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la **LDA**, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha = \frac{2}{3}$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{1/3} \int \rho(r)^{1/3} dr \quad (II - 46)$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II-45).

II-1-5-3-1-b- Introduction du spin (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ϵ_{XC} sont alors décrits par ces deux fonctions. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [37], [38].

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \epsilon_{XC}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (II - 47)$$

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

II-1-5-3-1-c- La méthode du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [39], [40] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de (\mathbf{r}) qu'à travers la densité $\rho(\mathbf{r})$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(\mathbf{r})$ que son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (II - 48)$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [41], [42]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [43].

II-1-5-4- Résolution des équations de Kohn – Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (II-37) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (II - 49)$$

Où :

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

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les C_{ij} calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II-3). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (II - 50)$$

Où :

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-38).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II - 51)$$

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

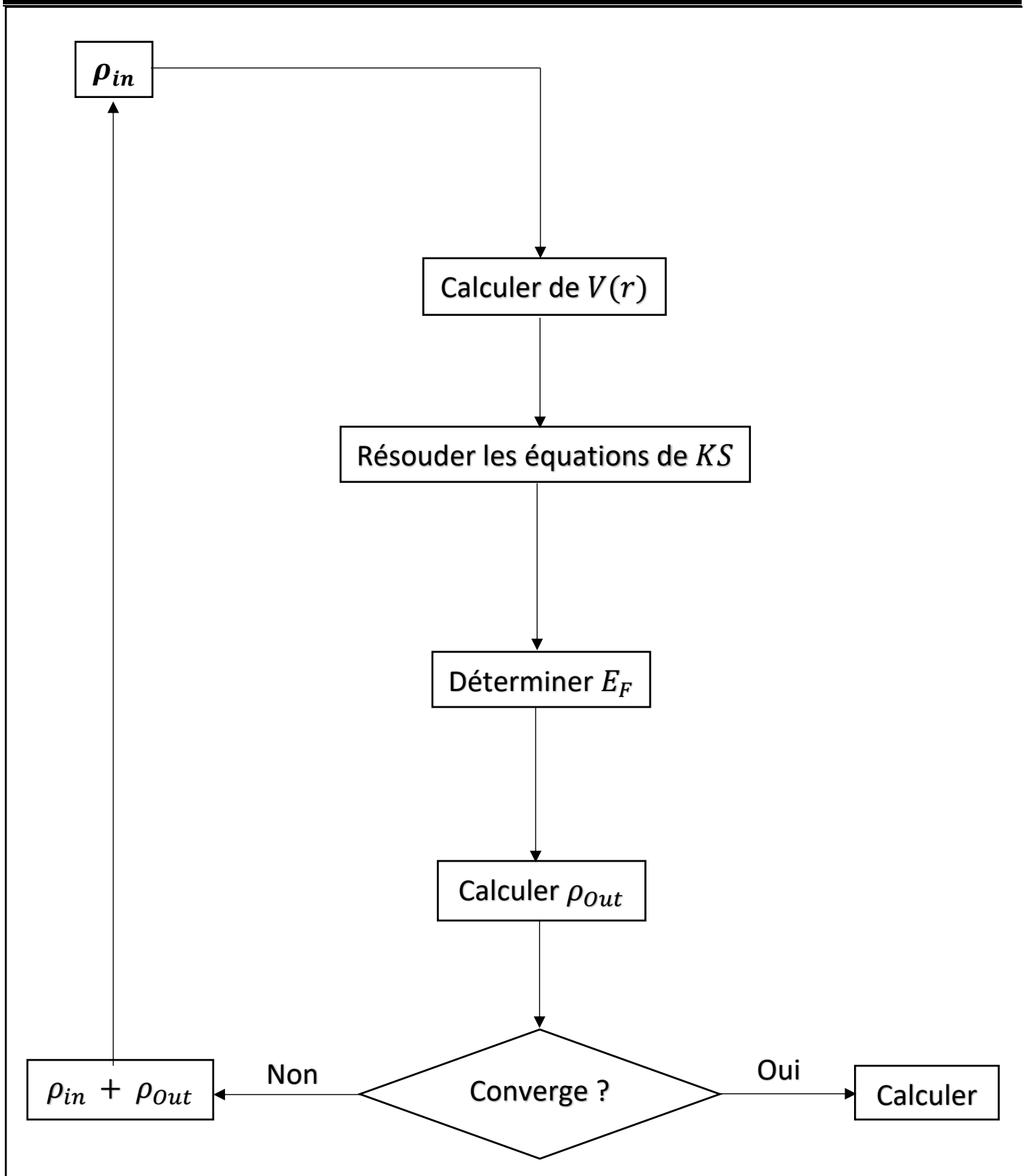


Figure (II-3) : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la Fonctionnelle de la densité.

Références

- [1] : E. Shrodinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves » , Ann. Phys.i (Leipzig) 82 : 265, (1927).
- [2] : E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 361 (1926)
- [3] : O. Burrau, Klg. Danske, Videnskab . Selskab. 7 (1927) 1.
- [4] : M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [5] : P. Kiréev, La physique des semi-conducteur Livre 2 édition, édition Mir Moscou (1975)
- [6] : Hans A. BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin, (1964).
- [7] : John C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1. McGraw Hill, (1960).
- [8] : M. Lannoo, J. Phys, 44,1355. (1983).
- [9] : D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [10] : J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, edition ellipse, Paris (1986).
- [11] : V.A. Fock, Z. Phys , 15,126 (1930).
- [12] : V. Fock, Z. Phys. 61,126 (1930); 62, 795 (1930).
- [13] : J. C Slater, Phys. Rev, 34,1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [14] : J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [15] : E.P. Wigner, Trans. Faraday. Soc. 34, 678 (1938).
- [16] : P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864 .
- [17] : F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork (1999).
- [18] : J. N. Harvey, 112 (2004)151.
- [19] : L. H. Thomas. Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc. 23 (1927) 542.
- [20] : E. Fermi. Rend.Accad.Naz.Lincei. 6 (1927) 602.
- [21] : P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26 (1930) 376
- [22] : J. C. Slater. Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- [23] : P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B 136 (1994) 864
- [24] : W. Koch and M. C. Holthausen, « A Chemist's Guide To Density Functional Theory ». 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
- [25] : W. Kohn and L.J. Sham. Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [26] : W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140.
- [27] : C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [28] : L.J.Sham, W.Kohn, *Phys. Rev.* 145, (1966) 561 .
- [29] : P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, (1927) 542.
- [30] : D. M. Ceperley and B.J.Alder, *Phys.Rev.Lett.* 45, (1980) 566.
- [31] : L.Heldin and B.I .Lundqvist . *J.Phys. C: Solid state Phys.* 4, (1971) 2064.
- [32] : A. Zunger and A. J. Freeman *Phys. Rev. B* 16, (1977) 2901.
- [33] : A.Zunger and A. J.Freeman, *Phys. Rev. B* 15, (1977) 4716.
- [34] : V. L .Moruzzi, J.F .Janak, and A.R .Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978).

- [35] : J .C .Slater, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [36] : K .Schwarz, *Phys. Rev.* B 5, (1972) 2466 .
- [37]: P.M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*1, (1967) 567.
- [38]: N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev.* B13, (1976) 5362.
- [39]: J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* 55, (1985) 1665.
- [40]: J. P. Perdew, *Physica B* 172, (1991) 1.
- [41]: J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys.Rev.* B 46, (1992) 6671.
- [42]: J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C.Fiolhais, *Phys.Rev.* B 48, (1993) 4978.4
- [43]:P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev.* B40, (1989) 1997.

Chapitre III

Méthode des Ondes

Planes Augmentées

Linéarisées (FP-LAPW)

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

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la **DFT**. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de *Schrödinger* est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la **DFT** sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels. Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (*Full potentiel*) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation *Muffin Tin* (*MT*) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal. Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (**FP-LAPW**). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement récente. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (**APW**).

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

La méthode **LAPW** (*Linearized Augmented Plane Wave*) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (**APW**) élaborée par *Slater* [1], [2], [3]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode **APW**.

III-2-1- La méthode APW :

Slater expose la méthode **APW** (*Augmented Plane Wave*) dans son article [4], [5], [6]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (**APW**) [7] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* à un électron. L'idée de cette méthode (**APW**) est que la maille primitive est divisée en deux types de régions :

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

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère **MT** de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère **MT** et ondes planes dans la région interstitielle **Figure (III.1)**.

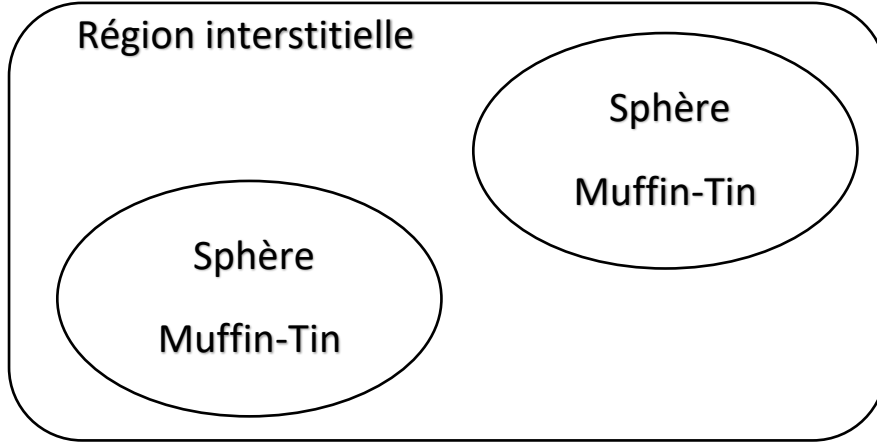


Figure (III-1) : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

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

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} ; r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) ; r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (III - 1)$$

Où :

R_{α} Représente le rayon de la sphère **MT** et Ω le volume de la maille. $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} les coefficients de développement en ondes planes et en harmoniques sphériques Y_{lm} , respectivement.

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

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

$V(\mathbf{r})$ Représente le potentiel *Muffin-tin* et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [8] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

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

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . *Slater* justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère **MT**, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{\alpha})} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_l(|\vec{\mathbf{K}} + \vec{\mathbf{R}}| R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\vec{\mathbf{K}} + \vec{\mathbf{G}}) \quad (III - 4)$$

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

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G . La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ présente dans l'équation (III.4) Suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par *Koelling* [9] et par *Andersen* [10].

Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères. Par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(\mathbf{r})$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III-2-2- Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

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

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

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

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

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $U_l(\mathbf{r})$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les bases LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $U_l(\mathbf{r})$ et de l'énergie E_l .

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

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

La méthode **LAPW** assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère **MT**. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions **LAPW** forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode **APW**. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère **MT** ne se posera pas dans la méthode **LAPW**.

Takeda et **Kubet** [11] ont proposé une généralisation de la méthode **LAPW** dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode **LAPW** standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode **FP-LAPW** standard. **Singh** [12] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de Cut off des ondes planes.

III-3- Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

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

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

III-3-1- Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode **LAPW** est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation [13]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales **4f** [14],[15] et les métaux de transition [16],[17]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III-3-1-1- La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode **LAPW** en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. **Singh [18]** a donné ces orbitales, notées « **LO** » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & ; r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) & ; r < R_\alpha \end{cases} \quad (III - 8)$$

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

III-3-1-2- La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode **APW** consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode **LAPW+LO** mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes **APW** et **LAPW+LO** acquièrent toutes deux une limitation importante. **Sjösted, Nordström** et **Singh [19]** ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode **APW** et ceux de la méthode **LAPW+LO**.

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

Des ondes planes **APW** avec un ensemble d'énergies **E_l** fixées :

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

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

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

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

Dans le calcul, une base mixte **LAPW** et **APW+LO** peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent lentement (comme les états **3d** des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base **APW+LO** et le reste avec une base **LAPW** [19].

III-3-2- Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [20] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère **MT** et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} ; r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) ; r < R_\alpha \end{cases} \quad (III - 11)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} ; r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) ; r < R_\alpha \end{cases} \quad (III - 12)$$

III-4- Le code de calcul Wien2k :

III-4-1- Description générale du Code Wien2K :

Le code de simulation **WIEN2K** a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par *Blaha P, Schwarz K+Sorintin P et Trickey S.B.* dans *Comput. Phys. Commun.* (1990). Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code **WIEN** original ont été développées par la suite (**WIEN93, WIEN95 et WIEN97**). Nous avons utilisé la version **WIEN2K** qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de convivialité [21]. Le package **WIEN2K** est écrit en **FORTRAN90** et fonctionne sous un système d'exploitation **UNIX**. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles [22] :

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

- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

III-4-2-Algorithmme du WIEN2K :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- ✓ **LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.
- ✓ **LAPW1** : Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- ✓ **LAPW2** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- ✓ **LCORE** : Calcule les états du cœur et les densités.
- ✓ **MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

III-4-3- Structure du code Wien2k :

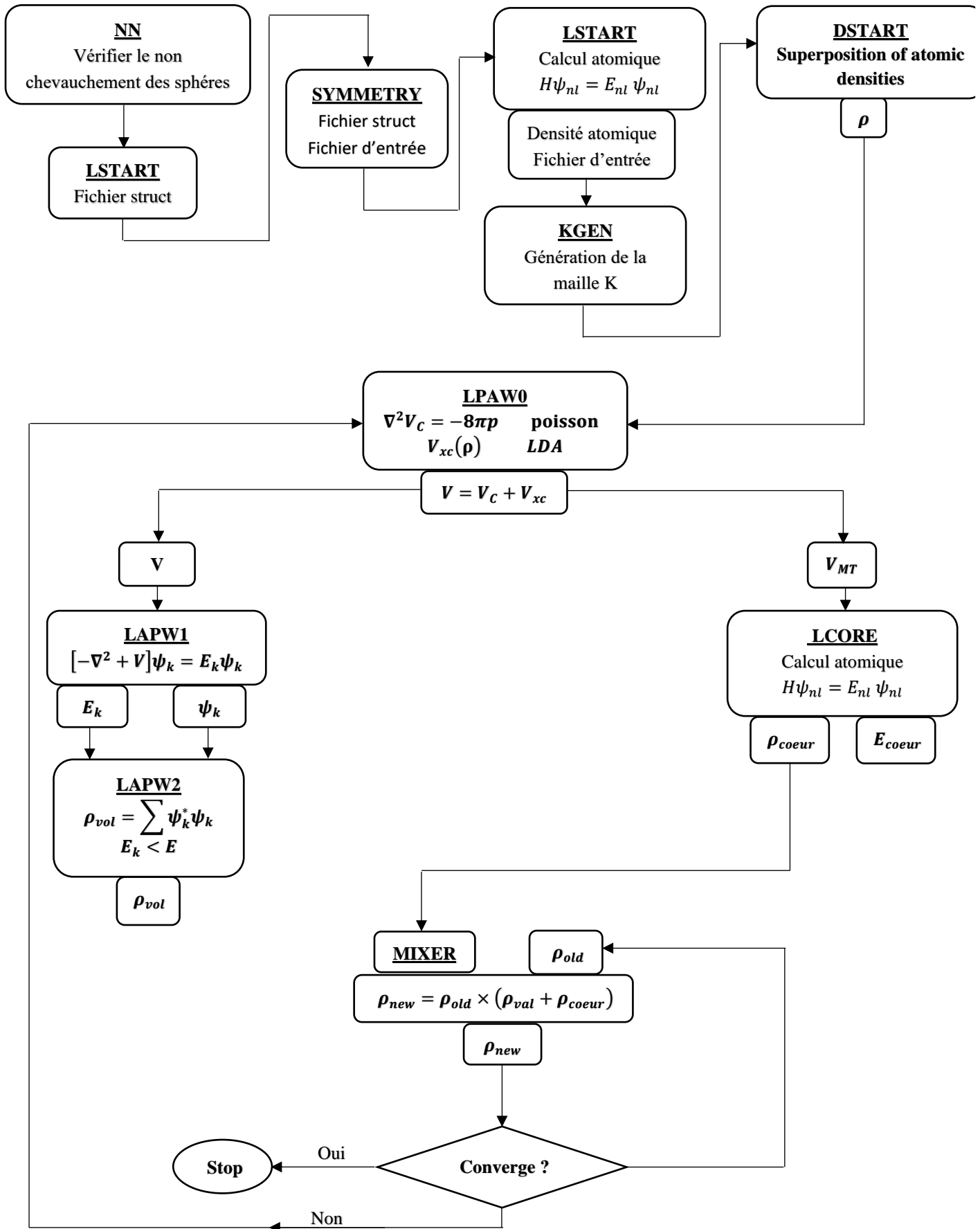


Figure (III.2) : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références

- [1] : J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, (1937) 846.
- [2] : J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, (1964) 35.
- [3] : T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [4] : J. C .Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [5]: J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1937).
- [6] : T. Loucks. *The Augmented Plane Wave Method*, Benjamin, New York (1967).
- [7] : ImTsidilkovski, *Band structure of semiconductors*, 19, 35 (1982).
- [8] : O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 2041(1975).
- [9] : D. D. Koelling and G. O. Abrman, *J. Phys.* F5, 2041 (1975).
- [10] : O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*12, 3060 (1975).
- [11] : T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys.* F 5, 661 (1979).
- [12] : D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [13] : O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [14] : D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [15] : S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [16] : D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [17] : D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [18] : D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [19] : E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [20] : D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [21] : Zahia Ayat, Thèse de magister, univesité d'Ouargla (2006).
- [22] : User's guide, Wien2k 12.1 Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz (release 30.08.2012).

Chapitre IV

Résultats & Interprétations

La famille des alliages dits half Heusler ont une stœchiométrie 1 : 1 : 1, montrée sur (la figure IV-1). Ils cristallisent, généralement, dans la structure CI_b (F-43m, groupe spatial n^0 216). Ils ont une structure non-centrosymétrique de type XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z représente un élément non magnétique du groupe III, IV, V dans le tableau périodique.

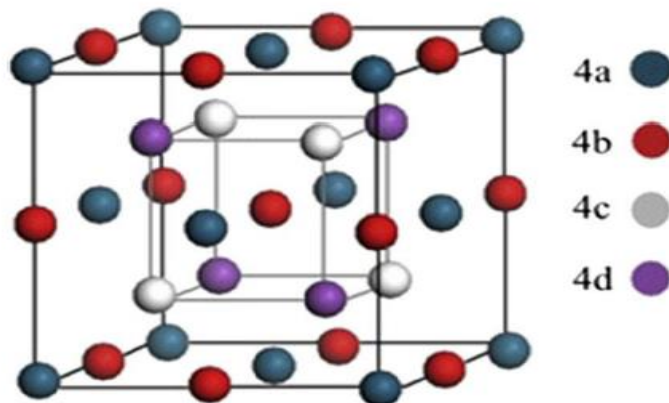


Figure (IV-1) : La structure des alliages Half-Heusler XYZ

La structure Half Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc) [1]. En principe, trois arrangements atomiques non équivalents α , β et γ sont possibles dans ce type de structure [2]. Ces phases sont résumées dans (le Tableau IV-1) avec les positions 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Pour les alliages Half Heusler, le site 4d (3/4, 3/4, 3/4) est vide.

	4a	4b	4c
Phase α	Zr	Mn	As
Phase β	As	Zr	Mn
Phase γ	Mn	As	Zr

Table (IV-1) : Occupation des sites inéquivalents au sein de la structure du type CI_b pour les phases α , β et γ .

Dans la littérature, on trouve des études théoriques et expérimentales sur les composés Half Heusler à base de Mn ou de Zr. Ces recherches portent sur l'étude des propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques, demi métalliques et élastiques comme NiMnM (M=Sb, As et Si), IrMnAs, XYZ (X=Ir, Pt, Au ; Y=Mn ; Z=Sn, Sb), (Ti, Zr,Hf)CoSb, (Hf, Ti, Zr) NiSn, $Cu_xNi_{1-x}MnSb$ [3],[7]. Récemment, O.E. Osafire et Evren G. Ozdemir ont étudié les alliages Half Heusler à base de Mn et Zr à la fois : ZrMnAs et la série MnZrX (X=In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, O, S, Se, Te), respectivement [8],[9].

Dans notre travail, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Half Heusler MnZrAs qui contient deux métaux de transition : le manganèse « Mn » et le zirconium « Zr » plus un élément non métal « As ». La première partie de ce chapitre consiste à déterminer la structure la plus stable entre les phases magnétique et non magnétique. La seconde consiste à étudier les propriétés électroniques, à l'équilibre, à savoir la structure

De bande et la densité d'états. La dernière partie est consacrée aux propriétés magnétiques telles que les moments magnétiques et l'effet de distorsion.

IV-1 Les détails de calcul :

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage MnZrAs, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k [10], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC (2006)) développée par Z. Wu et R. E. Cohen [11]. Ils ont proposé une nouvelle approximation GGA de la fonctionnelle d'énergie d'échange, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie de corrélation [12]. Elle a présenté de meilleurs résultats notamment pour les propriétés structurales.

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

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

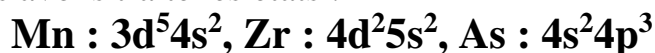
La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Les rayons de Muffin-Tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques ($u.a$), doivent :

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

Les valeurs des rayons de muffin tin ont été fixées à 2.0, 2.2, 2.1 $u.a$ (Bohr) pour les atomes Mn, Zr et As, respectivement.

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. La grille choisie pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin, est de dimension $14 \times 14 \times 14$ ce qui correspond à un nombre total de 3000 points, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [13]. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de la densité de charge soit inférieure à 10^{-5} .

Dans nos calculs, nous avons traité les états :



Comme étant des états de valence. L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à -6.0 Ry.

IV-2 Propriétés structurales :

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

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à $T = 0$ K) à l'aide de l'équation d'état de Birch- Murnaghan [14] :

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

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

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

$$E_{\text{coh}}(\text{MnZrAs}) = E_{\text{tot}}(\text{MnZrAs}) - [E_{\text{tot}}(\text{Mn}) + E_{\text{tot}}(\text{Zr}) + E_{\text{tot}}(\text{As})] \quad (\text{IV-2})$$

Où $E_{\text{tot}}(\text{MnZrAs})$ se réfère à l'énergie totale de l'alliage MnZrAs. $E_{\text{tot}}(\text{Mn})$, $E_{\text{tot}}(\text{Zr})$ et $E_{\text{tot}}(\text{As})$ sont les énergies totales des constituants élémentaires purs.

Afin de trouver la phase la plus favorable dans la structure Half-Heusler, l'énergie totale est minimisée selon trois arrangements atomiques α , β et γ .

(Les figures IV-2a et IV-2b) présentent la variation de l'énergie totale pour les deux configurations non magnétique (NM) et ferromagnétiques (FM), respectivement, en fonction du volume dans la phase α . On a tracé séparément les deux courbes à cause de la différence importante entre les énergies dans les deux états. Tandis que (les figures IV-3 et IV-4) montrent la variation de l'énergie totale pour les deux configurations NM et FM en fonction du volume dans les phases β et γ , respectivement. Il est clair que dans les trois phases, l'état FM est l'état le plus stable présentant une énergie plus basse que l'état NM pour le composé étudié.

D'après (la figure IV-5), l'optimisation de l'énergie totale révèle que le composé a une énergie plus faible dans la phase β par rapport aux deux autres phases α et γ .

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

Type de structure	$a(\text{Å})$	$V_0(u.a)^3$	$E_0(Ry)$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_{coh}(eV)$
Phase α (FM)	6.0344	370.7181	-14035.123979	109.5306	4.2426	-15,40
	6.119 [8]	386.681 [8]	-769.783 [8]	100.7 [8]	4.26 [8]	
Phase α (NM)	5.9153	349.1994	-14028.515479	149.2168	4.3506	74.51
Phase β (FM)	5.9051	347.3904	-14035.131283	126.1818	4.5845	-15.50
	6.000 [8]	364.570 [8]	-769.776 [8]	109.1 [8]	4.69 [8]	
	5.99 [9]	363.6589 [9]	-14037.97 [9]	109.624 [9]	4.90 [9]	
Phase β (NM)	5.8577	339.1007	-14035.119605	146.4558	4.4247	-15.34
Phase γ (FM)	6.2436	410.6224	-14034.999979	82.0971	3.6793	-13.71
	6.360 [8]	434.183 [8]	-769.673 [8]	71.6 [8]	4.01 [8]	
Phase γ (NM)	6.1017	383.2536	-14034.964434	111.6937	4.1507	-13.23

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

Dans notre travail, on a utilisé l'approximation **(WC-GGA)** qui a apporté une amélioration significative par rapport à l'approximation de la densité locale **(LDA)** [15] et la **GGA-PBE** [12] notamment pour les paramètres de maille et le module de compressibilité des solides.

Pour valider nos résultats, on les a comparés avec d'autres résultats théoriques. A partir du **(tableau IV-2)**, la valeur de notre paramètre de maille trouvée par l'approximation **(GGA-WC)** est légèrement sous-estimée par rapport aux valeurs théoriques [8],[9]. Cette différence est due aux approximations utilisées sachant que la **GGA-PBE** [12] surestime le paramètre de maille. On rappelle que les auteurs des références [8] et [9] ont utilisé l'approximation **GGA-PBE** avec la méthode des pseudopotentiels [16] et la méthode **FP-LAPW** [17], respectivement. De plus, le module de compression B décroît en ordre inverse du paramètre de réseau puisque B est proportionnel à V_0^{-1} où V_0 est le volume de la maille élémentaire. Alors, notre valeur de B est supérieure à celles des résultats théoriques.

Par ailleurs, on peut constater aussi que la valeur de l'énergie de cohésion est négative (-15.50 eV) ce qui signifie l'existence et la stabilité physique du composé **MnZrAs** dans la phase d'équilibre β .

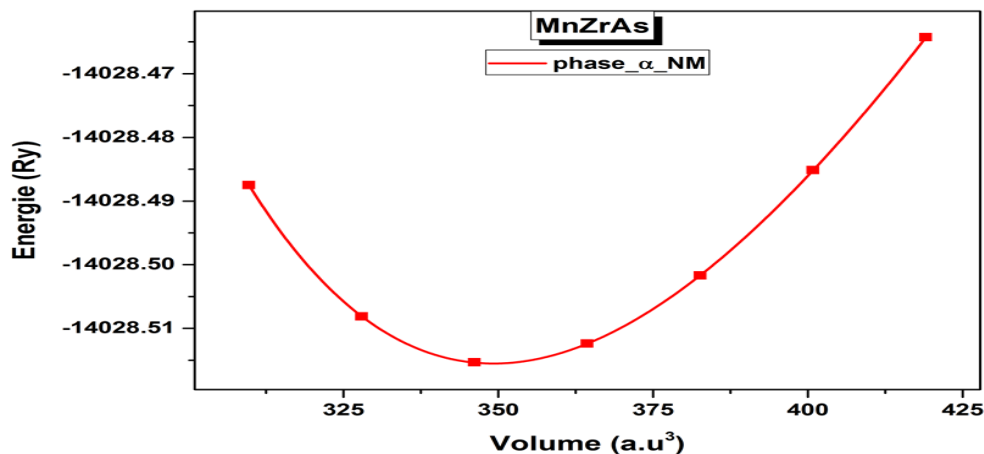


Figure (IV-2-a) : Energie totale de la phase α en fonction du volume pour l'état non magnétique (NM).

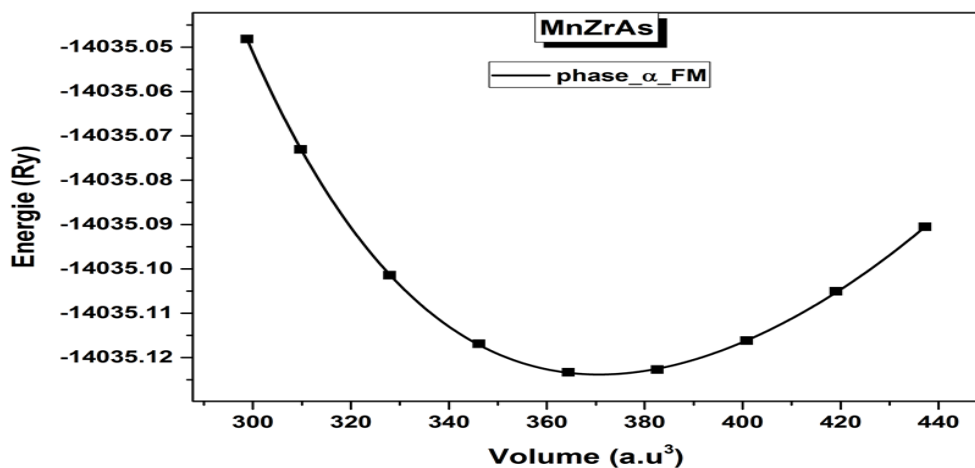


Figure (IV-2-b) : Energie totale de la phase α en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM).

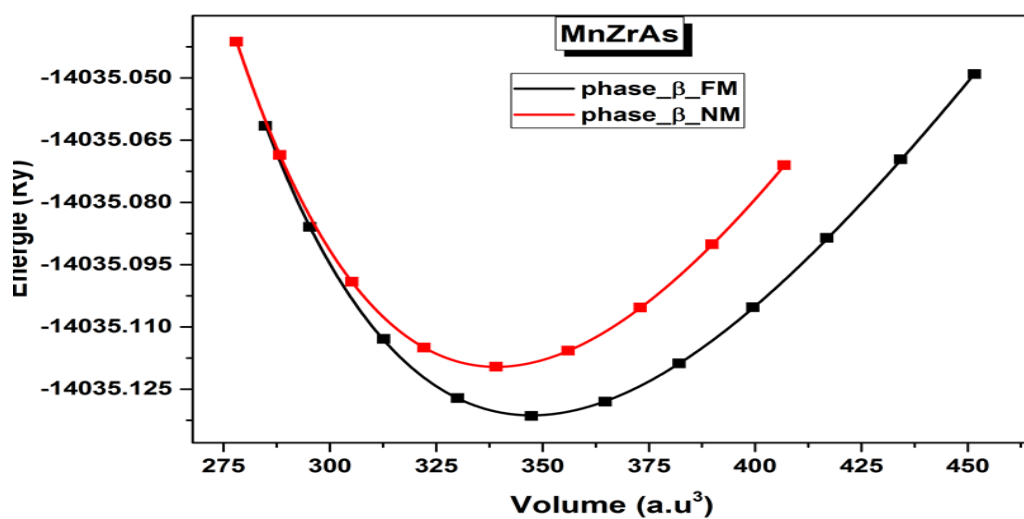


Figure (IV-3) : Energie totale de la phase β en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).

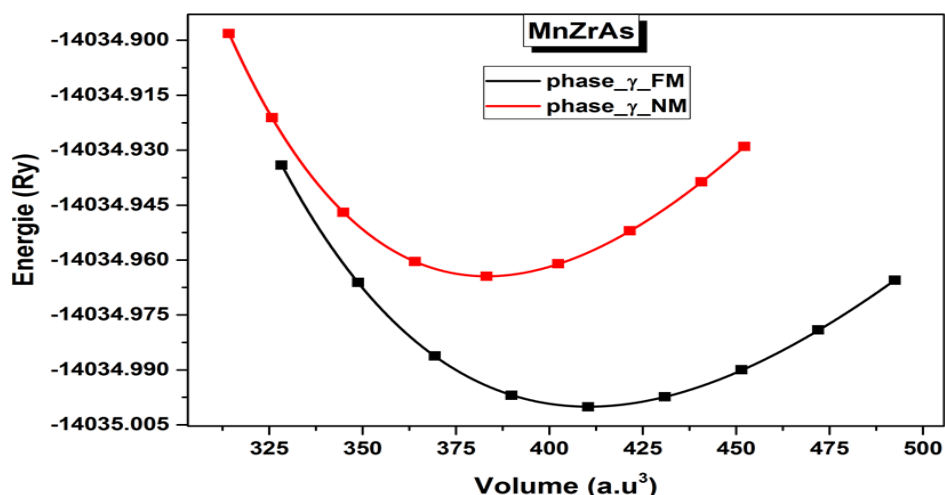


Figure (IV-4) : Energie totale de la phase γ en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).

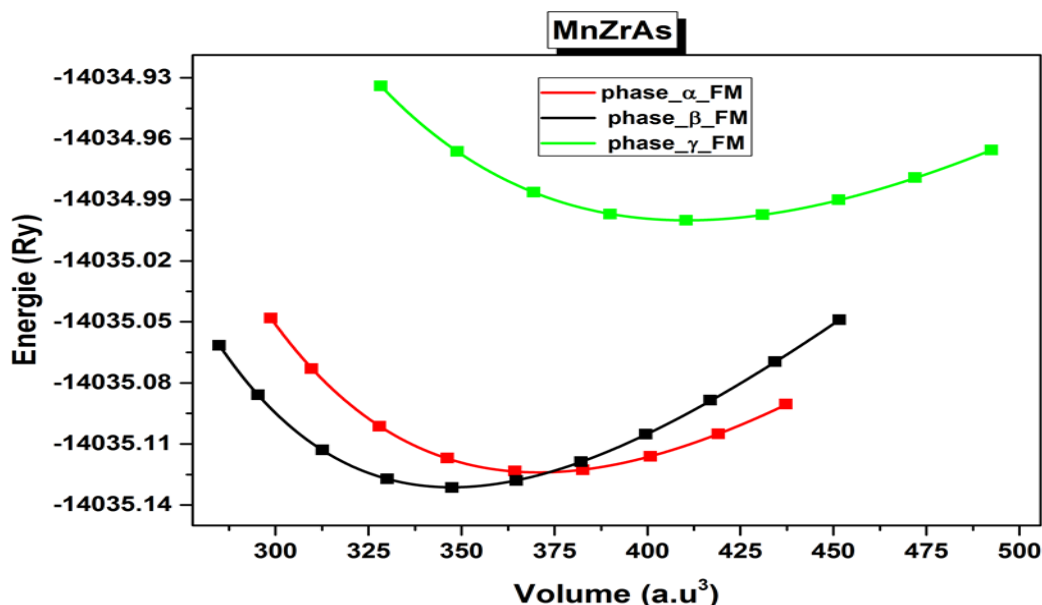


Figure (IV-5) : Energies totales calculées dans les trois phases (α , β et γ) en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (FM).

IV-3 Propriétés électroniques :

IV-3-1- Structures de bandes :

Afin de mieux comprendre le phénomène de la demi-métallicité dans l'alliage **MnZrAs**, les structures de bandes électroniques polarisées en spin sont calculées au paramètre de maille optimisé. On a calculé les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les bandes majoritaires et minoritaires de l'alliage **MnZrAs**. Les principaux caractères de nos résultats sont similaires aux autres calculs théoriques de la structure de bandes électroniques [8],[9].

(La figure IV-6) montre les bandes d'énergie du composé **MnZrAs** dans les directions des spins minoritaires et majoritaires.

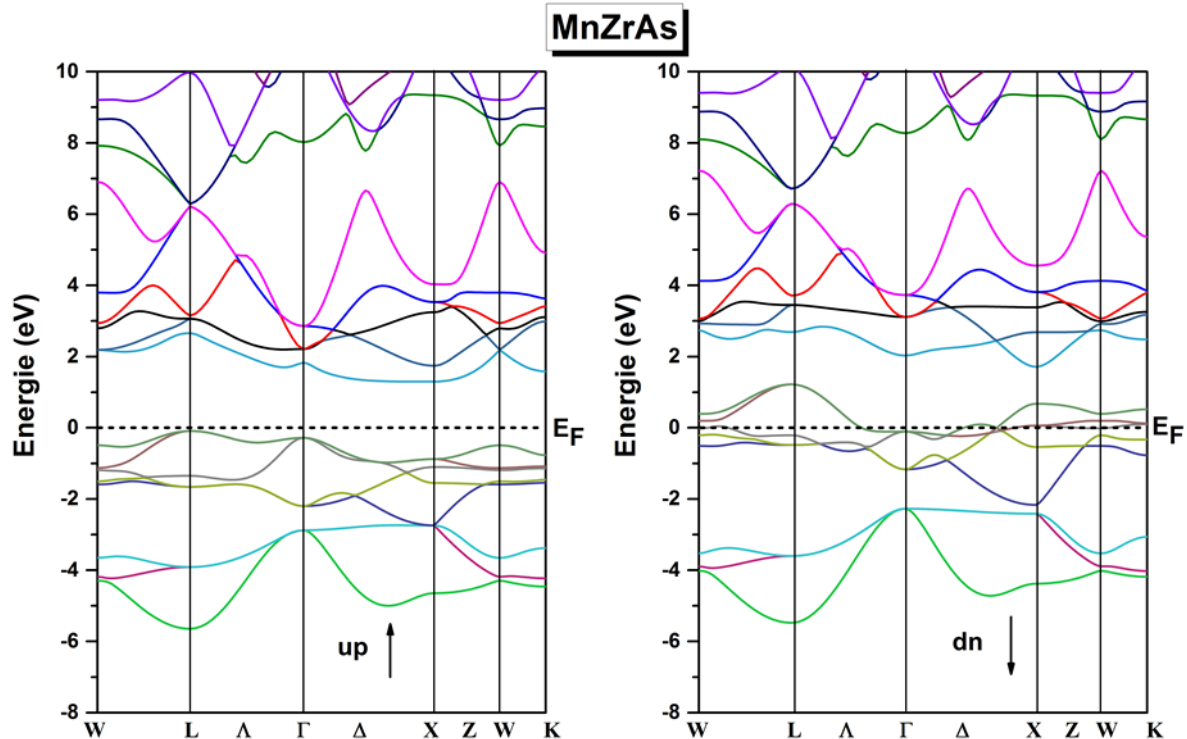


Figure (IV-6) : Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre de l'alliage MnZrAs pour des spins majoritaires et minoritaires dans la phase β .

D'après cette figure, il est bien clair que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires présente un gap d'énergie indirect G_{maj} de valeur **1.387 eV** indiquant la nature semiconductrice au niveau de Fermi. Ce gap d'énergie se produit entre le haut de la bande de valence au point L et le bas de la bande de conduction au point X. On peut constater que notre gap est proche de celui calculé par la référence [9] (**1.372 eV**) mais reste inférieur à celui de la référence [8] (**1.6 eV**) qui a utilisé la méthode des pseudopotentiels [16]. Le gap demi-métallique G_{HM} est déterminé comme le minimum entre la plus basse énergie de bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue de la bande de valence de spins majoritaires. La valeur du gap G_{HM} est **0,0865 eV**. Elle est inférieure à celle citée dans la référence [9]. On a regroupé les valeurs des gaps G_{maj} et G_{HM} dans (le tableau IV-3).

Le composé MnZrAs	Energie du gap G_{maj} (eV)		Energie du gap G_{HM} (eV)	
	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autre calcul
	1.387	1.6 [8] 1.372 [9]	0.0865	0.2272 [9]

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

Par ailleurs, la structure de bande électronique dans la direction des spins minoritaires est fortement métallique et cela peut être constaté par l'intersection des états de valence avec

Le niveau de Fermi, comme le montre (la Figure IV-6). Par conséquent, on peut déduire que le composé **MnZrAs** est un vrai demi-métal ferromagnétique (DMF).

Pour les deux bandes de spins, la région d'énergie de **-5 eV** jusqu'à **-2 eV** est constituée essentiellement des états **4p** de l'atome **As** et les bandes de valence supérieures proches du niveau de Fermi sont dues à la forte hybridation entre les états **3d** de l'atome **Mn** et les états **4d** de l'atome **Zr**. En plus, les bandes au-dessus de **1.5 eV** pour les deux chaînes de spins sont principalement formées par les états **4d** de l'atome **Zr** et les états **3d** de l'atome **Mn**.

IV-3-2- Densité d'états électroniques (DOS) :

Afin de comprendre l'origine du caractère demi-métallique dans le composé **MnZrAs**, les densités d'états (DOS) totales et partielles polarisées en spin sont calculées et reportées sur (les figures IV-7, IV-8, IV-9 et IV-10).

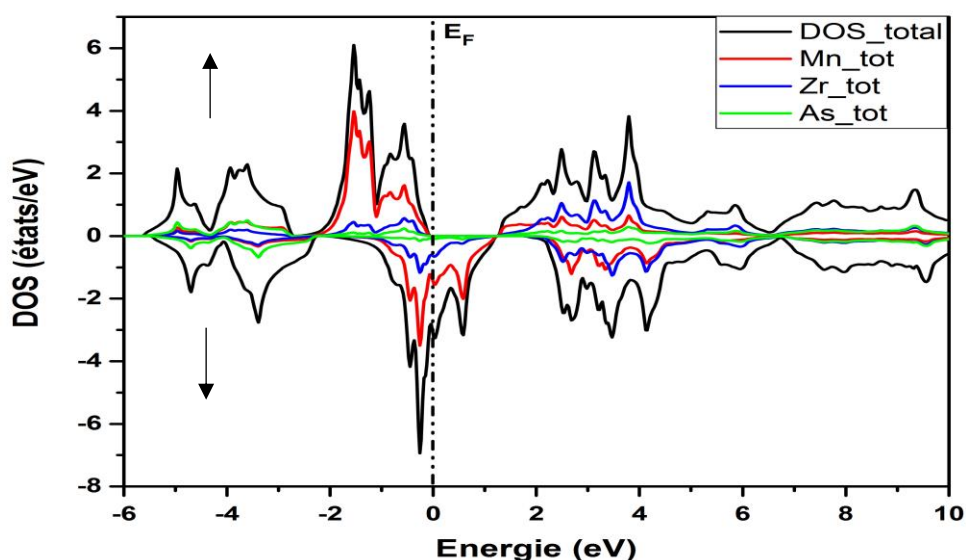


Figure (IV-7) : Densités d'états totales (états /eV) en fonction de l'énergie (eV) du composé MnZrAs.

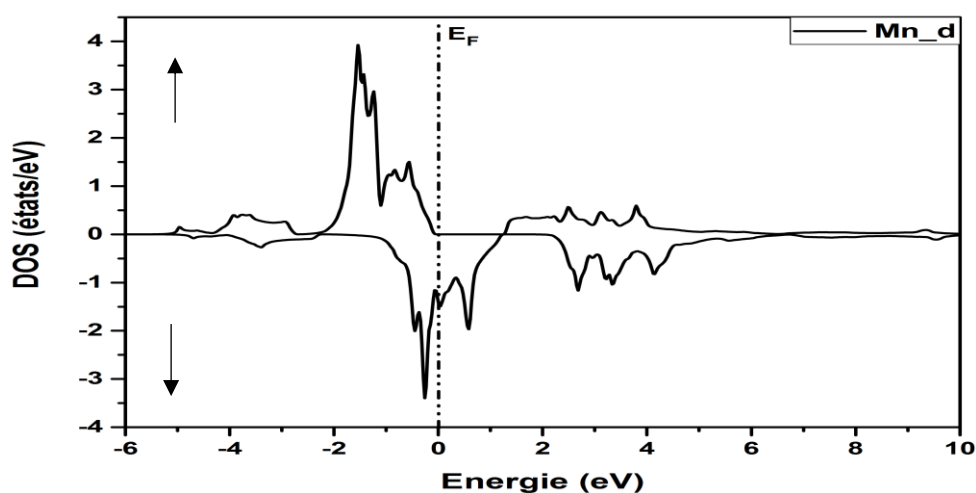


Figure (IV-8) : Densité partielle des états *d* de l'atome Mn à l'équilibre.

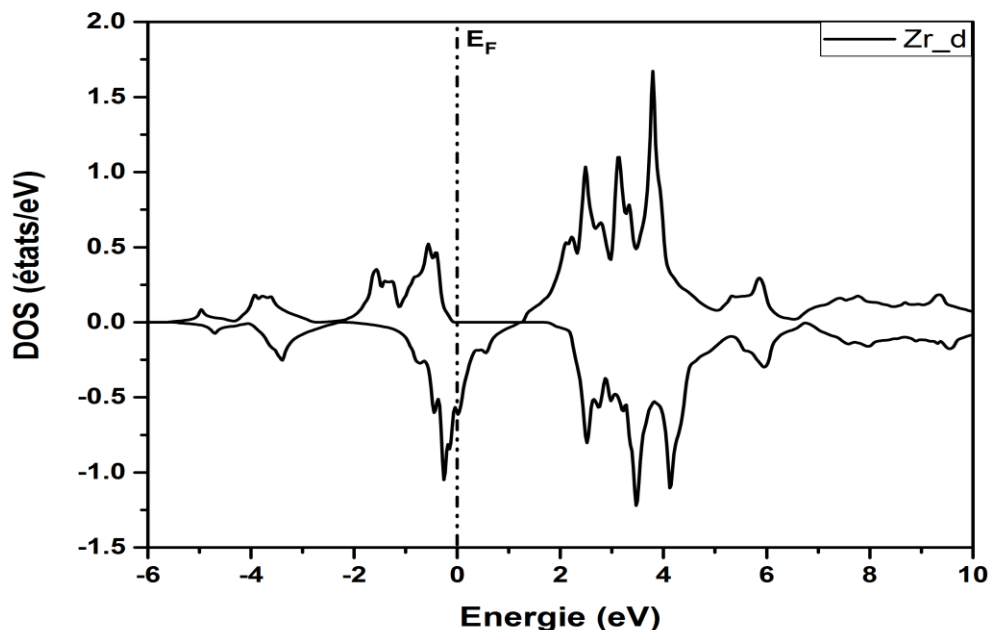


Figure (IV-9) : Densité partielle des états d de l'atome Zr à l'équilibre.

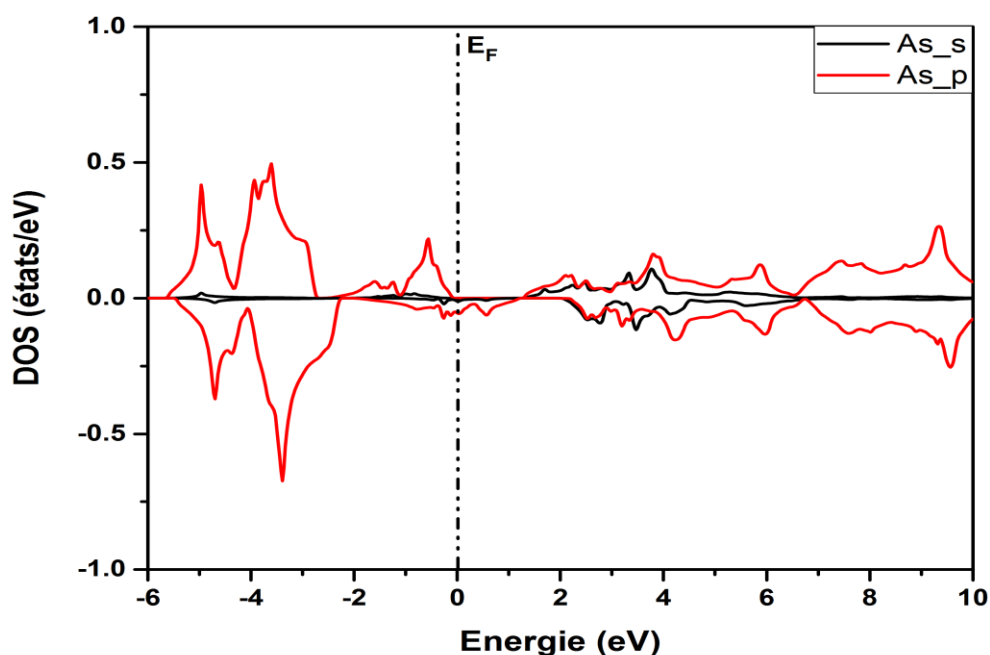


Figure (IV-10) : Densités partielles des états s et p de l'atome As à l'équilibre.

Il est clair à partir de (la figure IV-7), que notre composé a un caractère magnétique très prononcé ; ceci est visible grâce à l'asymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires. Le composé montre un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins « **up** » tandis que la chaîne de spins minoritaires présente un caractère métallique dont les états de valence de spin « **dn** » traversent le niveau de Fermi. Ceci confère au matériau une polarisation de spin très importante au niveau de Fermi qui atteint 100%.

Comparant la DOS avec la structure de bande (Figure IV-6), pour les deux directions de spin, la gamme d'énergie située entre -5 eV et -2 eV correspond à l'état $4p$ de l'atome As.

Les bandes au-dessous du niveau de Fermi proviennent principalement des états $3d$ de l'atome **Mn** (Fig. IV-8) hybridés avec les états $4d$ de l'atome **Zr** (Fig. IV-9). Elles sont entièrement remplies dans les états de spins majoritaires et présentent donc une nature semiconductrice, tandis que dans les états de spin minoritaires, elles sont partiellement remplies et traversent le niveau de Fermi présentant une nature métallique. En plus, les états au-dessus de 1.5 eV pour les deux chaînes de spins sont principalement formés par les états $4d$ de l'atome **Zr** (Fig. IV-9) et les états $3d$ de l'atome **Mn** (Fig. IV-8).

On peut également noter à partir des DOS partielles (Fig. IV-8) qu'il existe une différence importante entre les états de spins majoritaire et minoritaire de l'atome **Mn** autour du niveau de Fermi, ce qui signifie que le moment magnétique, dans ce composé, provient principalement de ce décalage des états d de l'atome **Mn**.

IV-3-3- L'origine du gap d'énergie :

Le mécanisme principal menant à l'apparition du gap dans le composé half-Heusler **MnZrAs** est l'hybridation des états d de l'atome **Mn** avec les états d de l'atome **Zr**.

En général, l'origine de la bande interdite dans les alliages Heusler à base des métaux de transition est toujours également attribuée à l'hybridation de covalence entre les états d de basse énergie du métal de transition de valence supérieure « **Mn** » et les états d de haute énergie du métal de transition de valence inférieure « **Zr** » [18] ,[20]. En plus et à partir des courbes des DOS partielles (Fig. IV-10), il existe une légère hybridation entre les états s et p de l'atome **As** avec les états d des métaux de transition **Mn** et **Zr**, qui détermine le degré d'occupation de l'orbitale $p - d$ et affecte la largeur de la bande interdite du chaîne spin-up [21]. Comme expliqué ci-dessus, la bande interdite $d - d$ est le principal mécanisme responsable de la formation du gap dans la chaîne des spins up de l'alliage **MnZrAs**. Les hybridations possibles des orbitales d entre les métaux de transition sont montrées dans la représentation schématique de (la Figure IV-11).

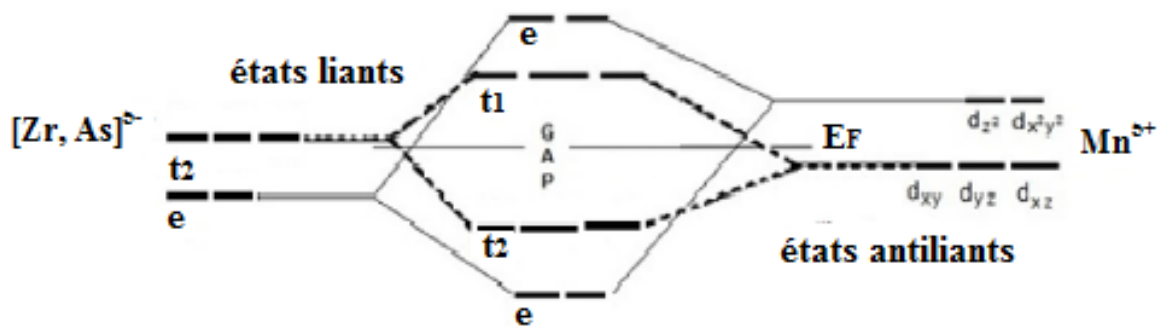


Figure (IV-11) : Représentation schématique des hybridations possibles entre les orbitales d des métaux de transition Mn et Zr du composé Heusler **MnZrAs**.

IV-4- Propriétés magnétiques :

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

Le nombre total des électrons de valence par unité de formule, doit être également un nombre entier, ainsi il suit que le nombre total d'électrons de valence de spin «dn»

$$N_{tot}^\downarrow = Z_{tot} - N_{tot}^\uparrow \tag{IV-3}$$

est un nombre entier. Ainsi le moment magnétique est :

$$M_{\text{tot}} = (N_{\text{tot}}^{\uparrow} - N_{\text{tot}}^{\downarrow}) \mu_B = (N_{\text{tot}}^{\uparrow} - N_{\text{tot}}^{\downarrow} + N_{\text{tot}}^{\uparrow} - N_{\text{tot}}^{\uparrow}) \mu_B \quad (\text{IV-4})$$

$$M_{\text{tot}} = (2 N_{\text{tot}}^{\uparrow} - Z_{\text{tot}}) \mu_B \quad (\text{IV-5})$$

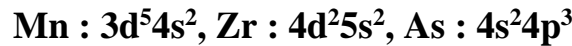
est un nombre entier.

Ceci est une condition nécessaire mais non suffisante pour la demi-métallicité [19].

$$M_{\text{tot}} = (18 - Z_{\text{tot}}) \mu_B \quad (\text{IV-6})$$

Pour le composé **MnZrAs** :

$$Z_{\text{tot}} = 16 \text{ où}$$



Et l'équation (IV-6) prédit un moment magnétique de $2 \mu_B$, en bon accord avec nos résultats *ab-initio*.

La propriété de la demi-métallicité du composé **MnZrAs** est confirmée à partir du nombre entier du moment magnétique total de $2,000 \mu_B$ par unité de formule. En d'autres termes, ce composé présente une polarisation de spin de 100% autour du niveau de Fermi à son volume d'équilibre.

(Le tableau IV-4) présente les valeurs du moment magnétique total M_{tot} , les moments magnétiques atomiques et le moment interstitiel de l'alliage Heusler **MnZrAs** calculés au paramètre de maille d'équilibre. On constate que le moment magnétique total est exactement égal à $2.000 \mu_B$ à l'équilibre, ce qui révèle le caractère demi-métallique de l'alliage **MnZrAs**. D'après (le tableau IV-4), le moment magnétique total provient principalement des atomes Mn car il existe un décalage important entre les états $3d$ de spins majoritaire et minoritaire de cet atome autour du niveau de Fermi (Fig. IV-8). Tandis que les atomes **Zr** et **As** ont juste une faible contribution au moment magnétique total. Bien que les atomes **Zr** et **As** fournissent de petits moments magnétiques au moment magnétique total, ils jouent un rôle essentiel dans l'origine du magnétisme. On remarque aussi une contribution considérable au moment magnétique qui provient des sites interstitiels à cause de la différence en électronégativité entre les atomes du composé (**Mn** : -1.55, **Zr** : -1.33, **As** : -2.18). On note ici que les moments magnétiques partiels des atomes **Mn** et **As** sont alignés antiparallèlement au moment magnétique de l'atome **Zr** qui reste faible. En conséquence, l'alliage **MnZrAs** est un composé demi-métallique ferromagnétique.

Composé	M_{total}	M_{Mn}	M_{Zr}	M_{As}	M_{inter}
MnZrAs	2.00035	1.76733	- 0.02870	0.00521	0.25651
	2.00 [8]	2.00 [8]	0.01 [8]	- 0.01 [8]	
	2.000 [9]	2.0563 [9]	- 0.1165 [9]	0.00157 [9]	

Tableau (IV-4) : Les valeurs calculées des moments magnétiques total, partiels et interstitiel du composé MnZrAs.

IV-5- Effet de distorsion :

On va étudier la robustesse de la demi-métallicité en fonction du paramètre de maille car la distorsion du réseau à l'interface entre le film et le substrat peut souvent se produire lorsque les matériaux doivent être développés comme films épitaxiaux ou en hétérostructures.

(Le **tableau IV-5**) classe les moments magnétiques totaux, atomiques et interstitiels calculés pour le composé **MnZrAs** correspondant aux différents paramètres de maille, pour lesquels le composé conserve toujours la nature demi-métallique. L'intervalle de demi-métallicité est compris entre $a = 5,805 \text{ \AA}$ et $a = 6,445 \text{ \AA}$. En dehors de cet intervalle, le composé **MnZrAs** devient un ferromagnétique classique sans caractère demi-métallique.

a (Bohr)	M_{tot}	M_{Mn}	M_{Zr}	M_{As}	M_{inters}
10.44509	1.52931	1.10227	0.14241	0.02482	0.25981
10.57095	1.62793	1.21269	0.12213	0.02092	0.27219
10.77429	1.84859	1.45743	0.08322	0.01568	0.29227
10.97022	1.99741	1.66634	0.03145	0.01072	0.28889
11.15940	2.00062	1.76758	-0.02898	0.00535	0.25667
11.34238	2.00044	1.87026	-0.08946	0.00101	0.21863
11.51963	2.00004	1.97662	-0.14996	-0.00215	0.17554
11.69159	2.00057	2.08674	-0.21065	-0.00433	0.12880
11.85864	2.00050	2.20098	-0.27154	-0.00586	0.07692
12.02110	2.00012	2.31625	-0.33192	-0.00656	0.02236
12.17929	1.99992	2.43187	-0.39098	-0.00666	-0.03431

Tableau (IV-5) : Les moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Mn, Zr et As calculés, en unité μ_B , pour le composé MnZrAs dans la phase β en fonction du paramètre de maille.

La variation du moment magnétique total du composé **MnZrAs** en fonction du paramètre de réseau est calculée et représentée sur (**la figure IV-12**). D'après cette figure, il faut noter que le moment magnétique total reste constant avec la compression et l'expansion des paramètres de maille par rapport à celui d'équilibre jusqu'à ce qu'il soit comprimé à une valeur critique de $5,805 \text{ \AA}$ ou dilaté à une valeur critique de $6,445 \text{ \AA}$. Par conséquent, la demi-métallicité du composé **MnZrAs** est conservée par une compression de **1,7 %** et une expansion du paramètre de maille à **9,1 %** par rapport à l'équilibre. On note que cet intervalle de demi-métallicité est comparable à l'intervalle trouvé par un calcul théorique précédent [$5,736 \text{ \AA} - 6,371 \text{ \AA}$] [8].

(**La figure IV-12**) montre aussi les moments magnétiques partiels et interstitiel du composé MnZrAs. Cependant, les atomes de Mn et Zr sont si sensibles aux constantes de réseau de sorte que leurs moments magnétiques atomiques changent tout au long de l'intervalle de variation. On peut facilement voir que la plus grande contribution du moment magnétique total

Provient de l'atome **Mn**. Les valeurs du moment de **Mn** continuent d'augmenter progressivement avec la dilatation du réseau jusqu'à elles dépassent la valeur entière du moment total à partir de la valeur $a = 6,096 \text{ \AA}$. Cette augmentation est compensée par la diminution du moment magnétique de l'atome **Zr** (avec signe négatif) et du moment interstitiel tandis que l'atome **As** a une légère variation avec l'augmentation de la constante de réseau. En conséquence, le changement des moments de spin de **Mn**, **Zr** et le moment interstitiel se compense afin de garder le moment magnétique total de spin fixe dans la maille élémentaire. Cette compensation reflète le comportement ferrimagnétique du composé **MnZrAs** dans le domaine de variation mais il reste un demi-métal ferromagnétique à l'équilibre car le moment de l'atome **Zr** est faible.

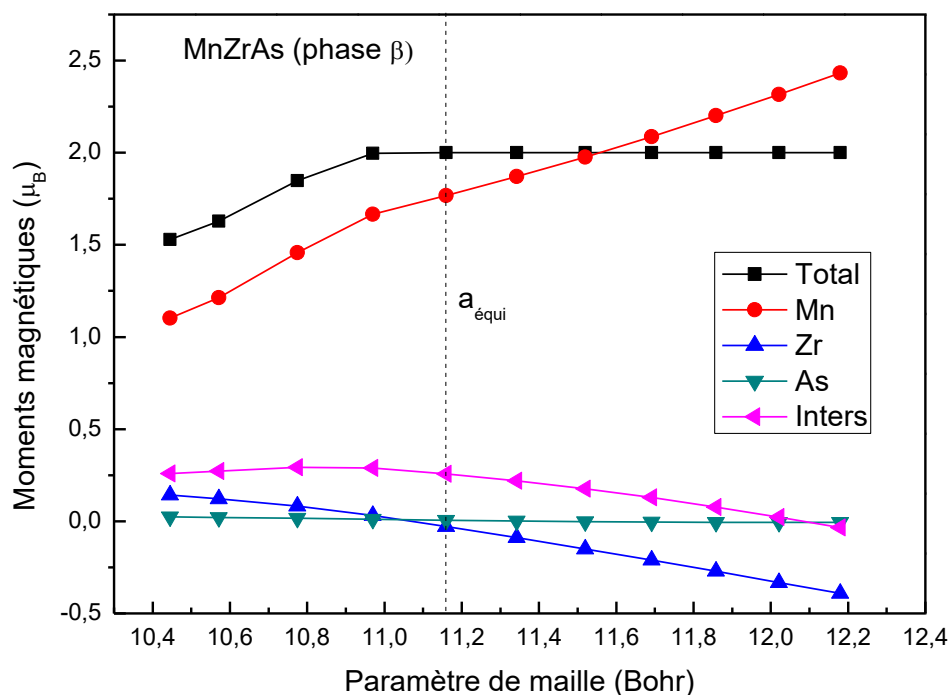


Figure (IV-12) : Les variations des moments magnétiques total, interstitiel et partiels des atomes Mn, Zr et As en fonction du paramètre de maille de l'alliage MnZrAs dans la phase β .

Références

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow : Appl. Phys. 55 2151 (1984).
- [2] P. Larson, S.D. Mahanti, Phys. Rev. B 62 (2010) 754.
- [3] Y. Wu, B. Wu, Z. Wei, Z. Zhou, C. Zhao, Y. Xiong, S. Tou, S. Yang, B. Zhou, Y. Shao, Structural, half-metallic and elastic properties of the half-Heusler compounds NiMnM (M = Sb, As and Si) and IrMnAs from first principles calculations, Intermetallics 53 (2014) 26–33.
- [4] A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, Structural, electronic, mechanical and magnetic properties of Mn based ferromagnetic half Heusler alloys: a first principles study, J. Alloys Compd. 708 (2017) 1216–1233.
- [5] E. Rausch, M.V. Castegnaro, F. Bernardi, M.C.M. Alves, J. Morais, B. Balke, Short and long range order of Half-Heusler phases in (Ti, Zr, Hf) CoSb thermoelectric compounds, Acta Mater. 115 (2016) 308–313.
- [6] A. Berche, J.C. Tedenac, P. Jund, Phase separation in the half-Heusler thermoelectric materials (Hf,Ti,Zr) NiSn, Scr. Mater. 139 (2017) 122–125.
- [7] S.K. Ren, Y.X. Wang, Y.J. Zhang, G.B. Ji, F.M. Zhang, Y.W. Du, Magnetic and electrical properties of the half-Heusler $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{MnSb}$ alloys, J. Alloys Compd. 387 (2005) 32–35.
- [8] O.E. Osafire, J.O. Azi, Physica B: Condensed Matter 571 (2019) 41–49
- [9] Evren G. Ozdemir, Ziya Merdan, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 491 (2019) 165567
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, K. Schwarz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Univ. Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031-1-2, 2001.
- [11] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [12] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868.
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [14] F. Birch, Phys. Rev. 71, (1947) 809-824
- [15] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [16] P.E. Blochl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [17] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 42. 3060. (1975)
- [18] X.P. Wei, J.B. Deng, S.B. Chu, G.Y. Mao, L.B. Hu, M.K. Yang, X.R. Hu, Comput. Mater. Sci. 50 (2011) 1175–1178.
- [19] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B: Condens. Matter 66 (2002) 174429
- [20] J. Li, Y. Li, G. Zhou, Y. Sun, C.Q. Sun, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 242502.
- [21] Q.L. Fang, J.M. Zhang, K.W. Xu, J. Magn. Mater. 349 (2014) 104–108.

Conclusion Générale

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électronique et magnétiques de l'alliage Half-Heusler MnZrAs par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) basée sur la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de l'approximation GGA-WC (2006). Les calculs sont effectués par l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé MnZrAs dans les deux cas magnétique et non magnétique pour les trois types de structure α , β et γ .

On a trouvé que la structure β dans l'état magnétique est la plus stable sur le plan énergétique. D'autre part, l'alliage a un caractère demi-métallique dans la structure d'équilibre de paramètre de maille 5,9051 Å. Cette valeur calculée par l'approximation GGA-WC est légèrement sous-estimée par rapport aux valeurs théoriques disponibles. De plus, la valeur négative de l'énergie de cohésion pour l'alliage étudié montre la stabilité physique dans la structure β .

Les structures de bande calculées et la densité d'états prédisent que le composé MnZrAs est un vrai demi-métal ferromagnétique avec un gap d'énergie indirect G_{maj} de valeur 1.387 eV dans la direction des spins majoritaires et un gap demi-métallique G_{HM} d'une valeur de 0,0865 eV alors que la bande minoritaire est métallique ce qui conduit à une polarisation de spin complète de 100% au niveau de Fermi. L'origine de la bande interdite est principalement due aux hybridations des états $3d$ de l'atome Mn avec les états $4d$ de l'atome Zr.

En général, l'origine du gap d'énergie dans les alliages Heusler à base de métaux de transition est également attribuée à l'hybridation de covalence entre les états d de basse énergie du métal de transition de valence supérieure « Mn » et les états d de haute énergie du métal de transition de valence inférieure « Zr ».

Le moment magnétique total calculé du composé MnZrAs, dans la structure β , est de 2.000 μ_B par maille élémentaire, ce qui est en accord parfait avec la règle de Slater-Pauling appropriée $M_{tot} = (18 - Z_{tot})$. Nos résultats montrent que la contribution principale au moment magnétique total provient de l'atome Mn à cause du décalage important entre les états $3d$ de spins majoritaire et minoritaire de cet atome autour du niveau de Fermi. Tandis que les atomes Zr et As ont juste une faible contribution au moment magnétique total. Bien que les atomes Zr et As fournissent de petits moments magnétiques au moment magnétique total, ils jouent un rôle essentiel dans l'origine du magnétisme. De plus, une contribution considérable au moment magnétique provient des sites interstitiels à cause de la différence en électronégativité entre les atomes du composé.

Les moments magnétiques partiels des atomes Mn et As sont alignés antiparallèlement au moment magnétique de l'atome Zr qui reste faible. En conséquence, l'alliage MnZrAs est un composé demi-métallique ferromagnétique. Lors de la compression et l'expansion de la constante de réseau de 5,805 Å à 6,445 Å, le caractère demi-métallique est préservé et le moment magnétique total conserve une valeur entière. Par conséquent, l'alliage Half-Heusler MnZrAs peut être un nouveau candidat parfait pour les futures applications de la spintronique.

المخلص:

الهدف من هذا العمل هو حساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية بإستعمال المبادئ الأولية (ab) في الحساب على أساس DFT في قاعدة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا في التقريب التدرج GGA (2006) WC في هذه الطريقة قمنا بتحديث الثوابت البلورية لكثافة الحالات وعصابة الطاقة والعزم المغناطيسي لسبيكة MnZrAs التي تنتمي لعائلة نصف هاسلير .

الكلمات المفتاحية : سبائك نصف هاسلير ، نظرية الكثافة الوظيفية ، العزم المغناطيسي .

Résumé:

L'objectif de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques en (ab initio) dans le compte sur la base de DFT dans les vagues plane de base écrit en arrondi gradient (GGA WC 2006) de montage De cette façon, nous avons identifié des constantes cristallines densité d'états et de la bande de l'énergie et le moment magnétique de l'alliage MnZrAs qui appartiennent à la famille des Half Hassler .

Mots clés : alliages de Half-Hassler, théorie de la fonctionnelle de la densité, moment magnétique.

Abstract :

The objective of this work is to calculate the structural, electronic and magnetic properties in (ab initio) in the account on the basis of DFT in the basic plane waves written in rounded gradient (GGA WC 2006) assembly. In this way, we have identified crystal constants density of states and energy band and magnetic moment of the MnZrAs alloy which belong to the Half Hassler family.

Keyword: Half Hassler alloy, density functional theory, magnetic moment.