

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 Computationnelle

Par

Taouaf Boubakr

Sur le thème

Etude computationnelle de l'effet de la pression sur le composé PdVTe

Soutenu le : 13/07/2021 devant le jury composé de :

Mr. Elkeurti Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. Djaafri Tayeb	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. Djaafri Abdelkader	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
M^{elle}. Saadaoui Fatiha	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire : 2020 - 2021

Dédicaces

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

- ✓ *A mes chers parents,*
- ✓ *A ma chère femme et mes enfants,*
- ✓ *A mes chères sœurs et mes chers frères,*
- ✓ *A mes chères amies,*
- ✓ *Et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.*

T. Boubakar

Remerciement

Remerciement

Je tiens à remercier en premier lieu dieu le tout puissant de m'avoir donné
courage et santé pour achever ce travail.

Je voulais tout d'abord exprimer mon profonde reconnaissance à Monsieur «
Dr.Djaafri T et Dr. Djaafri AEK » mon encadreur et mon Co-encadreur
exemplaires, qui ont dirigé mon travail ; leurs conseils et leurs commentaires
précieux m'ont aidé à surmonter mes difficultés et de progresser dans ma
mémoire de fin d'étude.

Aussi à remercier les membres du jury qui ont accepté d'examiner ce travail.

Aussi mes remerciements s'adressent à l'ensemble des enseignants du
département de physique de l'université

Dr. Moulay Tahar de Saida et surtout mes enseignants durant mon cursus
universitaire.

Pour terminer, je remercie toutes les personnes qui ont participées, de près ou
de loin, à la réalisation de ce travail ;

Un grand merci à tous.

Résumé

L'objectif de notre travail était l'étude de l'effet de la pression sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques de l'alliage half-Heusler PdVTe. Pour ce faire on a utilisé un calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Le programme de calcul est réalisés via FP-LAPW computationnelle approches dans le cadre de l'approximation des gradients généralisée GGA paramétrée par Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) et implémenté comme une corrélation et échange fonctionnelle autant qu'une partie de calcul de l'énergie total. La prédiction de la structure des bandes d'énergies et des densités d'états montre une forte hybridisation entre les états d des atomes des métaux de transition de forte valence (Pd) et les états d des atomes du métal de transition de faible valence (V), ce qui engendre un gap half-métallique. De plus, les densités d'états totales et partielles (DOS) et les résultats des moments magnétiques de spin montrent que ce composé est à la fois stable et half-métallique ferromagnétique idéal. Les effets du volume de la maille élémentaire sur les propriétés half-métalliques et magnétiques sont très importants. Il est intéressant de noter que nos résultats du moment magnétique total pour l'alliage PdVTe égale à $3 \mu_B$ par maille élémentaire, obéit à la règle $\mu_{\text{tot}} = Z_t - 18$. La prédiction des propriétés mécanique révèle que le composé est mécaniquement stable, dure et ductile et que les liaisons métalliques dominant. Finalement, les propriétés thermiques tel que les capacités spécifiques C_v et C_p , la température de Debye, le paramètre de Grüneisen, le module d'incompressibilité, le coefficient de dilatation thermique sont étudiées pour la première fois on utilisant le modèle de Debye.

Abstract

The aim of our study is the investigation of the strain effect on the structural, electronic, magnetic and thermodynamics characteristics of the half-Heusler, PdVTe compound the calculations are carried out by the use of the First-principles spin polarized density functional theory (DFT). Calculations are accomplished within the state of the art full-potential (FP) linearized (L) augmented plane wave (APW) computational approach framed within DFT. Generalized gradient approximation (GGA) parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) is implemented as an exchange correlation functional as a part of total energy calculation. From the analysis of calculated electronic band structure as well as density of states for both compounds, a strong hybridization between d states of the higher valent transition metal (TM) atoms (Pd) and lower valent TM atoms of (V) is observed. Furthermore total and partial density of states (DOS) of ground state and the results of spin magnetic moments reveal that these compounds are both stable and ideal half-metallic ferromagnetic. The effects of the unit cell volume on magnetic properties and half-metallicity are crucial. It is worth noting that our computed results of total spin magnetic moments, for PdVTe equal to $3 \mu_B$ per unit cell, nicely follow the rule $\mu_{\text{tot}} = Z_{\text{t}} - 18$. The prediction of the mechanical properties reveals that the compound is mechanically stable, hard and ductile and that metallic bonds dominate. Finally, the thermodynamic properties such as the specific capacities C_v and C_p , the Debye temperature, the Grüneisen parameter, the bulk modulus, the coefficient of thermal expansion are studied for the first time using the Debye model.

ملخص

ان الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الضغط على الخواص البنيوية، الالكترونية، الميكانيكية، التارموديناميكية و المغناطيسية للمركب النصف-هاسلر PdVTe. من اجل ذلك استعملنا نظرية الكثافة الوظيفية DFT. أجريت الحسابات على أساس مقارنة الكمون التام للموجات الخطية المتزايدة (FP-LAPW) بتقريب معمم التدرج (GGA) في إطار نظرية باري، بارك و ارنزرهف (PBE) باعتبارها بالأخص علاقة تبادل وظيفية أكثر من كونها جزء من حساب الطاقة الكلية. من خلال التحليل البنيوي للأشرطة الطاقوية و كثافة المستويات المحسوبة من اجل المركب لوحظ تهجين قوي بين الحالات (د) للذرات ذات التكافؤ العالي (Pd) و الحالات (د) للذرات ذات التكافؤ المنخفض (V) للمعادن الانتقالية TM. من خلال دراسة كثافة المستويات العامة و الجزئية (DOS) و العزم المغناطيسي تبين أن هذا المركب هو نصف معدن ممغنط مستقر. كما أن تأثير حجم الخلية الأساسية على الخواص نصف معدنية و المغناطيسية كبير. انه لمن المهم الإشارة إلى أن نتائجنا في ما يخص العزم المغناطيسي الكلي للمركب PdVTe يساوي $3 \mu_B$ تخضع للقاعدة $\mu_{tot} = Z_T - 18$. ان دراسة الخواص الميكانيكية بينت ان المركب مستقر لين و ان الروابط المعدنية هي المسيطرة. و اخيرا تمت دراسة الخواص الترموديناميكية مثل السعات Cv و Cp، درجة حرارة دوباي، معامل غرنشن، معامل الانضغاط و معامل التمدد الحراري لأول مرة.

Table des matières

Dédicace	
Remerciements	
Résumé	
Abstract	
ملخص	
Table des matières	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale.....	01
Références Bibliographique.....	04

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

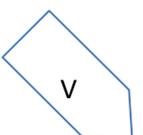
I. Introduction.....	06
I.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	07
I.1.1. L'approximation de Born Oppenheimer.....	08
I.1.2. L'approximation de Hartree-Fock.....	09
I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	10
I.2.1. Les théorèmes de Hohenberg-Koh	14
a) Le premier théorème.....	14
b) Le deuxième théorème (principe variationnel).....	14
I.2.2. Approche de Kohn-Sham.....	15
I.3. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA.....	16
I.3.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	17
I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	19
Références bibliographiques.....	20

Chapitre II : Spintronique

II.1.Introduction.....	22
II.2. Les débuts de la spintronique.....	24
II.3. La magnéto-résistance géante et les têtes de lecture pour disques durs.....	25
II.4. La magnéto-résistance tunnel et les mémoires magnétiques à accès aléatoire.....	27
II.5. L'injection de spin et les composants actifs.....	29
II.6. Les semi-conducteurs magnétiques et l'intégration ultime.	30
II.7. Conclusion.....	31
Références bibliographiques.....	32

Chapitre III :Investigation des propriétés Physiques de l'alliage PdVTe par la méthode FP-LAPW

III.1 Introduction.....	34
III.2 L'électronique de spin (spintronique).....	35
III.3 Définition d'un matériau half-métallique.....	36
III.4 Description des éléments du composé PdVTe.....	37
III.4.1 Le palladium.....	37
III.4.2 Le vanadium.....	38
III.4.3 Le tellure.....	39
III.4 Structure du composé PdVTe.....	40
III.5 Les détails de calcul.....	42
III.6 Résultats et discussion.....	42
III.6.1. Les propriétés électroniques et magnétiques	42
III.6.2. L'origine de l'écart half-métallique.....	44
III.6.3. Les propriétés mécaniques.....	49
III.7. Les propriétés thermodynamique.....	51



III.8. Conclusion.....	57
III.9. Perspective.....	58
Référence bibliographiques.....	59

Liste de figures

Fig I.1 : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT	13
Fig II.1 : variation des densités (a) et des conductivité (b) en fonction du spin.....	25
Fig II.2 : Magnéto-résistance géante <i>spin-valve</i>	26
Fig II.3 : Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.....	27
Fig II.4 : dispositif pour la fabrication des couches minces.....	30
Fig III.1 : Représentation de l'élément Pd	37
Fig III.2 : Représentation de l'élément V.....	38
Fig III.3 : Représentation de l'élément Te.....	39
Fig III.4 : La structures Cl_b adaptées par les alliages half-Heusler PdVTe	40
Fig III.5 : la variation de l'énergie en fonction du paramètre $R_{MT}K_{max}$	41
Fig III.6 : la variation de l'énergie en fonction du nombre de points K.....	41
Fig III.7 : l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les états paramagnétique (PM) et ferromagnétique (FM) du composé PdVTe	43
Fig III.8 : La structure de bande électronique pour les électrons de spin majoritaires dans PdVTe.....	45
Fig III.9 : La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans PdVTe.....	45
Fig III.10 : les densités d'états DOS partiel et total calculée pour le composé PdVTe.....	46
Fig III.11 : La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans PdVTe pour 2% de dilatation et de compression	48
Fig III.12 : La variation des moments magnétiques en fonction du paramètre de maille.....	48

Fig III.13 : les variations de C_v en fonction de la température pour différente valeurs de pressions.....	52
Fig III.14 : Les variations de C_p en fonction de la température pour différente valeursde pressions.....	52
Fig III.15 : Variations de la température de Debye θ en fonction de la température pour différentes pressions.....	53
Fig III. 16 : Variations du paramètre de Grüneisen en fonction de la température pour différentes pressions.....	54
Fig III.17 : Variations du module d'incompressibilité en fonction de la température pour différentes pressions.....	55
Fig III.18 : Variations du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différentes pressions.....	56

Liste des tableaux

Table 1. Les valeurs estimées du paramètre de maille a_0 , volume V_0 , l'énergie E_0 et la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique ΔE	44
Table 2. Le moment magnétique total (μ_{tot}), le moment magnétique local de chaque élément et le moment magnétique dans la région interstitielle(μ_{int}).....	44
Table 3: les valeurs estimées des constantes élastiques C_{ij} (GPa), B (GPa), G (GPa), B/G, A, E et ν	50

Introduction générale

Introduction générale

L'électronique consiste à utiliser des charges électrique pour capter, transmettre et exploiter de l'information, mais au-delà de sa charge, chaque électron possède un moment magnétique (le spin). cette caractéristique n'est pas utilisée en électronique classique puisque les porteurs de charge ont un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants. L'électronique de spin « ou spintronique » [1] se propose d'utiliser cette propriété supplémentaire de spin de l'électron en plus de sa charge pour guider les électrons et créer des courants afin d'améliorer la performance des dispositifs de stockage informatique [2].

Dans les années 30, sir Nevill Mott, prix Nobel de physique, a émis l'idée que le spin de l'électron intervient dans la conduction électrique. Cette idée fut reprise par Albert Fert, directeur scientifique au CNRS/Thalès, dans les années 70. Il montra l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans des métaux magnétique comme le fer et le nickel. Mais les chercheurs se heurtaient à un problème dans tels matériaux ; le spin de l'électron ne reste stable que sur une distance de l'ordre de $0,1 \text{ \AA}$ en moyenne et au-delà il s'inverse. Cette distance est appelée distance de relaxation du spin, c'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [3].

Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique (Grunberg, Schreiber et al. 1986), et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendants, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud-Orsay [4], et celle de Peter Grunberg du centre de recherche de Jülich en Allemagne (Baibich, Broto et al. 1988 ;Binash, Grunberg et al. 1989).

La révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semi-conducteurs. La possibilité de combiner, la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément semi-conducteur) [1,5,6], devait ouvrir la voie à une génération de composants électronique ou optoélectronique « intelligents » combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communications sur une même puce.

Les matériaux magnétiques à base de la phase cristallographique $C1_b$ particulièrement les alliages semi-Heusler ont un grand intérêt pour les théoriciens et les expérimentateurs, car ils ont d'abord été considérés par Heusler [1,19]. Les alliages plein et semi-Heusler ont exposés un effet de mémoire de forme magnétique, la super-élasticité induite par le champ magnétique et les changements à l'aimantation induite par la grande tension, ont récemment fait l'objet très attractif de recherches actuelles [2-18].

Dans le présent travail, nous étudions les propriétés électroniques magnétique, mécanique et thermodynamique et le comportement half métallique du composé PdVTe par la méthode des premiers principes.

Nous avons utilisé dans nos calculs le code WIEN2K , basé sur la méthode des ondes plans augmentées linéarités (FP-LAPW) [15], l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé GGA [16,17]. Nous travail comporte trois chapitres. Le premier chapitre illustre la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory) DFT. Premièrement on discute les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et un système de particules indépendantes amène à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électronique. Ensuite on passe à la présentation de la DFT, qui a été élaborée dans les années soixante par Hünenberg et Kuhn [18,19], dont l'idée est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle $F[\rho]$ de la densité, cette fonctionnelle est universelle, à condition de connaître $F[\rho]$, ou du moins une bonne approximation de celle-ci. Nous pouvons donc obtenir l'énergie de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque, et par conséquent, les propriétés de l'état fondamental peuvent être obtenues. Le deuxième chapitre est consacré à exposé l'historique de la technologie de la spintronique et son principe de fonctionnement. Enfin dans le troisième chapitre nous présentons nos résultats obtenus concernant l'investigation des propriétés structurale, électronique, magnétique, thermodynamique et le comportement half métallique de l'alliage Half-Heusler PdVTe.

Références Bibliographiques :

- [1] Heusler F, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **5**, (1903) 219
- [2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow Appl. Phys. **55**, (1984) 2151
- [3] I. Galanaki and P. H. Dederich, J. Phys.: Condens. Matter **676**, (2005) 1
- [4] K. Endo, T. Phayama and R. Kitamura, J. Phys. Soc. Jpn. **19**, (1964) 1494
- [5] J. Kubler, Physica B **127**, (1984) 257
- [6] R. Dunlap, G. Stroink and K. Dini, J. Phys. F: Met. Phys. **16**, (1986) 1083
- [7] W. Zukovski, A. Andrejezuk, L. Dobrzyeski, M. J. Cooper, M. A. G. Dixon, S. Gardelis, P. K. Lawson, T. Buslaps, S. Kaprzyk, K. U. Neumann and K. R. Ziebeck, J. Phys.: Condens. Matter **9**, (1997) 10993
- [8] J. Worgull, E. Petti and J. Trivisonno, Phys. Rev. B **54**, (1996) 15695
- [9] S. Plogmann, T. Schlatholter, J. Braun and M. Neumann, Phys. Rev. B **60**, (1999) 6428
- [10] S. Ishada, J. Ishada, S. Asano and J. Yamashita, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, (1978) 1239
- [11] J. Kubler, A. R. Williams and C. B. Sommers, Phys. Rev. B **28**, (1983) 1745
- [12] S. Fujii, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, (1989) 3657
- [13] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, J. Phys. Chem. Solids **34**, (1973) 1647
- [14] A. A. Aquela, J. Enkovaara, K. Uliakko and R. E. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter **11**, (1999) 2017
- [15] V. A. Chernenko, V. A. L'vov, R. Mullner, G. Kostorz and T. Takagi, Phys. Rev. B **69**, (2004) 134410
- [16] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov and G. E. Rudenski, Mater. Trans. **47**, (2006) 599
- [17] R. A. de Groot, A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater. **61**, (1986) 330
- [18] A. Bouhemadou, R. Khenata and B. Amrani, Physica B **404**, (2009) 3534
- [19] M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, J. Wijngaard, C. F. van Bruggen, C. Haas and K. H. J. Buschow, J. Phys.: Condens. Matter **1**, (1989) 2341

Chapitre I :

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I. Introduction :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, r_3 \dots, r_N)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées.

En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un important d'électrons [1].

I.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé N_e électrons de coordonnées \vec{r}_i et de masse m_e et charge e , et N_N noyaux de coordonnées \vec{R}_N et de nombre atomique Z_N et de masse m_N , l'équation de Schrödinger s'écrit [2] (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du Dirac) :

$$(H-E)\Psi = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} - E)\Psi = 0 \dots\dots\dots (I.1)$$

Où $T_e = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$

$T_n = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{m_N}$; est l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{nn} = \sum_{i=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|R_N - R_{N'}|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction entre

les noyaux.

$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction entre les

électrons.

$V_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|R_N - r_i|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons

– noyaux).

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé.

I.1.1. L'approximation de Born Oppenheimer :

Le noyau est constitué des protons et de neutrons (la masse de proton est proche à celle de neutron), la masse du proton est 1836 supérieure à celle de l'électron. Par conséquent, on peut négliger en 1ère approximation l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons, c'est 1 approximation dite adiabatique de Born Oppenheimer, on peut écrire la fonction d'onde dans ce cas comme [2]

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_N\}) = \Phi_{R_N}(\{r_i\}, X\{R_N\}) \dots\dots\dots (I.2)$$

Où $\Psi(\{r_i\})$ et $X(\{R_N\})$ sont respectivement la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde des noyaux figés. Si on remplace l'équation (I.2) dans (I.1) on peut montrer que

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^{N_N} \sum_{N'<N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|R_N - R_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|R_N - r_i|} \right\} \Phi_{R_N}(\{r_i\}) = E_{ei}(R_N) \Phi_{R_N}(\{r_i\}) \dots\dots\dots (I.3)$$

La fonction $\Phi_R(\{r_i\})$ est une fonction propre de l'hamiltonien avec la valeur propre $E_{ei}(R_N)$ pour les positions (R_N) des noyaux figés. Born et Oppenheimer ont montré que le mouvement des noyaux est régi par l'équation suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} = E_{ei}(R_N) X(\{R_N\}) = E_{nucl} X(\{R_N\}) \right] \dots\dots\dots (I.4)$$

Où $E_{ei}(R_N)$ est l'énergie électronique évaluée par l'équation (I.3) et E_{nucl} , est l'énergie des noyaux. Cependant, numériquement, pour décrire la fonction d'onde nous avons besoin des points de l'ordre *de MN* (où M est le nombre de décompositions de l'espace, et N est le nombre d'électron). Ainsi la description directe pour une telle fonction d'onde est pratiquement impossible, excepté par quelques méthodes statiques (méthodes de Monte Carlo quantique).

I.1.2. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de Schrödinger [3] :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \dots\dots\dots (I.5)$$

En remplaçant l'hamiltonien H_e par son expression, la relation (I.5) devient :

$$[\sum_i (-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i) + \sum_{i,j} \frac{U_{ij}}{r_{ij}} + \sum_{i,\alpha} \frac{U_{i\alpha}}{r_{i\alpha}}] \Psi_e = E_e \Psi_e \dots\dots (I.6)$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existantes pas entre les électrons ($U_{ij}=0$), on peut décomposer, dans ces conditions, l'équation (I.6) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permette de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendant. Dans ce but, Hartree a introduit un champ extérieur dont lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres.

Ainsi, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \dots\dots\dots (I.7)$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r_i) + f_i(r_i) \dots\dots\dots (I.8)$$

$f_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et $V(r_i)$ représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal.

Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interactions des électrons, la forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons.

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \prod_i^n \Psi_i(r_i) \dots \dots \dots (I.9)$$

$$E_e = \sum_i^n E_i \dots \dots \dots (I.10)$$

I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [4,5].

1. Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F(\rho(r)) \dots \dots \dots (I.11)$$

$\rho(r)$ est la densité électronique, $F(\rho(r))$ est une fonction universelle de ρ qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant pré entre $F(\rho(r))$ et $\rho(r)$.

$E[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système.

Le terme $\int V_e(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyau-électron.

2. La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (Démontré par le principe variationnel). Il reste donc à déterminer $E[\rho(r)]$ Avec :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \dots\dots\dots (I.12)$$

Comme on ne connaît pas l'expression de T et V_{ee} pour un système d'électrons en interaction, Kohn et Sham ont proposé alors les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \dots\dots\dots (I.13)$$

T_s : Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique que le système réel, qu'on sait calculer en introduisant une description orbitalaire .

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \Phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla^2\right) \Phi_i(r) dr \dots\dots\dots (I.14)$$

f_i : Nombre d'occupations des orbitales, d'où $\rho(r) = \sum_i f_i \int |\Phi_i|^2$

D'autres parts,

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \dots\dots\dots (I.15)$$

E_H : Energie de Hartree qui représente l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charges classique (qui ne prend pas en compte la distribution discrète des électrons). Elle s'écrit :

$$E_H [\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \dots\dots\dots (I.16)$$

Finalement, $F[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_s [\rho(r)] + E_H [\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots \dots \dots (I.17)$$

Où $E_{xc}[\rho(r)] = \{ V_{ee}[\rho(r)] - [\rho(r)] \} + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)])$

E_{xc} : est l'énergie d'échange-corrélation non prise en compte dans T_s et E_H , qui représente la seule inconnue de notre problème. Ce terme n'est pas facile à calculer, mais il a l'avantage d'être beaucoup plus petit que les autres termes. Cependant plusieurs approximations et para-métrisations sont proposées. L'équation de Schrödinger à résoudre devient alors :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \dots \dots \dots (I.18)$$

Avec :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_H [(r)] + E_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\Phi_i(r)|^2 \dots \dots \dots (I.19)$$

Φ_i : sont les états à une seule particule.

$$V_H [(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$$

Représente le potentiel de Hartree.

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

Est le potentiel inconnu d'échange-corrélation.

Plusieurs formules sont proposées pour traiter le terme d'échange-corrélation, en s'appuyant sur certaines approximations (voir le paragraphe suivant). Finalement, sur la figure (I.1), un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la DFT.

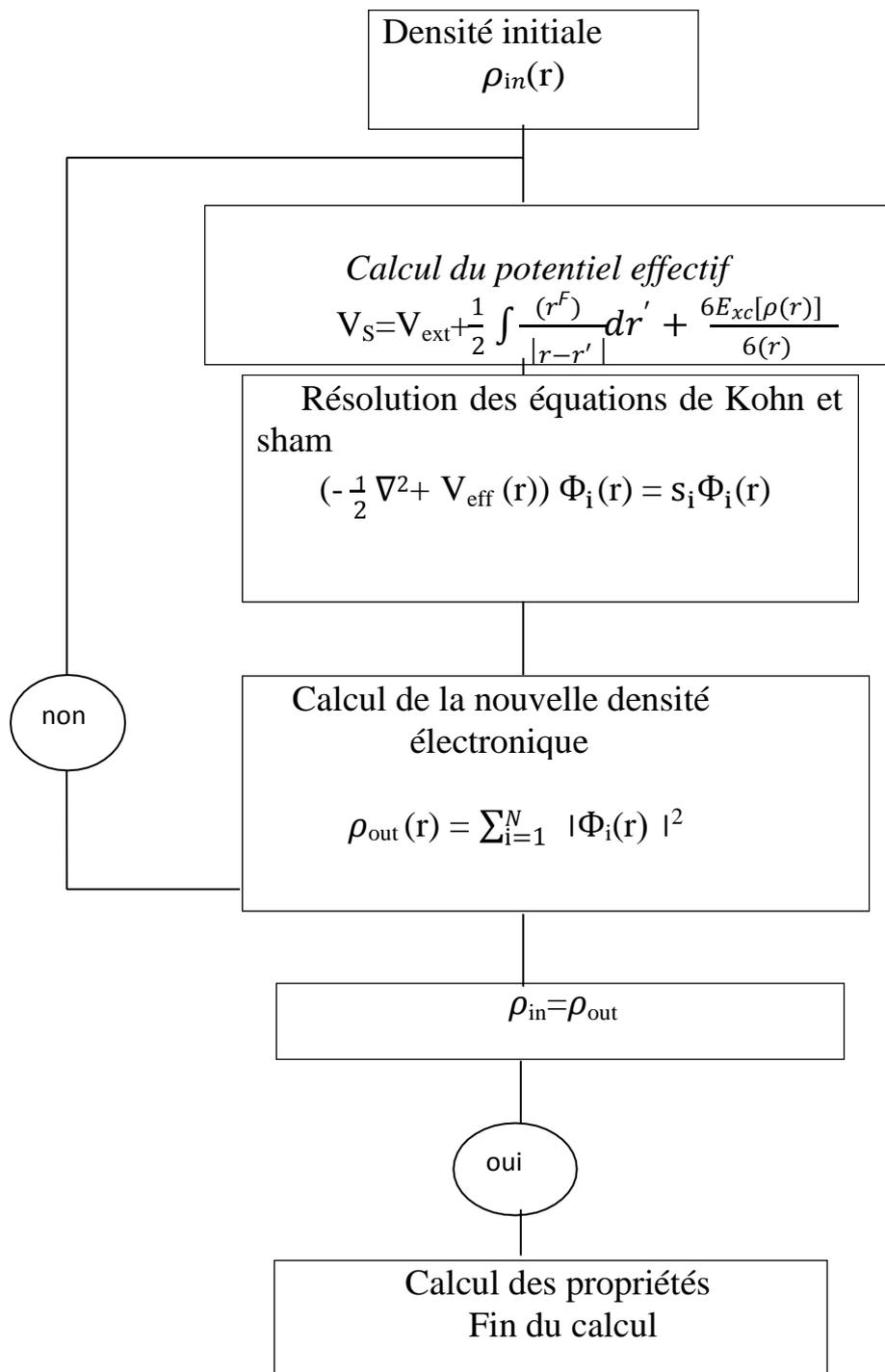


Figure I.1 : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT

I.2.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

a) Le premier théorème :

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [4].

b) Le deuxième théorème (principe variationnel) :

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$.

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante[4] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \dots\dots(I.20)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme *Exc*.

I.2.2. Approche de Kohn-Sham :

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (I.20) est inconnue. Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante [5]:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] \dots\dots\dots (I.21)$$

Où

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,}$$

$$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^N \int \frac{Z_i(r)}{|r-R'_i|} dr \quad \text{est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,}$$

L'énergie cinétique de l'état fondamentale $T_0[\rho]$ de notre système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \Phi_i^{KS}(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Phi_i^{KS}(r) dr \dots\dots\dots (I.22)$$

Où Φ_i^{KS} sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i^{KS}|^2 \dots\dots\dots (I.23)$$

L'énergie cinétique du système réel prend la majeure partie de l'énergie cinétique exacte. La différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif de l'état fondamental $\Delta T = T_{réel} - T_0$ est petit devant $T_{réel}$.

Le dernier terme de l'équation (I.21) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation.

Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation et il contient :

la différence, ΔT , entre l'énergie cinétique du système, $Tréel$, et l'énergie cinétique calculée à partir du système fictif. Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$H^{ks}\Phi_i^{ks} = E_i\Phi_i^{ks}(r) \dots\dots\dots (I.24)$$

$$(T+V_{ee}+E_{xc}+V_{ext}) \Phi_i^{ks}(r) = E_i\Phi_i^{ks}(r) \dots\dots\dots (I.25)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{i=1}^{N_i} \int \frac{Z_i(r)}{|r-R'_i|} dr + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right] \Phi_i^{ks}(r) = E_i \Phi_i^{ks}(r) \dots\dots (I.26)$$

V_{xc} Est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (I.27)$$

Les fonctionnelles Exc sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie s_{xc} qui dépend de la densité d'électrons :

$$E_x[\rho(r)] = \int \rho(r) s_{xc}[\rho(r)] dr \dots\dots\dots (I.28)$$

Si nous connaissons la fonctionnel exacte E_{xc} l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte.

Sachant que :

$$E_x[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \dots\dots\dots (I.29)$$

I.3. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA :

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie sxc d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [6].

I.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et

Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans lestravaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelonsd'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [7,8].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \dots\dots\dots(I.30)$$

Où n constante

Dans un système inhomogène, avec $n = n(r)$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \dots\dots\dots(I.31)$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace:

$$T_s^{LDA}(r) = \int d^3r T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \dots\dots(I.32)$$

Avec l'approximation $T_s[n] \approx T_s^{\text{LDA}}[n]$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_s en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante *de* l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité $n = \text{constante}$ par $n(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $n(r)$. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{\text{LDA}} = \int s_x[n(r)]n(r)dr \dots\dots\dots (I.33)$$

Où $s[n(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\bar{\nabla}n(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation [9]:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r s(n(r), \bar{\nabla}n(r)) \dots\dots\dots (I.34)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $((r), \bar{\nabla}n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof [10] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N .

Références Bibliographiques :

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical methods*, Cambridge University Press, (2004).
- [3] M. Bornet, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik*, Vol. **389** (1927) 457.
- [4] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.***136** (1964) 864.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133.
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [7] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 1017.
- [8] R. M. Wentzcovitch, L. M. Cohn and P. K. Lam, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 6058.
- [9] J. A. Sanjurjo et al, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 4579.
- [10] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter.* **10** (1995) 7995.
- [11] Richard M. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, (2004) 173
- [12] [http:// en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory)
- [13] J. Dobson et al, *Physical. Review. Lett* **96**, (2006) 073201
- [14] J. Tao and John P. Perdew, *Physical. Review. Lett.* **95**, (2005) 196403
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *Physical. Review. B* **23**, (1981) 5048
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Physical. Review. Lett.* **45**, (1980) 566
- [17] [http:// cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis/thesis/node13.html](http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis/thesis/node13.html)
- [18] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, (1989) 689
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, (1980) 1200
- [20] K. Burke, J. P. Perdew, and M. Levy, in *Modern Density Functional Theory*, J.M. Seminario and P. Politzer, Eds , Elsevier, Amsterdam (1995)
- [21] A. D. Becke, *Physical. Review. A* **38**, (1988) 3098
- [22] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, *Physical. Review. B* **40**, (1989) 1997
- [23] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **97**, (1992) 9173
- [24] D. Porezag and M. R. Pederson, *J. Chem. Phys.* **102**, (1995) 9345
- [25] D. R. Hamann, *Physical. Review. Lett.* **76**, (1996) 660
- [26] G. Ortiz, *Physical. Review. B* **45**, (1992) 328
- [27] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Schffler, P. Blaha, and K. Schwarz. *Computer Physics communications* . **126**, (2000) 294-309

Chapitre II : **spintronique**

II.1 Introduction

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

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. Dans les métaux magnétiques usuels (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électrique.

L'asymétrie de spin des porteurs du courant est la première brique de base de la spintronique. Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique.

En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable.

En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle : C'est l'approximation de Mott, la deuxième brique de base de la spintronique.

Par ailleurs, tout phénomène de diffusion nécessitant un état final dans lequel la particule peut être diffusée, on comprend tout de suite que dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons (et donc la densité d'états vides) est différent pour les électrons de spin up et de spin down, la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (up) ou antiparallèle (down) par rapport à l'aimantation macroscopique locale. Cette propriété, appelée diffusion dépendant du spin, est la troisième brique de base de la spintronique.

Enfin, lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin

décroît progressivement. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de Spin, importante. Cet effet d'accumulation de spin est la quatrième brique de base de la spintronique.

L'asymétrie de spin, la diffusion dépendante du spin, l'approximation de Mott et l'accumulation de spin sont à l'origine des propriétés originales observées dans l'hétérostructures alternant métaux magnétiques, métaux non magnétiques, isolants et semi conducteurs. Une description plus détaillée de ces effets peut être trouvée dans la référence [1].

II.2. Les débuts de la spintronique :

La spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le *spin* des électrons. Son développement a suivi la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [1, 2].

Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du *spin* sur la mobilité des électrons dans ces matériaux.

Cette influence, d'abord suggérée par Mott [3] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [4, 5]. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence.

De nombreux autres phénomènes exploitant aussi le *spin* des électrons se sont ensuite révélés et, aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions qui seront traitées dans la suite de ce chapitre.

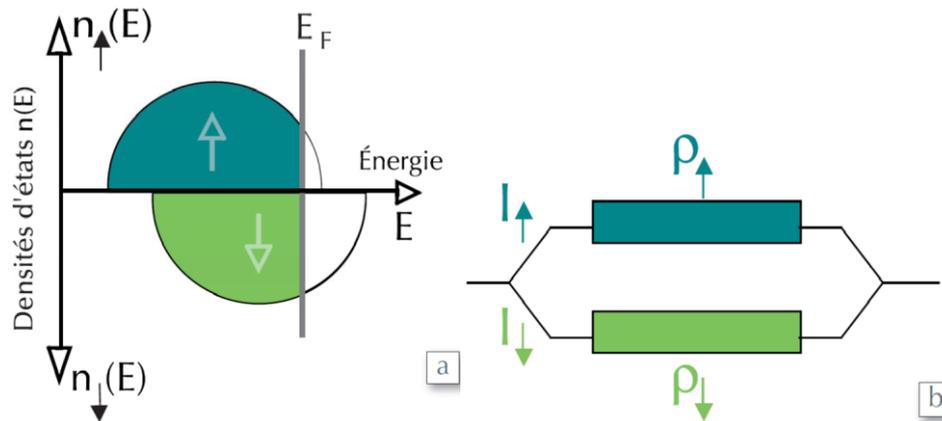


Fig II.1 : variation des densités (a) et des conductivité (b) en fonction du spin.

II.3. La magnétorésistance géante et les têtes de lecture pour disques durs :

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la Magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'A. Fert [2]. Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Les amplitudes observées sont d'un, voire de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans des métaux simples (figure 1).

Des structures artificielles plus complexes, appelées vannes de spin, ont ensuite été développées à IBM-Almaden pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. Dans la géométrie usuelle où le courant électrique circule

parallèlement au plan des couches, la magnétorésistance géante est directement liée au phénomène de diffusion dépendant du spin. Cependant, dans le cas particulier où le courant circule perpendiculairement au plan des couches, l'effet d'accumulation de spin devient également important.

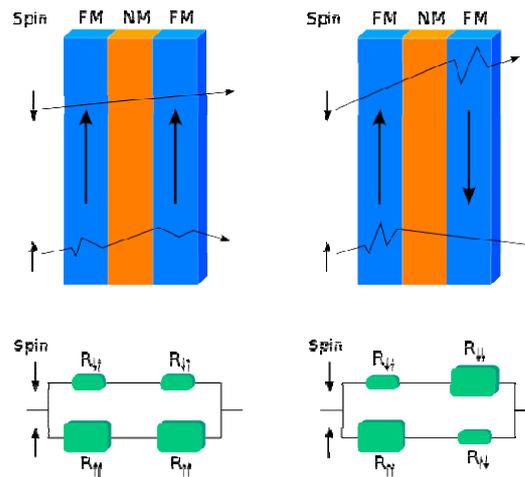


Fig II.2 : Magnétorésistance géante *spin-valve*

La magnétorésistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information (e.g. disque dur, floppy, bande, ...) et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance.

Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs (environ 1 milliard de têtes par an) est constituée de têtes magnéto résistives de type vanes de spin. En parallèle, les

applications comme capteurs de champ ultra sensibles pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor.



FigII.3 : Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur

II.4. La magnétorésistance tunnel et les mémoires magnétiques à accès aléatoire :

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel, a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques [3].

Un comportement similaire est observé, à savoir une variation importante de la résistance de la jonction lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient.

La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, soit une variation relative proche de 50%, associée l'impédance élevée (de 0.1 à 100k Ω), proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels, permettent d'envisager

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

La nature intrinsèquement stable du magnétisme permet d'envisager la réalisation de mémoires qui combindraient la rapidité des SRAM, la densité des DRAM et le caractère non volatile des Flash. Des prototypes fonctionnels de MRAM ont déjà démontré la validité de l'approche et la plupart des grands groupes industriels du domaine de la microélectronique projettent la mise sur le marché rapide de composants fonctionnels.

Paradoxalement, malgré l'avènement imminent de produits commerciaux, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que présentant le même comportement « macroscopique » que la magnétorésistance géante, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel est différent.

Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.

Un autre enjeu important du domaine est la recherche de matériaux ferromagnétiques demi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent (l'asymétrie de spin est de 100%).

Parmi ces matériaux, les manganites du type LaSrMnO_3 ont permis d'obtenir des amplitudes de magnétorésistance tunnel de 1800% correspondant à une polarisation en spin de l'émission tunnel de 95%. Cependant la température maximale utile de LaSrMnO_3 est trop basse pour des applications dans

l'électronique grand public. D'autres pistes sont actuellement à l'étude pour obtenir des matériaux demi-métalliques de température de Curie plus élevée. Enfin, un autre challenge concerne la commutation de la cellule de mémoire magnétique, effectué aujourd'hui en quelques nanosecondes par

application d'un champ magnétique créé par des lignes de courant. La réduction du temps de commutation et de la puissance consommée lors du processus d'écriture est aujourd'hui le principal écueil au développement des MRAM.

Parmi les approches envisagées, la commutation directe à partir d'un courant électrique polarisé en spin (e.g. a forte asymétrie de spin) a récemment été Démontrée [4].

II.5. L'injection de spin et les composants actifs :

L'étape suivante après les MRAM devrait logiquement être l'intégration de matériaux magnétiques et semi-conducteurs dans une même hétérostructure, dite « hybride ».

L'objectif est ici d'obtenir des composants qui combinent les propriétés de matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin et la capacité des semi-conducteurs à manipuler des signaux électrique ou optiques. Par exemple, un concept de transistor de spin a ainsi été proposé, dans lequel un courant polarisé en spin circule dans un canal semi-conducteur entre une source et un drain ferromagnétiques, le spin des porteurs dans le canal semi-conducteur pouvant être modulé par une tension de grille et/ ou un champ magnétique [5].

Une modification de l'orientation magnétique de la source ou du drain change les propriétés du transistor, ce qui permet d'imaginer des composants

reprogrammables à volonté par modification de reconfiguration d'éléments magnétiques.

D'autres composants ont été récemment proposés, comme une diode électroluminescente magnétique (spin-LED), un interrupteur de spin ou encore un filtre à spin.



FigII.4 : dispositif pour la fabrication des couches minces.

II.6. Les semi-conducteurs magnétiques et l'intégration ultime :

Les progrès ont été assez lents dans le domaine des composants hybrides, en raison de la difficulté à injecter efficacement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, en raison de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs ferromagnétiques qui pourraient être hétéro-épitaxiés sur le semi-conducteur « actif ». Ainsi l'arséniure de gallium GaAs devient ferromagnétique au-dessous de 150 K quand on le dope avec du manganèse.

Il est par ailleurs facile à intégrer dans la filière technologique des semi-conducteurs de composés III-V (GaAs, AlAs, InP,..) dont le domaine d'application se situe dans le domaine de l'opto-électronique et l'électronique rapide. Pour envisager sérieusement des applications, il est maintenant indispensable de trouver d'autres composés semi-conducteurs ferromagnétiques.

pouvant fonctionner à des températures nettement au dessus de la température ambiante.

A plus long terme, l'enjeu majeur serait de pouvoir intégrer un semi conducteur magnétique dans la filière technologique du silicium et créer ainsi des composants hybrides en électronique grand public.

II.7. Conclusion :

L'électronique de spin est encore une science en devenir dont nous n'entrevoions qu'une partie du potentiel. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique) à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur) devrait ouvrir la voie à une génération de composants électronique ou optoélectroniques « intelligents », combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce.

La découverte de la GMR résulte de la rencontre entre des progrès technologiques et une base de physique fondamentale, décrivant l'influence du spin sur le transport électronique dans les matériaux ferromagnétiques. On réalisa rapidement quelles applications importantes on pouvait tirer de l'exploitation simultanée de la charge et du spin des électrons, et cela déclencha une recherche active, qui révéla d'autres phénomènes exploitant également l'influence du *spin* en électronique. La spintronique se développe maintenant sur de nombreux nouveaux axes et sera très certainement à la base d'applications technologiques dans de multiples domaines.

L'avènement des MRAM en substitution des mémoires Flash telles qu'utilisée aujourd'hui, par exemple, dans les applications nomades (téléphones portables, assistants personnels, appareils photo numériques, etc...) n'est que le premier pas d'une révolution annoncée.

Références Bibliographiques :

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- [2] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [3] N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* 153 (1936) 699.
- [4] A. Fert et I. A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1190, *J. Physique* 32 (1971) C1-46, *J. Phys. F* 6 (1976) 849.
- [5] B. Loegel et F. Gautier, *J. Phys. Chem. Sol.* 32 (1971) 2723.

Chapitre III :
Investigation des
propriétés Physiques de
l'alliage PdVTe

III.1 Introduction

Les matériaux magnétiques à base de la phase cristallographique Cl_p particulièrement les alliages half-Heusler ont eu un grand intérêt pour les théoriciens et les expérimentateurs depuis leurs découvertes par Heusler [1-25]. Les alliages full et half-Heusler présentent un effet de mémoire de forme magnétique, la super-élasticité induite par le champ magnétique et les changements à l'aimantation induite par la grande tension, ont récemment fait l'objet très attractif de recherches actuelles [2.18].

Dans le présent travail, nous étudions les propriétés structurale, électroniques, magnétique et le comportement half-métallique du composé PdVTe par la méthode des premiers principes. L'importance de ce matériau est remarqué à travers l'étude des caractéristiques de la structure de bande électronique et le comportement magnétique, ce même phénomène est remarqué pour d'autres composés half-Heusler, notamment le composé NiMnSb. La plus grande différence entre les deux composés étant le moment magnétique total du composé PdVTe est supérieur au moment magnétique total du composé NiMnSb [3,19]. Selon la structure Cl_p et le nombre total des électrons de valence, le composés PdVTe avéré être un ferromagnétique half-métallique.

La structure de bande électronique de ce composé peut être caractérisée comme métallique pour le spin-up, tandis qu'il est semi-conducteur pour le sens opposé du spin.

III.2 L'électronique de spin (spintronique) :

L'électronique de spin est une discipline récente née de la rencontre de l'électronique et de magnétisme [4]. Elle permet d'améliorer les performances des dispositifs électroniques actuels mais surtout d'ouvrir de nouvelles possibilités. Pour l'instant, les recherches dans ce domaine ont surtout permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [5]. Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique.

Cette combinaison demande dans la plupart du temps d'associer plusieurs propriétés dans une seule structure ayant les caractéristiques désirées.

C'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [6].

Ce domaine de l'électronique a émergé dans les années 1988-1989 (Baibich 88-Binash 89) avec la découverte d'un effet résistif dépendant de l'aimantation dans un système multicouche : la magnétorésistance géante (GMR) (giant magnéto Resistance). L'intérêt pour ce phénomène physique a pris une ampleur considérable une dizaine d'années plus tard avec son exploitation progressive pour la réalisation de capteurs magnétiques dans les dispositifs commerciaux très courants comme les têtes de lecture des disques durs. D'autres voies sont possibles pour créer des matériaux aux propriétés utiles en électronique de spin.

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

III.3 Définition d'un matériau half-métallique :

Dans les années 1980, de Groot et al [16] sont les premiers qui ont découvert l'existence de ce nouveau type de matériau half-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de fermi à l'intérieur de l'intervalle d'énergie qui sépare la bande de conduction et la bande de valence dans la densité d'états pour une orientation de spin mais possèdent un caractère métallique pour l'autre orientation de spin (c.a.d que le niveau de fermi coupe les bandes d'énergies), cela signifie qu'une polarisation entre les spins se produit. Cette polarisation (p) peut être définie comme suit :

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

Depuis son introduction par De Groot et ses collègues, la notion de half-métallique ferromagnétique a suscité un grand intérêt. Un half-métallique ferromagnétique idéale n'a qu'une seule direction de spin pour la conduction : la structure de bande en spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre présente un gap au tour du niveau de fermi.

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

III.4 Description des éléments du composé PdVTe :

III.4.1 Le palladium :

Le palladium a été découvert en 1807 par Wollaston. Le nom de cet élément est dérivé de Pallas, la déesse grecque de la sagesse. Semblable au platine, le palladium est un métal mou argenté ou blanc. C'est le métal le moins dense du groupe du platine, où il côtoie l'iridium, l'osmium, le platine, le rhodium et le ruthénium. Dans cet ensemble, il possède aussi la plus faible température de fusion. Le palladium ne ternit pas à l'air.

Le palladium est l'élément chimique de numéro atomique 46, de symbole Pd. Il est parfois considéré comme un métal noble, pour les applications des métaux précieux. Température de Fusion 1560 °C.

Il sert aussi d'électrode dans les piles à combustible, où il est très utile pour sa faculté à capter le dihydrogène. De ce fait, il peut stocker l'hydrogène, mais est trop coûteux pour une application industrielle. Le palladium est également employé dans les alliages dentaires et en joaillerie. Électrons par niveau d'énergie : 2, 8, 18, 18, 0
Il est de Configuration électronique $4s^2 4p^6 4d^{10}$.



Fig III. 1 : Représentation de l'élément Pd.

III.4.2 Le vanadium :

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

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



Fig III.2 :Représentation de l'élément V.

III.4.3 Le tellure :

Le tellure est l'élément chimique de numéro atomique 52, de symbole Te. Ce quatrième élément du groupe (VI A) est considéré comme un métalloïde du groupe des chalcogènes. Il est de Configuration électronique $5s^2 4d^{10} 5p^4$.



Fig III. 3. Représentation de l'élément Te.

III.4 Structure du composé PdVTe :

Les alliages Heusler X_2YZ sont définis comme étant des composés intermétalliques [1] qui ont la structure $L2_1$. Par contre à la composition stœchiométrique, les alliages half-Heusler (XYZ) cristallisent dans la structure $C1_b$ comme le montre la fig.4. Les éléments associés à X, Y et Z sont Pd, V et Te, respectivement. La cellule de l'unité se compose de quatre sous-réseaux cubiques faces centrées avec les positions $(0, 0,0)$ pour Pd, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ pour V et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ pour Te. Le site $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ est inoccupé dans les composés half-Heusler.

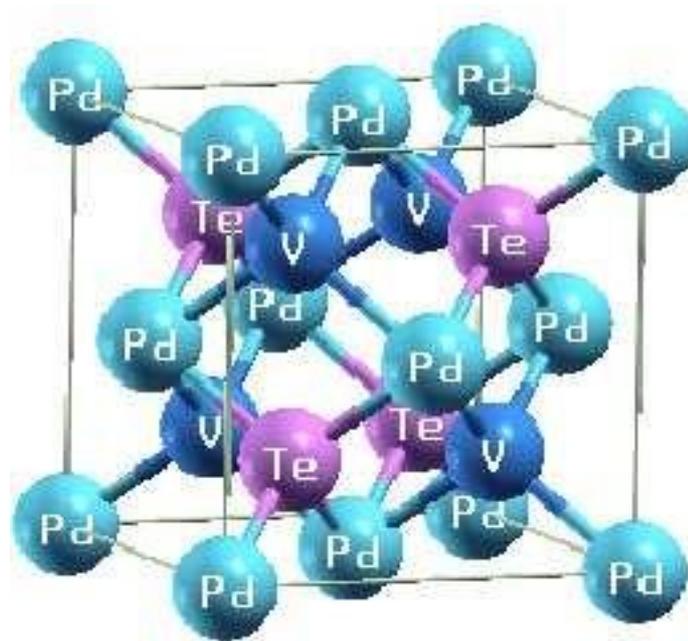


Fig III.4 : La structures $C1_b$ adaptées par les alliages half-Heusler PdVTe.

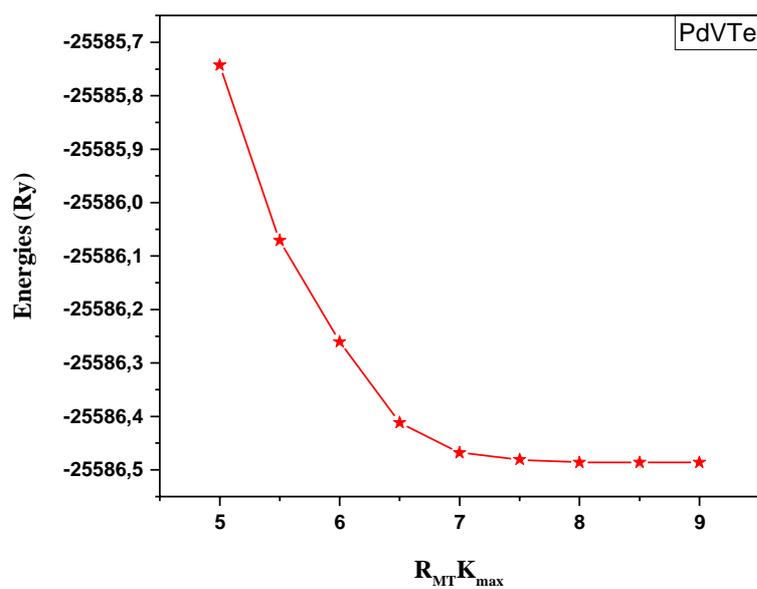


Fig III.5 : la variation de l'énergie en fonction du paramètre $R_{MT} K_{max}$

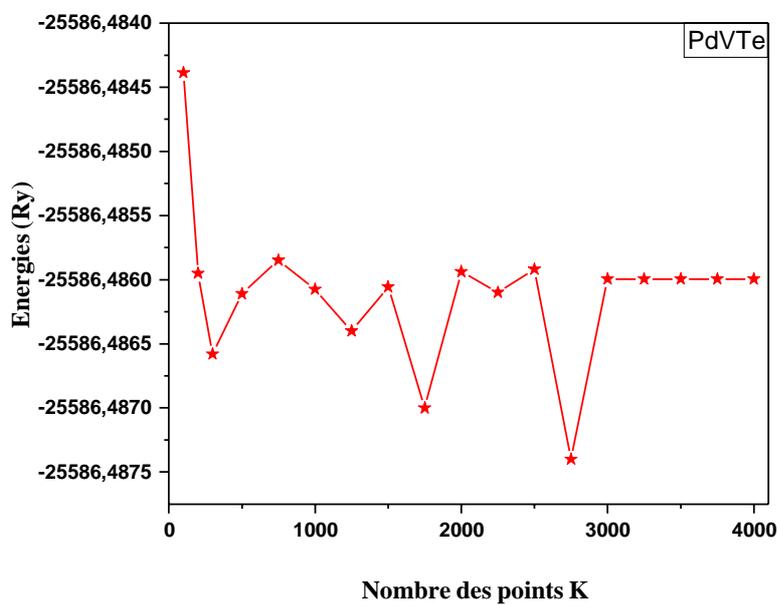


Fig III. 6 : La variation de l'énergie en fonction du nombre de points K

III.5 Les détails de calcul :

L'optimisation de la géométrie, les calculs de structure électronique et les propriétés magnétiques sont réalisées en utilisant la méthode FP-LAPW mis en œuvre dans le package WIEN2K [21]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) en fonction du paramétrage Perdew-Burke-Ernzerhoft (PBE) [22] est utilisée pour la corrélation d'échange fonctionnel, et les effets relativistes sont pris en compte dans l'approximation scalaire. A partir de la figure 5, Nous remarquons que $R_{MT}K_{max}$ égal à 8,0 et $l=10$. Nous avons choisi le rayon RMT proportionnel aux rayons ioniques correspondants et est aussi grand que possible à condition que les sphères ne se chevauchent pas. Un test de convergence de l'énergie totale par rapport au nombre de points k dans la première partie de la zone de Brillouin montrent que 3000 points k sont suffisants pour obtenir la précision de l'énergie de 10^{-5} Ry. Ce test est représenté sur la figure 6.

III.6 Résultats et discussion :

III.6.1. Les propriétés électroniques et magnétiques :

On a calculé d'abord l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les états ferromagnétique et paramagnétiques du composé PdVTe. Ces variations sont représentées sur la figure 7. le tableau (1) illustre les valeurs estimées pour la constante d'équilibre du réseau a_0 , le volume V_0 , l'énergie E_0 et la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique ΔE . qui sont déterminés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan [23].

Les structures de bandes de composé PdVTe ferromagnétique pour les spins up et down sont présentées sur la fig.8 et fig.9. Les électrons de spin up présentent le caractère métallique alors que le canal de spin minoritaire (down), il y a un écart d'énergie autour du niveau de fermi d'environ 0.213 eV.

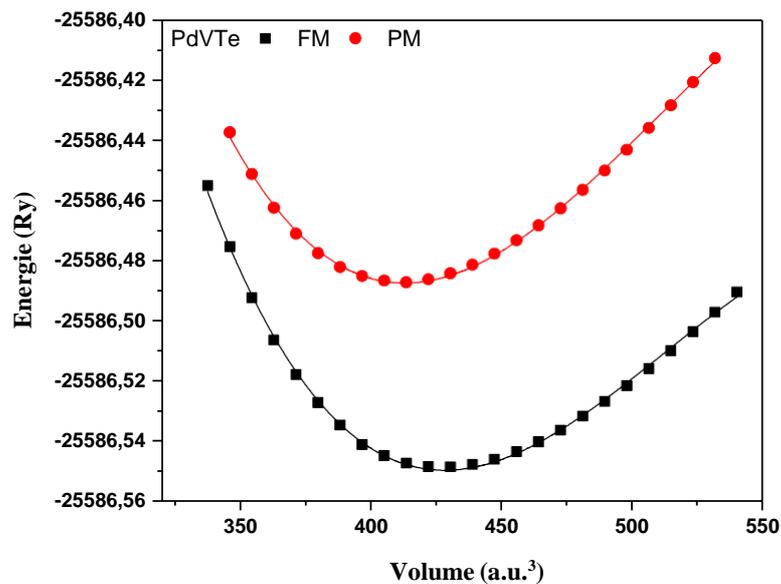


Fig III.7 : L'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les états paramagnétique (PM) et ferromagnétique (FM) du composé PdVTe.

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

	$a_0/\text{\AA}$	E_0/eV	$V_0/\text{a.u.}^3$	$\Delta E/\text{eV}$
PdVTe	6.3284	-348122.8515	427.5823	0.8489

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

composé	moment magnétique Local (μ_B)				Total (μ_B)
	Pd	V	Te	int	
PdVTe	0.02768	2.60148	-0.05081	0.42225	3.00060

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

III.6.2. L'origine de l'écart half-métallique :

En 1983, Groot et al. [25, 26] ont découvert le caractère ferromagnétique half-métallique dans les composés half-Heusler NiMnSb et PtMnSb. Depuis, plusieurs efforts ont été consacrés à l'étude des propriétés électroniques, magnétique et le comportement half métallique de ces systèmes sur la base des calculs de la structure de bande [20].

L'interaction des divers éléments sont responsables du caractère magnétique et half-métallique du composé PdVTe ; ces éléments principaux sont essentiellement la symétrie de la structure cristalline Cl_b ; les liaisons covalentes ; et l'interaction des électrons des états V-d et les états Pd-d [23].

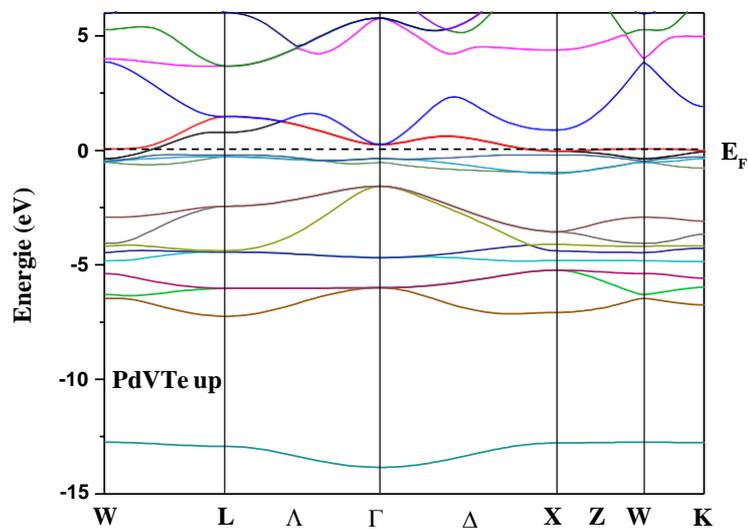


Fig III.8. La structure de bande électronique pour les électrons de spin majoritaires dans PdVTe

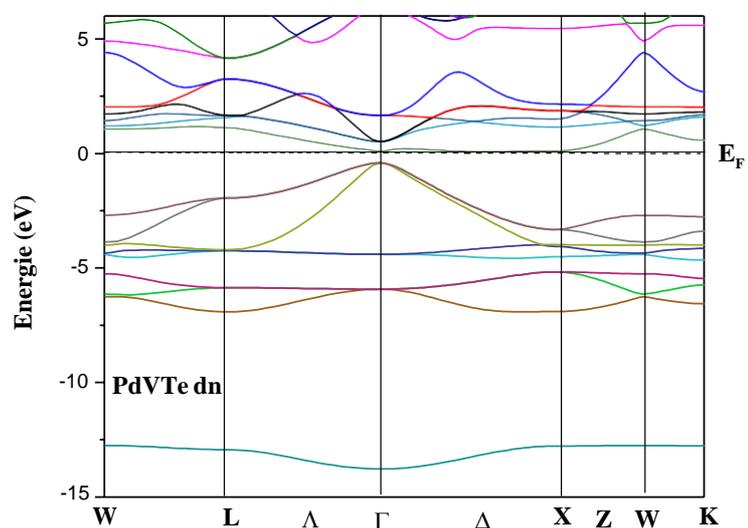


Fig III.9 : La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans PdVTe

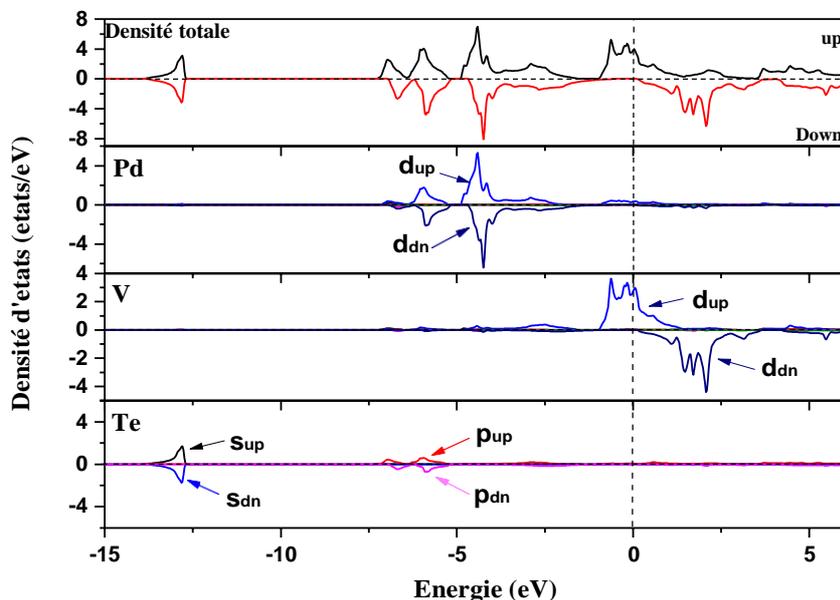


Fig III.10 : Les densités d'états DOS partiel et total calculée pour le composé PdVTe.

Dans la Figure 10, nous représentons les densités d'états totales et partielles calculé pour le composé PdVTe.

Le moment magnétique total et partiel calculé pour le composé PdVTe sont répertoriés dans le tableau 2. μ_{tot} égal à $3 \mu_B$ et situés principalement en atome V.

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

Dans les alliages full-Heusler avec la structure $L2_1$ il y a 12 bandes minoritaires entièrement occupés et le moment total $\mu_{tot} = Z_t - 24$ [28-34]. PdVTe a 21 électrons de valence, 10 de Pd, 5 de V, et 6 de Te. Le moment magnétique total calculé est en accord avec la règle de $\mu_{tot} = Z_t - 18$.

Pour vérifier la stabilité du caractère half-métallique et ferromagnétique (c.a.d le passage d'un half-métal a un métal pur) du composé PdVTe, nous avons étudié la variation du gap half-métallique en fonction du paramètre de maille dans l'intervalle $[-2\%, +2\%]$, on a remarqué que le composé PdVTe préserve son comportement half-métallique dans cet intervalle. Ce phénomène est remarqué dans la figure 11. Par contre au delà de cet intervalle le niveau de Fermi coupe les bandes d'énergies et par suite le composé devient de caractère métallique. Ce qui indique que le composé PdVTe est plus stable que les composés NiMnSb et NiCrSe [28], où la déformation renforce le comportement half-métallique et la contraction détruit cette nature. A partir de la figure 12 qui représente la variation des moments magnétique en fonction du paramètre de maille, il est clair que le moment magnétique total reste constant quelque soit la valeur du paramètre de maille dans l'intervalle $[-2\%, +2\%]$, malgré que les moments locaux varient. On peut conclure que le composé PdVTe est un matériau half-métallique ferromagnétique stable, qui peut être utilisé dans la technologie spintronique.

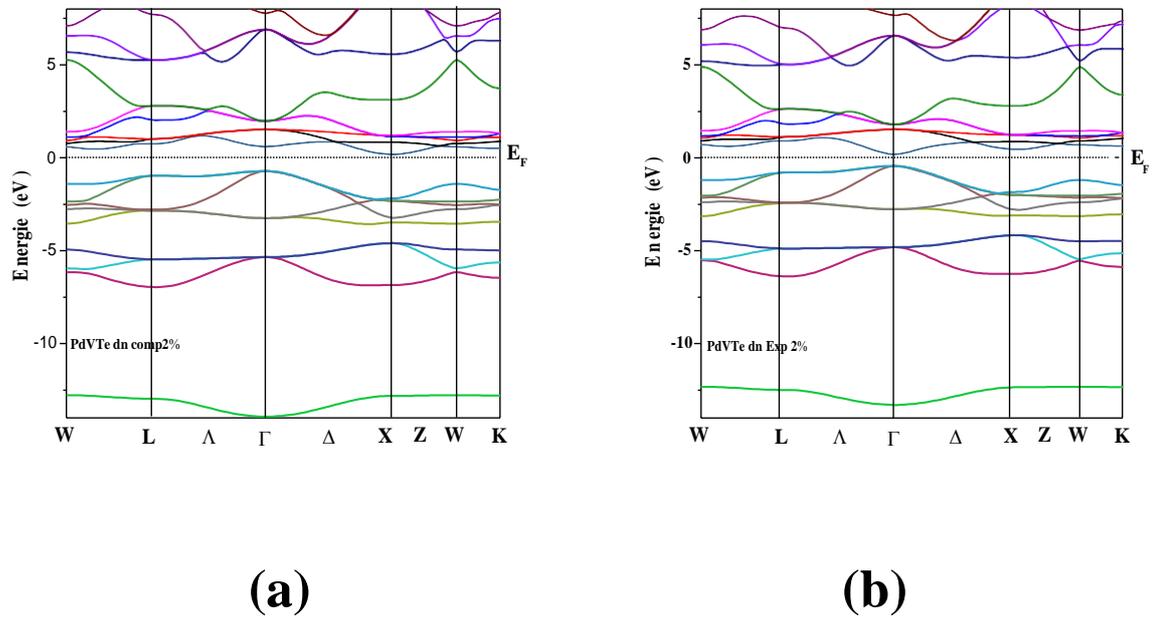


Fig III.11 : La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans PdVTe pour 2% de dilatation et de compression.

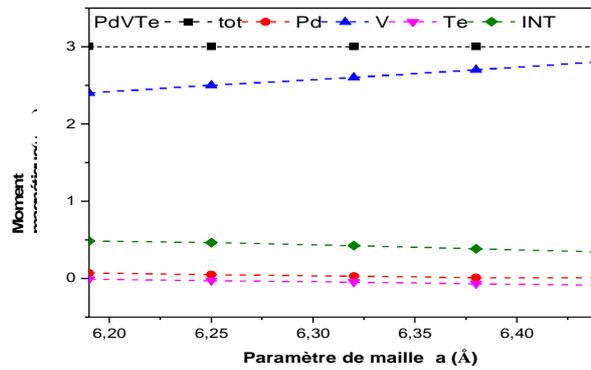


Fig III.12 : La variation des moments magnétiques en fonction du paramètre de maille.

III.6.3. Les propriétés mécaniques :

Les constantes élastiques interprètent la relation entre le comportement dynamique et mécanique du solide, et donnent des informations sur la nature des forces intervenant dans le solide et apportent une indication sur la stabilité et la rigidité des matériaux. Les constantes élastiques C_{ij} sont calculées par la méthode “stress–strain” [24].

Puisque PdVTe est cubique nous avons utilisé les critères de Born pour vérifier la stabilité de la structure. Les paramètres élastiques qui dérivent des constantes élastiques sont donnés par [29]:

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

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

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

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

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

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

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

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

Les constantes élastiques calculées du composé PdVTe de structure $C1_b$ sont données dans le tableau 3. Les résultats montrent que ce composé est mécaniquement stable.

Le module Young E donne des informations sur la rigidité du matériau. Le solide est rigide lorsque la valeur de ce module est élevée. La valeur estimée de ce module pour le composé PdVTe est 224.0045 GPa.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	ν	E	A
PdVTe	210.78	129.10	148.36	156.33	88.80	1.76	0.26	224.00	3.63

Tableau 3: Les valeurs estimées des constantes élastiques C_{ij} (GPa), B (GPa), G (GPa), B/G, A, E et ν .

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

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

La nature fragile ou ductile du matériau peut être estimée à partir du rapport de Pugh B/G et la pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$). La valeur calculé de la pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) pour PdVTe égale à -19.26.cette valeur est négative ce qui indique que ce matériau est ductile. De même pour la valeur du rapport de Pugh pour le composé PdVTe est supérieure à la valeur 1.75 ce qui confirme la nature ductile de ce matériau.

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

Enfin, le rapport B/C_{44} qui renseigne sur la plasticité est très petit pour le composé étudié. Ce composé n'est donc pas un bon lubrificateur.

III.7. Les propriétés thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques sont calculés par le modèle quasi-harmonique de Debye. La capacité calorifique à volume constant C_v et à pression constante C_p , la température de Debye Θ , le coefficient de dilatation thermique α le paramètre de Grüneisen γ et le module d'incompressibilité B sont investigués dans l'intervalle de température [0K, 1000K] d'un pas de 100K et dans un intervalle de pression [0GPa, 30GPa] d'un pas de 10 GPa.

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

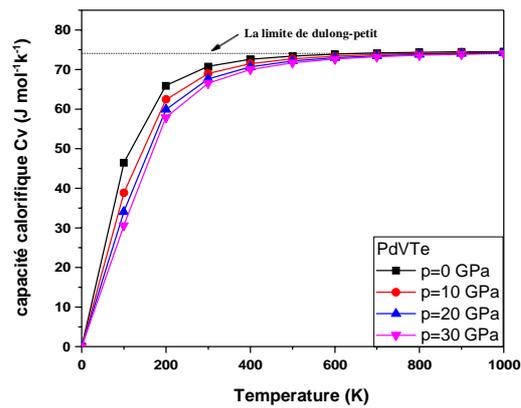


Fig III.13 : Les variations de C_v en fonction de la température pour différentes valeurs de pressions.

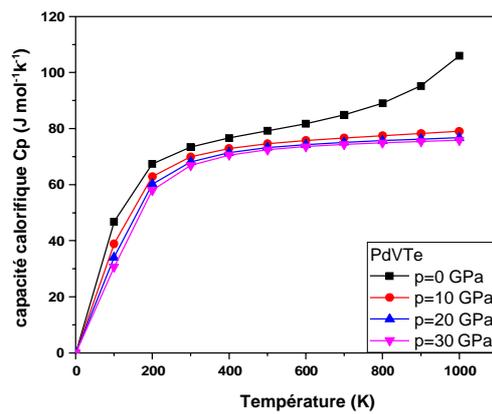


Fig III.14 : Les variations de C_p en fonction de la température pour différentes valeurs de pressions.

Il est clair a partir des figures 13 et 14 que pour les températures inférieures à 650K, les variations de C_v et C_p sont très liées a la température a cause de l'approximation anharmonique utilisée dans les calculs ; par contre a hautes température C_v prend une valeur constante ($\approx 75 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) obéissant à la règle de Dulong et Petit qui gère le comportement de tout les solide à hautes température [29]. Alors que C_v et C_p décroît en fonction de la pression.

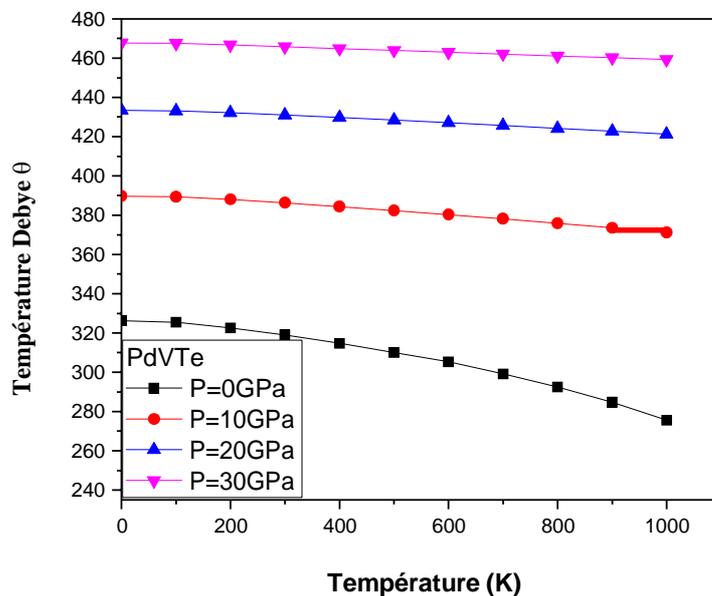


Fig III.15 : Variations de la température de Debye θ en fonction de la température pour différentes pressions.

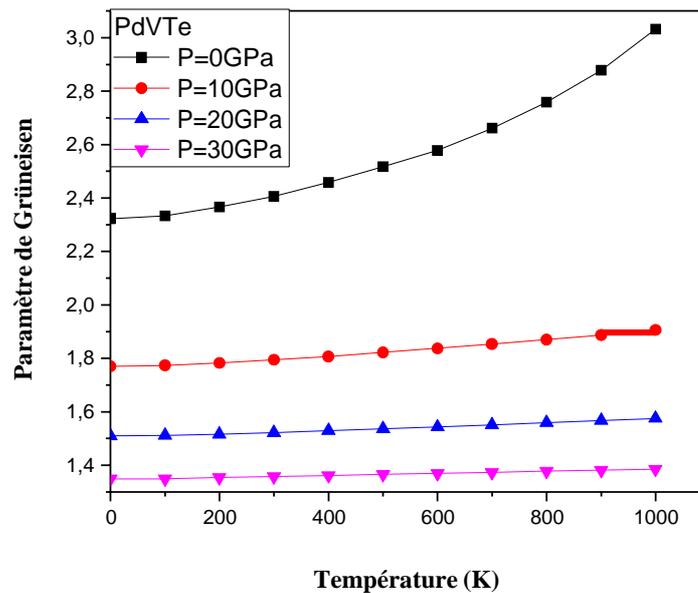


Fig III. 16 : Variations du paramètre de Grüneisen en fonction de la température pour différentes pressions.

Plusieurs propriétés physiques sont liées directement à la température de Debye, il est trouvé que Θ croît lorsque la pression augmente par contre le paramètre de Grüneisen γ décroît lorsque la température est constante cependant, quand la pression est constante la température de Debye Θ décroît et le paramètre de Grüneisen γ croît lorsque la température augmente. Les figures 15 et 16 regroupent les variations de la température de Debye Θ et du paramètre de Grüneisen γ .

Il est noté dans la Figure 17 que la relation entre le module d'incompressibilité et la pression est quasi linéaire. Le module d'incompressibilité augmente avec la pression et diminue avec la température.

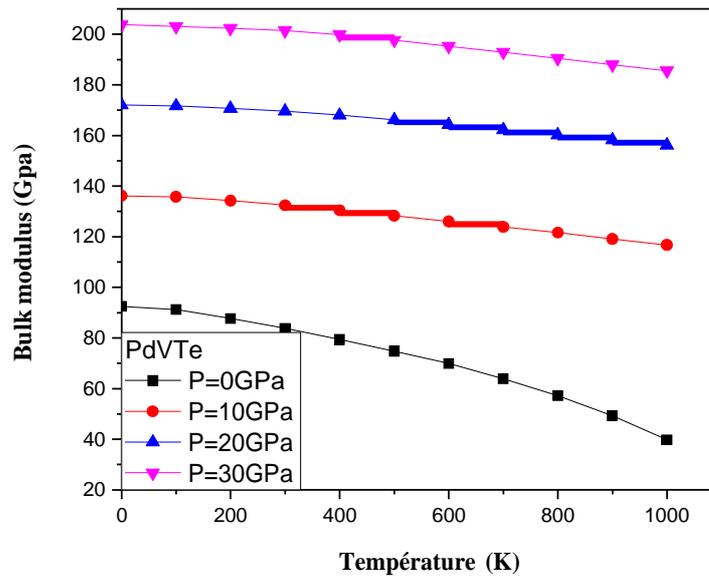


Fig III.17 : Variations du module d'incompressibilité en fonction de la température pour différentes pressions.

Le coefficient de dilatation thermique α a été prédit (figure 18). Il croit rapidement en puissance cube de la température puis tend vers une limite. Nous constatons, pour une pression donnée α augmente avec la température quand $T \leq 400\text{K}$ (à basse température), particulièrement à pression nulle, et tend progressivement à augmenter linéairement à des températures plus élevées. Quand la pression augmente, la variation de α avec la température devient plus petite.

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

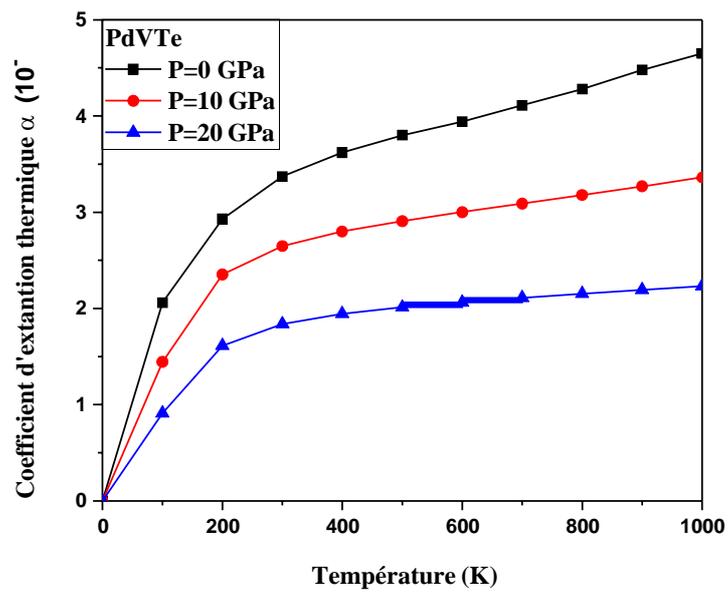


Fig III.18 : Variations du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différentes pressions.

Conclusion :

Le composé half-Heusler PdVTe est un matériau ferromagnétique half-métallique, il se comporte comme métal pour les bandes de spin majoritaire (up) et comme semi-conducteur pour les bandes de spin minoritaire (Down). L'écart provient de la forte hybridation entre les états (d) de l'atome V et l'atome Pd.

L'élément sp est très important pour les propriétés physiques des alliages Half-Heusler il assure la stabilité structurale Cl_p . Le moment magnétique total μ_{tot} est $3\mu_B$, il est situé principalement en atome V. Le moment magnétique total μ_{tot} calculé est en accord avec la règle de $\mu_{tot} = Z_t - 18$. L'étude de la variation du gap half-métallique et les moments magnétiques en fonction du paramètre de maille dans l'intervalle $[-2, +2\%]$ prouve que notre composé préserve son caractère ferromagnétique et half-métallique dans ce domaine.

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

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

3.9 Perspective :

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

Références Bibliographiques :

- [1] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5, (1903) 219.
- [2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, Appl. Phys. 55, (1984) 2151. [3] I. Galanakis and P. H. Dederichs, J. Phys. : Condens. Matter 676, (2005) 1.
- [4] K. Endo, T. Phayama and R. Kitamura J. Phys. Soc. Jpn. 19, (1964) 1494.
- [5] J. Kubler, Physica B 127, (1984) 257.
- [6] R. Dunlap, G. Stroink and K. Dini, J. Phys. F. Met. Phys. 16, (1986) 1083.
- [7] W. Zukovski, A. Andrejezuk, L. Dobrzyeski, M. J. Cooper, M. A. G. Dixon, S. Gardelis, P. K. Lawson, T. Buslaps, S. Kaprzyk, K. U. Neumann and K. R. Ziebeck, J. Phys.: condens. Matter 9, (1997) 10993.
- [8] J. Worgull, E. Petit and J. Trivisonno, Phys. Rev. B 54, (1996) 15695.
- [9] S. Plogmann, T. Schlatholter, J. Braun and M. Neumann, Phys. Rev. B 60, (1999) 6428.
- [10] S. Ishada, J. Ishada, S. Asano and J. Yamashita, J. Phys. Soc. Jpn. 45, (1978) 1239.
- [11] J. Kubler, A. R. Williams and C. B. Sommers, Phys. Rev. B 28, (1983) 1745.
- [12] S. Fujii, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. 58, (1989) 3657.
- [13] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, J. Phys. Chem. Solids. 34, (1973) 1647.
- [14] A. A. Aquela, J. Enkovaara, K. Uliakko and R. E. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter 11, (1999) 2017.
- [15] A. Deb and Y. Sakurai, J. Phys.: Condens. Matter 12, (2000) 2997.
- [16] K. Kakeshita and K. Ullakko, MRS Bulletin 27, (2002) 105.
- [17] R. Mullner, V. A. Chermenko and G. Kostorz, Ser. Mater. 49, (2003) 129.
- [18] V. A. Chernenko, V. A. L'vov, R. Mullner, G. Kostorz and T. Takagi, Phys. Rev. B 69, (2004) 134410.
- [19] S. E. Kulkova, S. V. Ereemeev and S. S. Kulkov, Solid State commun. 130, (2004) 793. pg. 49 Références chapitre III

- [20] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov and G. E. Rudenski, *Materials Transactions* 47, (2006) 599.
- [21] R. A. de Groot, A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* 61, (1986) 330. [22] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S. B. Trickey, *comput. Phys. Commun.* 59, (1990) 399.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [24] M. A. Blonco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, (2004) 57.
- [25] M. A. Blonco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, *J. Mol. Struct.Theochem.* 368, (1996)245.
- [26] E. Francisco, M. A. Blonco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 049107.
- [27] O. Merabiha, T. Seddik, R. Khenata, G. Murtaza, A. Bouhemadou, Y. Takagiwa, S. Bin Omran and D. Rached, *Journal of Alloys and Compounds* 586, (2014) 529.
- [28] A. Bouhemadou, R Khenata and B. Amrani, *Physica B* 404, (2009) 3534.
- [29] F. Peng, H. Fu and X. Yang, *Physica B* 403, (2008) 285

Résumé

L'objectif de notre travail était l'étude de l'effet de la pression sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques de l'alliage half-Heusler PdVTe. Pour ce faire on a utilisé un calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Le programme de calcul est réalisé via FP-LAPW computationnelle approches dans le cadre de l'approximation des gradients généralisée GGA paramétrée par Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) et implémenté comme une corrélation et échange fonctionnelle autant qu'une partie de calcul de l'énergie total. La prédiction de la structure des bandes d'énergies et des densités d'états montre une forte hybridisation entre les états d des atomes des métaux de transition de forte valence (Pd) et les états d des atomes du métal de transition de faible valence (V), ce qui engendre un gap half-métallique. De plus, les densités d'états totales et partielles (DOS) et les résultats des moments magnétiques de spin montrent que ce composé est à la fois stable et half-métallique ferromagnétique idéal. Les effets du volume de la maille élémentaire sur les propriétés half-métalliques et magnétiques sont très importants. Il est intéressant de noter que nos résultats du moment magnétique total pour l'alliage PdVTe égale à $3 \mu_B$ par maille élémentaire, obéit à la règle $\mu_{tot} = Z_T - 18$. La prédiction des propriétés mécanique révèle que le composé est mécaniquement stable, dure et ductile et que les liaisons métalliques dominant. Finalement, les propriétés thermiques tel que les capacités spécifiques C_v et C_p , la température de Debye, le paramètre de Grüneisen, le module d'incompressibilité, le coefficient de dilatation thermique sont étudiées pour la première fois on utilisant le modèle de Debye.

Abstract

The aim of our study is the investigation of the strain effect on the structural, electronic, magnetic and thermodynamics characteristics of the half-Heusler, PdVTe compound the calculations are carried out by the use of the First-principles spin polarized density functional theory (DFT). Calculations are accomplished within the state of the art full-potential (FP) linearized (L) augmented plane wave (APW) computational approach framed within DFT. Generalized gradient approximation (GGA) parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) is implemented as an exchange correlation functional as a part of total energy calculation. From the analysis of calculated electronic band structure as well as density of states for both compounds, a strong hybridization between d states of the higher valent transition metal (TM) atoms (Pd) and lower valent TM atoms of (V) is observed. Furthermore total and partial density of states (DOS) of ground state and the results of spin magnetic moments reveal that these compounds are both stable and ideal half-metallic ferromagnetic. The effects of the unit cell volume on magnetic properties and half-metallicity are crucial. It is worth noting that our computed results of total spin magnetic moments, for PdVTe equal to $3 \mu_B$ per unit cell, nicely follow the rule $\mu_{tot} = Z_T - 18$. The prediction of the mechanical properties reveals that the compound is mechanically stable, hard and ductile and that metallic bonds dominate. Finally, the thermodynamic properties such as the specific capacities C_v and C_p , the Debye temperature, the Grüneisen parameter, the bulk modulus, the coefficient of thermal expansion are studied for the first time using the Debye model.

ملخص

ان الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الضغط على الخواص البنيوية، الالكترونية، الميكانيكية، التارموديناميكية و المغناطيسية للمركب النصف-هاسلر PdVTe. من اجل ذلك استعملنا نظرية الكثافة الوظيفية DFT. أجريت الحسابات على أساس مقارنة الكمون التام للموجات الخطية المتزايدة (FP-LAPW) بتقريب معمم التدرج (GGA) في إطار نظرية باري، بارك و ارنزرهف (PBE) باعتبارها بالأخص علاقة تبادل وظيفية أكثر من كونها جزء من حساب الطاقة الكلية. من خلال التحليل البنيوي للأشرطة الطاقوية و كثافة المستويات المحسوبة من اجل المركب لوحظ تهجين قوي بين الحالات (د) للذرات ذات التكافؤ العالي (Pd) و الحالات (د) للذرات ذات التكافؤ المنخفض (V) للمعادن الانتقالية TM. من خلال دراسة كثافة المستويات العامة و الجزئية (DOS) و العزم المغناطيسي تبين أن هذا المركب هو نصف معدن ممغنط مستقر. كما أن تأثير حجم الخلية الأساسية على الخواص نصف معدنية و المغناطيسية كبير. انه لمن المهم الإشارة إلى أن نتائجنا في ما يخص العزم المغناطيسي الكلي للمركب PdVTe يساوي $3 \mu_B$ تخضع للقاعدة $\mu_{tot} = Z_T - 18$. ان دراسة الخواص الميكانيكية بينت ان المركب مستقر لين و ان الروابط المعدنية هي المسيطرة. و اخيرا تمت دراسة الخواص الترموديناميكية مثل السعات C_p و C_v ، درجة حرارة دوباي، معامل غرنشن، معامل الانضغاط و معامل التمدد الحراري لأول مرة.