

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par: KHETIR MOHAMMED AMINE

Spécialité : Physique

Option : Sciences Des Matériaux

Intitulée

*Etude du premier principe des propriétés
structurales, électroniques, et magnétiques de la
nouvelle classe des alliages Heusler*

Soutenue le...

...25 / 02 / 2016.....

Devant le jury composé de :

Président : CHAHED Abbas

Pr. UDL Sidi Bel Abbas

Examineurs : SAYEDE Adlane.

DR Université de Lens, Lille

MANSOUR Omar

DR Université de Djelfa

MAHMOUD Youssef Mahmoud

DR centre Universitaire de Relizane

Directeur de thèse : ROZALE Habib

Pr. UDL Sidi Bel A

Co-Directeur de thèse : LAKDJA Abdelaziz Pr. UDL Sidi Bel Abbas

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Matière condensées, et développement durable (LMCDD) de l'Université de Sidi Bel Abbès Djillali Liabes.

*Je tiens tout d'abord à remercier mon Encadreur Monsieur H. Rozale, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, qui a dirigé ce travail, et surtout le comportement modeste et la simplicité dans nos contacts humains qui reines dans ce laboratoire ; on été pendant ce séjour comme des frères moi et Mrs : « O. Benhallel, A. Chahed, H. Rozale, Alağdja », et ça c'est le facteur le plus complexe dans l'hamiltonien de beaucoup d'autres atmosphères de recherches et laboratoires, mais dans notre laboratoire c'était le facteur le plus simple et le plus facile « **Que Dieu Vous Récompense Sur Ce Comportement Idéal** » ; et aussi de m'avoir encadré et proposer un sujet aussi passionnant et intéressant, pour sa qualités humaines, sa vigilance, sa disponibilité et son habileté, et pour ses connaissances scientifiques qui m'ont aidé, et à sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours ; **Merci.***

*Je remercie Monsieur Omar Benhallel professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et à moi personnellement, ses conseils, sa gentillesse, et de me mettre à chaque rencontre sur une onde continue qui se propage dans l'espace de l'espoir sans coupure, et qui ne s'annule presque jamais, **Merci.***

Je remercie Monsieur Chahed Abbès professeur à l'Université de Sidi bel Abbès pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et sa bienveillance sur l'avancement de

*mon travail à chaque occasion il me demande si j'ai besoin de quelle que chose : de quoi j'aurai besoin plus que sa bienveillance, et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury. **Merci***

*Je tiens aussi à remercier Monsieur Lakdja AbdelAziz professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et l'honneur qu'il m'a fait d'être le Co-encadreur de ce travail, et merci beaucoup pour ses conseils et leçons de morale, qui m'ont donnés beaucoup de courage pendant des moments très utiles. **Merci***

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Monsieur Sayade Adlene DR, A l'université de lens, Lille ; Monsieur Mansour Omar DR, à l'université de Djelfa ; Mahmoud Youcef Mohmoud DR, au centre universitaire de Relizane, d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur d'être membres, et de participer au jury ; Et soyez les bien venus.

«وسعكم القلب و المكان و القلب قبل المكان»

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire, et je n'oublie pas mes très chers amis.



Dédicace

A mes parents

A ma Femme et mes enfants

«EL- Hachemi et Bochra »

A mon Frère et mes Sœurs.

A Mon petit neveu ABDALLA

A toute ma famille et à tous mes amis.....

Khetir Mohammed Amine

Abstract

In search of half-metallic ferromagnetism, we have studied the electronic structure and magnetic properties based on density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) and GGA plus modified Becke and Johnson as the exchange correlation for XCsSr ($X = \text{C, Si, Ge, and Sn}$) half-Heusler compounds. The strong spin polarization of p orbital for C, Si, Ge, and Sn atoms is found to be the origin of ferromagnetic for all compounds leading to a total magnetic moment $1 \mu\text{B}$.

Résumé

Dans le domaine de recherche du ferromagnétisme semi métallique, on a fait l'étude structurale électronique et magnétique du composé hypothétique XCsSr ($X = \text{C, Si, Sn et Ge}$) en utilisant la méthode (DFT) la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) et la GGA + MBj , et la forte polarisation en spin des orbitales p des Atomes C, Ge, Sn, et Si s'avère l'origine de l'état fondamental ferromagnétique conduisant à moment magnétique total égal à $1 \mu\text{B}$.

ملخص

إنّ مجموعة من المعادن المسماة خلائط هسلار قد تمّ التنبوء أنّها تحمل خصائص أنصاف المعادن عند درجة حرارة معتدلة من أهم الميادين التي تستعمل فيها هي سبين ترونيك لأنّها تملك درجة حرارة كوري عالية و إستقطاب قد يصل إلى مائة بالمائة و مجموعة معادن نصف هسلار الفيرومغناطيسي حضي بدراستنا في هادا العمل نقدم دراسة نظرية لهذه المواد باستعمال طريقة المبدء الأول أبينسيو و طريقة إستغلال المعلومات و دالك لمعاينة الخصائص الهيكلية و الإلكترونية و المغنطيسية لهذه المواد

Liste des Figures:

Chapitre I

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments.

Figure I.2 : (a) la structure Rocksalt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure demi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Figure I.3 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure de CsCl.

Figure.I.4 : (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puis que seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Figure.I.5 : Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.

Chapitre II

Fig.II-1 : Modèle Classique de la Structure de L'atome.

Fig. II-2 : Schéma Electronique D'un Système à 9 Noyaux.

Fig.II-3 : Schéma Electronique Après L'approximation de Born-Oppenheimer.

Figure II.4 : Trou de coulomb ; trou de Fermi.

Figure II.5 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Chapitre III

Figure III.1 : Etapes du traitement de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes dans les équations de Kohn et Sham.

Figure III.2 : (a)- Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel.

(b)- Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.

Figure III.3 : a)- Potentiel muffin-tin, b)- Potentiel complet.(Région interstitielle ; et sphère muffin-tin).

Figure III.4 : a)- Potentiel muffin-tin, b)- Potentiel complet.

Figure II.5 : Vue globale sur l'organigramme du code Wien2k

Chapitre IV

Fig.V-1 : variation de L'énergie totale en fonction du nombre de points K, et RKmax pour le composé ScSrC.

Fig.V-2 : variation de L'énergie totale en fonction du nombre de points K, et RKmax pour le composé ScSrSi.

Fig.V-3 : variation de L'énergie totale en fonction du nombre de points K, et RKmax pour le composé ScSrGe.

Fig.V-4 : variation de L'énergie totale en fonction du nombre de points K, et RKmax pour le composé ScSrSn.

Fig. V-5. Structure Cristalline du Composé Semi Heusler CsSX (X = C, Si, Ge, et Sn) (Structure Type (1, 2, 3)).

Fig.V-6 .Optimisation du Volume en fonction de type (1), type(2), et type(3) du Composé semi Heusler XC₂Sr (X= C,Si ,Ge et Sn).

Fig. V-7: Variation de L'énergie totale en fonction du volume du composé Semi-Heusler XC₂Sr (X= C, Sn, Si et Ge) : Non-Magnétique, Antiferromagnétique et Ferromagnétique.

Figure. V.8. (GGA) Structure de bandes des spins majoritaires et spins minoritaires pour le composé half-Heusler CsSrC.

Figure. V.9. (GGA) Structure de bandes des spins majoritaires et spins minoritaires pour le composé half-Heusler CsSrSi

Figure. V.10. (GGA) Structure de bandes des spins majoritaires et spins minoritaires pour le composé half-Heusler CsSrGe.

Figure. V.11. (GGA) Structure de bandes des spins majoritaires et spins minoritaires pour le composé half-Heusler CsSrSn

Figure. V.12. Structure de bandes des spins majoritaires et spins minoritaires pour le composé half-Heusler CsSrC (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

Figure. V.13. Structure de bandes des spins majoritaires et spins minoritaires pour le composé half-Heusler CsSrSi (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

Figure. V.14. Structure de bandes des spins majoritaires et spins minoritaires pour le composé half-Heusler CsSrGe (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

Figure. V.15. Structure de bandes des spins majoritaires et spins minoritaires pour le composé half-Heusler CsSrSn (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

Figure. V.16. Densité d'état électronique Totale et Partielle pour le composé half-Heusler CsSrC (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

Figure. V.17. Densité d'état électronique Totale et Partielle pour le composé half-Heusler CsSrSi (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

Figure. V.18. Densité d'état électronique Totale et Partielle pour le composé half-Heusler CsSrGe (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

Figure. V.19. Densité d'état électronique Totale et Partielle pour le composé half-Heusler CsSrSn (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

Liste des Tableaux:

Tableau I.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans une structure de type $C1_b$.

Tableau IV.1 : Le nombres K_{points} , RK_{max} et les Rayon mufinttin R_{mt} utilisés pour les quatre composés $XCsSr$ ($X=C, Si, Ge, Sn$) dans l'approximation GGA . (Les R_{mt} sont en Bohr)

Tableau. IV.2: Différents sites d'occupation dans la structure de type $C1_b$, pour les composés $XCsSr$ ($X = C, Si, Ge$ et Sn).

Tableau. IV.3 : a : paramètre de réseau d'équilibre($\text{\AA}$), B : module de compressibilité(GPa), B' dérivée de B , E_0 :énergie de l'état fondamental(Ry) pour les quatres compses $CsSrC$, $CsSrSi$, $CsSrGe$, et $CsSrSn$.

Tableau.IV.4. : V_{xc} : Le potentiel d'échange et corrélation utilisé (GGA et GGA+mBJ); E_g : le Gap semi-conducteur virtuel (eV) ; E_{HM} : Le Gap demi- métallique (eV) ; E_f : Energie de formation en (eV) ; μ : Moment magnétique partiel des éléments du composé ; μ_T : moment magnétique total du composé ; μ_I : Moment Magnétique interstitiel.

Sommaire

CHAPITRE I

Généralités sur les Semi- -Heusler

I. Introduction.....	1
II. Structure cristalline et ordre atomique.....	3
II.1. Alliages semi-Heusler.....	3
II.1.1. Structure cristalline.....	4
II.2. Alliage Full-Heusler.....	7
II.2.1 Structure Cristalline Des Full heusler.....	8
III. Le Magnétisme et Alliages Heusler.....	9
III.1. Le Magnétisme Dans Les Semi heusler	9
III.2 Le magnétisme dans les Full-Heusler	10
III.3 Le ferromagnétisme demi-métallique.....	11
III.4 La règle Slater-Pauling	12
III.5. Application des Heusler pour les En Spintronique	14
Références.....	16

CHAPITRE II

Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT)

I. Introduction.....	19
II.1. Equation de Schrödinger à un électron.....	21
II.2. L'Approximation de Born Oppenheimer.....	23
II.3. L'approche de Hartree	24
II.4. PrincipeVariationnel.....	26
II.5. Approximation de HartreeFock.....	26
II.6. Le principe d'exclusion de Pauli	27

II.7. Corrélation, et Trou de Coulomb	29
III.1. Initiation à la DFT La fonctionnelle.....	30
III.1.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	32
III.1.1.a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	33
III.1.1.b. Note sur les équations de Kohn-Sham.....	35
III.1.1.c. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	37
V.1. Les fonctionnelles de la DFT	40
V.1.2.L'approche locale de la densité	40
V.2.1. Améliorations de l'approximation locale	41
V.2.1.a. Introduction d'un gradient (GGA).....	41
V.2.1.b. La fonctionnelle de Tran et Blaha.....	41
VI. Succès De La DFT	44
Références.....	45

CHAPITRE III

Méthode de Calcul ; Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées, plus les orbitales localisées (FP-LAPW + lo)

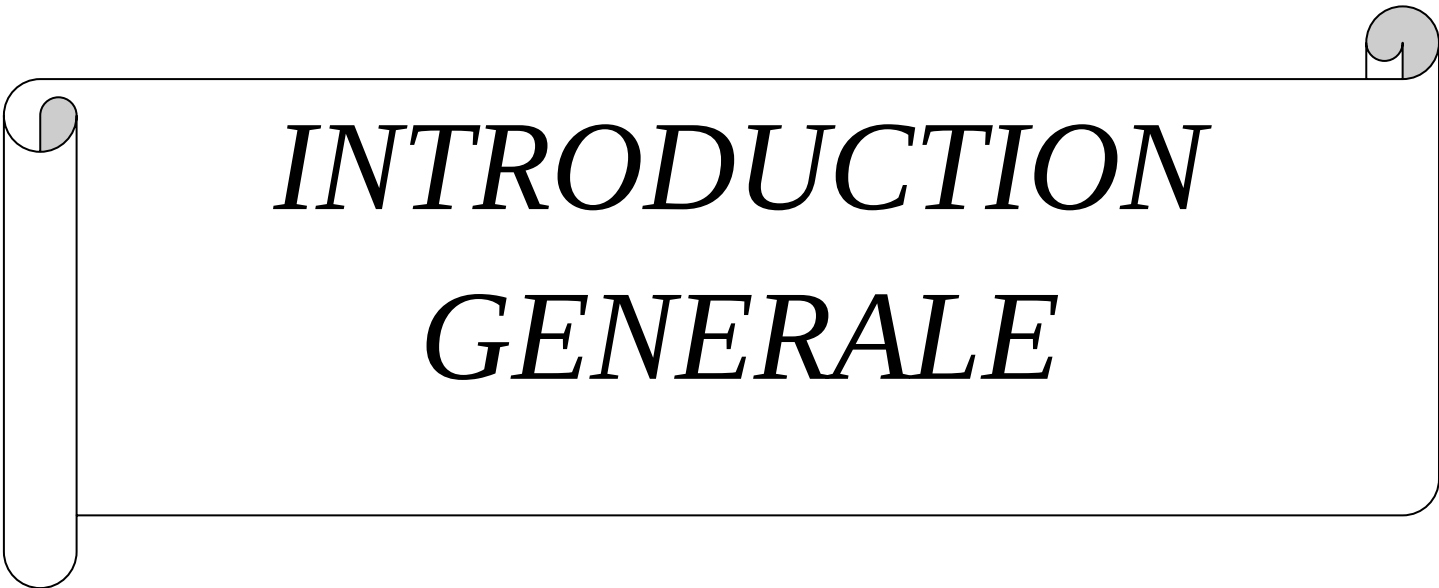
I. Introduction	46
II. Les types de base des méthodes de premier principe.....	49
II.1 Type de Base localisée autour d'un site atomique.....	49
II.2 Type de Base délocalisée	49
II.3 Base mixte.....	49
III. Caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW.....	50
III.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	50
III.2 Principe de la méthode LAPW.....	53
III.3 Le développement en orbitales locales (lo)	55

III.3.a La méthode LAPW+lo	55
III.3.b La méthode APW+lo	57
III.3.4 Concept de la méthode FP-LAPW.....	58
IV. Code Wien2K.....	59
Références.....	

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION.

I.Introduction.....	64
II Méthode de calcul utilisée.....	65
III. Test de Convergence.....	66
IV.I. Propriétés structurales.....	71
IV.I.1: types d'arrangement atomiques	71
IV.II. Propriétés Electronique.....	77
IV.II.1 Enthalpies de formation	77
IV.II.2 : Structure de bande calculée par GGA.....	80
IV.II.3 Structures de bandes calculées par GGA-mBJ.....	85
IV.II.4 Densité D'états	91
Références.....	97
Conclusion Générale.....	109

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the title text.

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction Générale:

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide, ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » et les méthodes qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables des dix dernières années, à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent « raisonnables ».

Le présent manuscrit rassemble un ensemble de travaux effectués par le biais de l'étude des propriétés structurales, et les calculs de structures électroniques et magnétiques, sur les composés de type Semi heusler XCrSr ($\text{X} = \text{C}, \text{Sn}, \text{Si}, \text{et Ge}$). D'un point de vue global, pour chacun des composés, que nous avons pu obtenir grâce aux approches basées sur la DFT avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) et la (GGA+mBJ). De manière générale, l'utilisation de la DFT pour ce travail s'effectue d'abord au travers d'optimisations de structures et de calculs d'énergies totales, réalisés dans le but de connaître la stabilité d'une phase.

Récemment, le ferromagnétisme semi métallique, dans lequel un canal de spin est métallique, tandis que l'autre est semi-conducteur, avec une énergie de gap au niveau de Fermi, attire l'intérêt des recherches considérables comme dans les applications des dispositifs de spintronique de haute performance [1]. Par conséquent, la demi-métallique ferromagnétisme semi métallique à 100% polarisation de spin au niveau de Fermi qui est censé à maximiser l'efficacité des dispositifs magnetoelectronic [2,3]. Saant que Le concept de ferromagnétiques demi-métalliques a été introduit par le Groot et al. [4,5], sur la base des calculs de structure de bande dans NiMnSb et PtMnSb semi- Phases Heusler. Depuis, il ya eu de nombreux rapports de la littérature prédisant la possibilité de réaliser les caractéristiques semi métalliques dans de nombreux nouveaux matériaux grâce à des calculs ab-initio [6-7].

Les composés demi-Heusler ont la forme générale XYZ et cristallisent dans un non-centrosymétrique structure cubique ($C1_b$), qui se compose de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés occupées par les trois atomes X, Y et Z et un site vacant. Typiquement, Y et Z sont les métaux alcalins, des métaux de transition ou des terres rares, et X est un élément du groupe principal. Différentes combinaisons conduisent à des phases demi-Heusler présentant une grande variété d'états électroniques et propriétés physiques. La plupart des études de la phase demi-Heusler ont une composition équiatomique.

Cependant, des expériences ont indiqué que les phases avec des compositions dans le voisinage de la composition équiatomique peuvent être idéalement préparés, et les écarts par rapport à la composition équiatomique fait une différence significative dans leur propriétés physiques, telles que les propriétés de transport électriques de TiCoSb [8], et les propriétés magnétiques, ferromagnétique semi-métallique de NiMnSb [9].

Nous nous sommes intéressés à étudier ces composés parce qu'il ya peu de travail sur le Heusler ou demi- Heusler avec la structure sans les métaux de transition [6-7]. L'absence de rapports expérimentaux est due à la difficulté de la synthèse des compositions stoechiométriques telles que CoMnSb et CrMnSb [10,11]. Pour les semi-heusler ferromagnétiques XC₂Sr matériaux avec une composition sans métaux de transition, les électrons p de C, Si, Ge et Sn contribuent principalement aux moments magnétiques, et ils sont généralement appelés sp ou semi-metals d^0 [12-13].

Dans ce travail, nous présentons une étude systématique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'un composé hypothétique XC₂Sr (X = C, Si, Ge et Sn), composés de structure demi-Heusler en utilisant la méthode l'approximation des ondes planes augmentées Linéarisées, plus les orbitales localisés (FP-LAPW + Lo). Jusqu'à présent, aucun des rapports ont été trouvés soit sur le plan théorique ou de l'expérimental sur ces composés.

De façon à permettre une bonne compréhension des différentes étapes de calculs et d'étude des structures cristallines électroniques et magnétiques du composé en objet, Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend plusieurs partie : Nous rassemblerons dans une première partie les généralités sur les composés heusler les différentes structures cristallines

et arrangement atomiques fréquent dans les phases semi-heusler, présentes dans la littérature depuis la naissance de ces composés par frintz heusler.

La deuxième et troisième partie rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que le principe de la méthode FP-LAPW+ l_0 utilisée dans les calculs pour l'étude de ces composés.

La quatrième partie est consacrée à l'interprétation des résultats trouvés ; les propriétés structurales de la phase semi heusler

Enfin, une conclusion résumera l'ensemble de ce que les calculs de premiers principes, lorsqu'ils sont couplés aux résultats expérimentaux et analysés, auront apporté à la connaissance des divers matériaux étudiés.

Références :

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [3] Brooks, J.S., Williams, J.M.,. Phys.Stat.Sol. A32(1975) 413.
- [4] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl Phys Lett 42 (1983) 202.
- [5] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.
- [6] Tanja Graf and al., Handbook of Magnetic Materials, 21 (2013)1
- [7] S. Sakurada, N. Shutoh, Appl Phys Lett 86 (2005) 082105.
- [8] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat 4 (2005) 450.
- [9] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439 (2006) 957.
- [10] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl PhysLett 88 (2006) 032503.
- [11] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010)140402
- [12] H. Rozale, M. Khetir, A. Amar, A. Lakdja, A. Sayede, O. Benhelal, Superlattices and Microstructures, 74 (2014)146.
- [13]. A. Lakdja, H. Rozale, and A. Chahed, Computational Materials Science, 67 (2013) 287.

CHAPITRE I

Généralités sur les Composés Semi-Heusler

I - Introduction :

Fritz Heusler représente L'histoire qui remonte à l'année 1903, d'une des classes des matériaux très intéressants et prometteurs. Il a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux mêmes [1,2]. Cette classe de matériaux comprend maintenant une collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom des composés ou alliages Heusler.

Cependant, il a fallu attendre trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline a été identifiée à être avec un ordre de réseau cubique à face centrée. Mais, peu de travaux ont été réalisés dans les décennies suivantes, et seulement quelques rapports sur la synthèse et les propriétés de nouveaux composés Heusler ont été publiés dans les années 1970 et 1980 (Brooks and Williams, 1975; van Engen and Bushow, 1983 ; van Engenet al, 1983; Webster, 1971) [3-5].

Au cours des dernières années, les composés Heusler ont été redécouverts et leur énorme potentiel d'utilisations dans de nombreux domaines, allant de la spintronique, aux alliages à mémoire de forme (Shape memory alloys), et les semi-conducteurs (SC) avec des bandes interdites topologiquement accordables à l'isolant, ce qui a généré un effort de recherche considérable [6].

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des full-Heusler avec une stœchiométrie de type 02:01:01. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition (Mn, Fe, Co) et Z un élément léger (Al, Si, Ga). La deuxième famille est la famille des half-Heusler avec une stœchiométrie de type 01:01:01. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ. La figure I.1 montre les combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces deux familles.

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27	
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30	

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments.

Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Sachant que, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [7]. Par exemple, les composés Heusler non-magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs. Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons, et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs largeurs de bande peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV, en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils ont attirés l'attention en tant que candidats potentiels, pour les applications des cellules solaires, et des applications thermoélectriques à la fois.

Un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [8,9], a été découvert récemment sur la base de leurs structures de bandes électroniques calculées. Cette nouvelle classe d'alliages Heusler a été appelée isolants topologiques multifonctionnels. En effet d'excellentes propriétés thermoélectriques, ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn par exemple [10].

La grande classe de composés X_2YZ magnétiques possède tous les types de comportement magnétique et propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [4], magnétocaloriques [11] et magnéto-structurales [12].

Les composés Heusler demi-métalliques ferromagnétiques sont des semi-conducteurs dans une direction du spin, alors qu'ils sont métalliques pour la direction opposée du spin. Ces composés montrent une polarisation de spin à 100% pour les électrons de conduction, ce qui rend ces matériaux plus adaptés pour les applications spintroniques. Outre les autres avantages, leur température de curie élevée [13], les rendent très intéressants pour l'utilisation dans les jonctions tunnel magnétiques [14].

Récemment une autre classe des alliages de type Heusler a été découverte par **Rozale et al.** Dans cette configuration une nouvelle combinaison des différents éléments alcalins et alcalino-terreux avec les non métaux a été prédite être demi-métallique [15-19]. D'un point de vue application, ces matériaux sont très prometteurs, non seulement parce qu'ils ont une énergie de gap demi-métallique assez grande, mais aussi parce qu'ils sont robustes au changement de paramètre de maille. Le fait qu'ils conservent la demi-métalllicité, même si la constante de réseau est contractée d'environ 10%, cette propriété augmente les chances que les matériaux soient fabriqués par une technique de croissance épitaxiale sur des surfaces de semi-conducteurs classiques, sans perdre leurs propriétés demi-métallique « HM ».

II. Structure cristalline et ordre atomique :

II.1. Alliages semi-Heusler :

D'une façon générale, la constitution des alliages semi-Heusler XYZ, est par une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes qui occupent les sites X et Y ont un caractère cationique, tandis que le site Z est considéré comme l'équivalent anionique.

Dans la littérature on peut trouver une variété de nomenclatures, allant de classés les éléments par ordre alphabétique, ou selon leur électronégativité, ou d'une façon aléatoire, donc toutes les trois formes possibles peuvent être trouvées.

La forme qui a été choisie pour représenter nos alliages Heusler, et que l'élément le plus électronégatif se trouve au début, et c'est un élément qui appartient à la seconde moitié de la classification périodique. Citons par exemple, XRbSr, XRbSr, XCsbA, SiLiAl, SnZrNi, SnLuAu, et X₂KCa [16,17,18, 20,23], et les alliages Semi-Heusler qui font l'objet de notre travail: XCsbSr (X= C, Si, Sn, Ge).

Parmi les nombreuses propriétés de ces matériaux, la demi-métallicité est l'une des principales raisons de l'intérêt de nombreux groupes de recherches à ces matériaux. Ces composés demi-métalliques présentent une forte polarisation en spin et un faible amortissement magnétique. La demi-métallicité a été prédite par de Groot et al, en 1983 pour les Semi-Heusler [5], et en particulier pour le composé NiMnSb dans la structure $C1_b$.

Expérimentalement, cette caractéristique a été confirmée par l'absorption d'infrarouge [24] et par annihilation de positron résolue en spin [25,26]. Cependant, elle n'est pas conservée pour des couches minces, et des polarisations en spin de 58 % et 50 % ont été obtenues par Soulen et al. [27], Mancoff et al [28-24] et Sicot et al [29,30]. Plus récemment, Zhu et al [31] ont observé 40 % de polarisation pour des films polycristallins par photoémission résolue en spin.

II.1.1. Structure cristalline:

Les alliages de la formule XYZ cristallisent dans une structure cubique non-centro-symétrique (groupe spatial numéro 216, $F-43m$, $C1_b$), qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.2).

Ce type de structure Semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [21]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). D'où, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumées dans le suivant Tableau I.1.

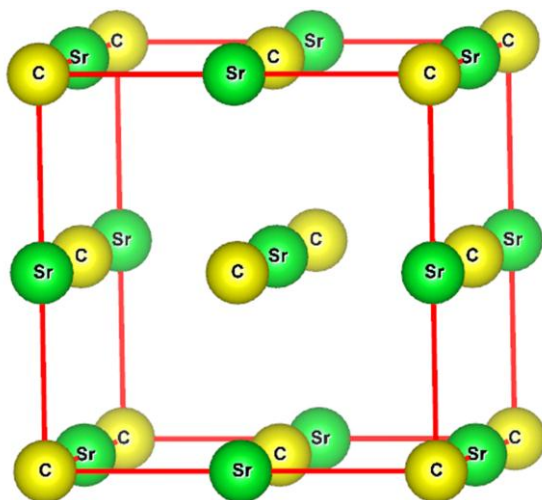
Tableau I.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans une structure de type $C1_b$.

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

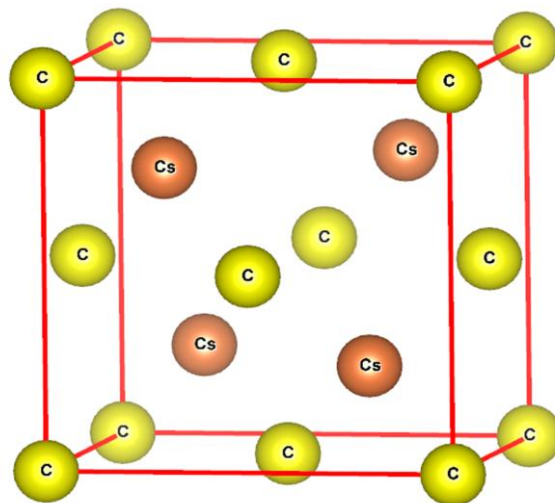
La structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés. Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui définit

les propriétés électroniques du matériau. Une autre construction du sous réseau de type NaCl est possible par les atomes des sites 4a et 4b, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments. En règle générale, l'ordre atomique selon les deux types I et II (voir le tableau I.1) est fréquent.

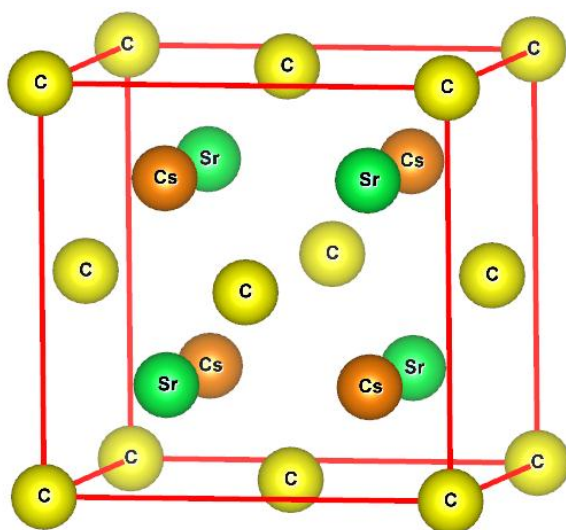
Par exemple dans le composé CCsSr, les atomes Cs et C forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Sr et C construisent une maille de type NaCl Figure-I.2.



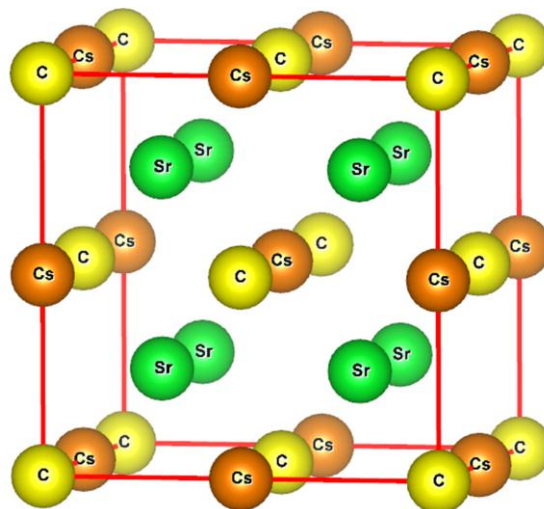
(a) Structure de type NaCl



(b) Structure de type ZnS



(c) Structure tétraédrique de type Semi-Heusler



(d) Structure de type Cu_2MnAl Heusler

Figure I.2 : (a) la structure Rocksalt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure Semi-Heusler (c) et avec la structure Full-Heusler (d).

Dans notre cas, le composé XC_2Sr ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) est un exemple parmi d'autre qui représente l'arrangement atomique de l'alliage Semi-Heusler [15-19]. Ici, le Cesium avec

l'élément X le plus anionique forment le sous réseau ZnS, et le Sr électropositif et X électronégatif occupent le sous-réseau ionique de type NaCl.

Ainsi, Cs est entouré par quatre atomes Sr et quatre atomes X sous la forme d'un cube idéal. Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite, l'anion à huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions.

D'une façon générale et en chimie organique, il est bien connu que certains métaux présentent une forte tendance à former des liaisons covalentes, par exemple Mg, Ag ou Li. Cette propriété conduit à la formation d'une maille covalente de type ZnS. Si ces éléments sont contenus dans les composés, nous citerons LiAlSi, LiMgSb et MgAgAs comme exemples. L'anion (Sb) est entouré par quatre cations (Li), l'atome Cu est entouré par quatre anions et quatre cations ; et l'atome Mg par quatre cations [20-22]. D'autres exemples de ce genre d'ordre sont tous les composés Semi-Heusler contenant deux métaux de transition.

Dans la littérature, deux variantes sont identifiées avec le même prototype LiAlSi [32]. La plupart des composés Semi-Heusler contenant deux métaux de transition, cependant, ils sont désignés par la structure de type MgAgAs [32].

Sachant que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux, et un soin particulier doit être pris lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

2.2. Alliage Full-Heusler :

Les Heusler cristallisent dans une maille cubique. Les trois différents éléments chimiques s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z) où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, X et Y sont remplacés soit par un élément des terres rares, soit par un alcalins ou alcalino-terreux.

Cependant un arrangement habituel est suivi, en mettant l'élément qui existe en double au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V du tableau périodique est placé à la fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [33-34]. Sauf exception où l'ordre peut changer et l'élément le plus électropositif peut être mis au début, par exemple LiCu_2Sb et YPd_2Sb [20].

II.2.1 Structure Cristalline Des Full-heusler :

Cette deuxième famille des alliages Heusler ou Full-Heusler de type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype [1, 2, 35,36]. Les atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement.

Semblable aux Semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cubique interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X, et une structure de type rocksalt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende (voir la figure I.3).

Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl. La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl.

Ce type de désordre entre les sites Y et Z est aussi observé dans les systèmes Heusler demi-métalliques, mais il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont illustrées dans la Figure I.3.

Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception: La combinaison de deux alliages binaires cristallisant dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Full- Heusler [37].

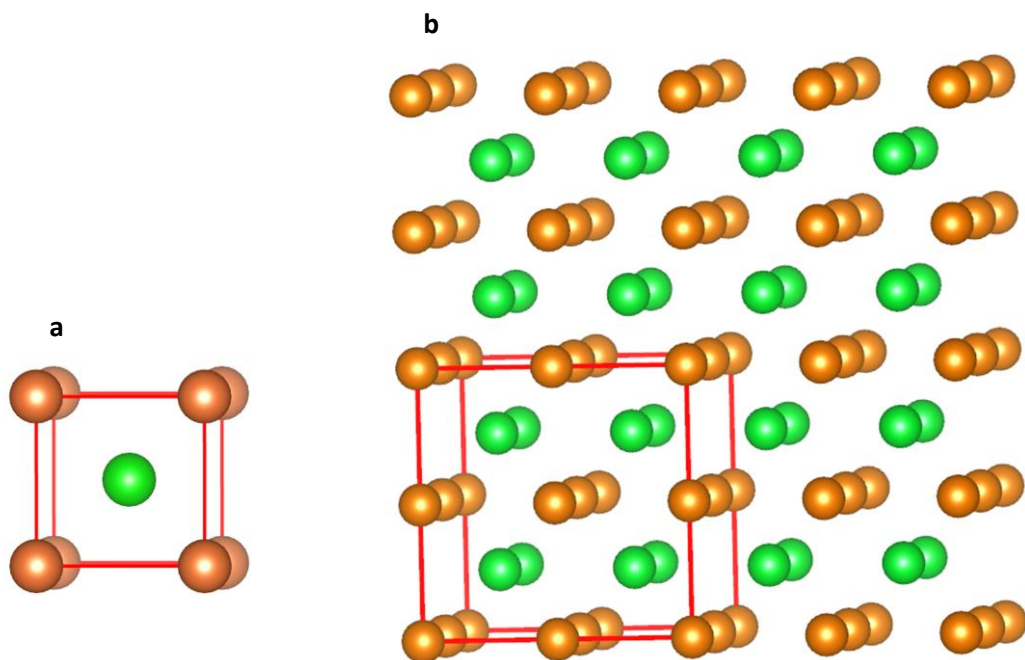


Figure I.3 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure de CsCl.

III. Le Magnétisme et Alliages Heusler :

En 1903, F. Heusler a constaté que le composé Cu_2MnAl devient ferromagnétique, bien que Ses éléments constitutifs ne sont pas ferromagnétiques [1,2].

III.1. Le Magnétisme Dans Les Semi heusler :

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique, puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la figure I.4.a Dans la littérature, il est parfois mentionné que les matériaux Semi-Heusler magnétiques de formule XYZ n'existent que pour $X=\text{Mn}$ et Re. Ceci résulte de la nature localisée des quatre électrons $3d$ de Mn^{3+} et des électrons $4f$, respectivement, qui portent le moment magnétique.

Expérimentalement, un petit moment magnétique induit se retrouve également dans le nickel et aussi dans les métaux de transition qui se trouvent à la fin de la liste. En effet, cette circonstance ne peut être négligée du point de vue des règles simples. Parmi les composés Heusler contenant Re connus dans la littérature, la plupart des composés semi-conducteurs ou des systèmes métalloïdes sont antiferromagnétiques, ayant une faible température de Néel [38,39].

Étant donné que les ions magnétiques occupent le sous réseau NaCl, la distance est grande ce qui suggère une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super-échange. Seuls quelques composés semi-Heusler ferromagnétiques sont décrits dans la littérature, par exemple NdNiSb et VCoSb [40,41]. Les composés Semi-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques semi-métalliques à haute température de Curie.

III.2 Le magnétisme dans les Full-Heusler :

Dans les composés Heusler X_2YZ la situation est complètement différente à cause des deux atomes X, qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure I.4.b). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X_2YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques.

De nos jours plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.

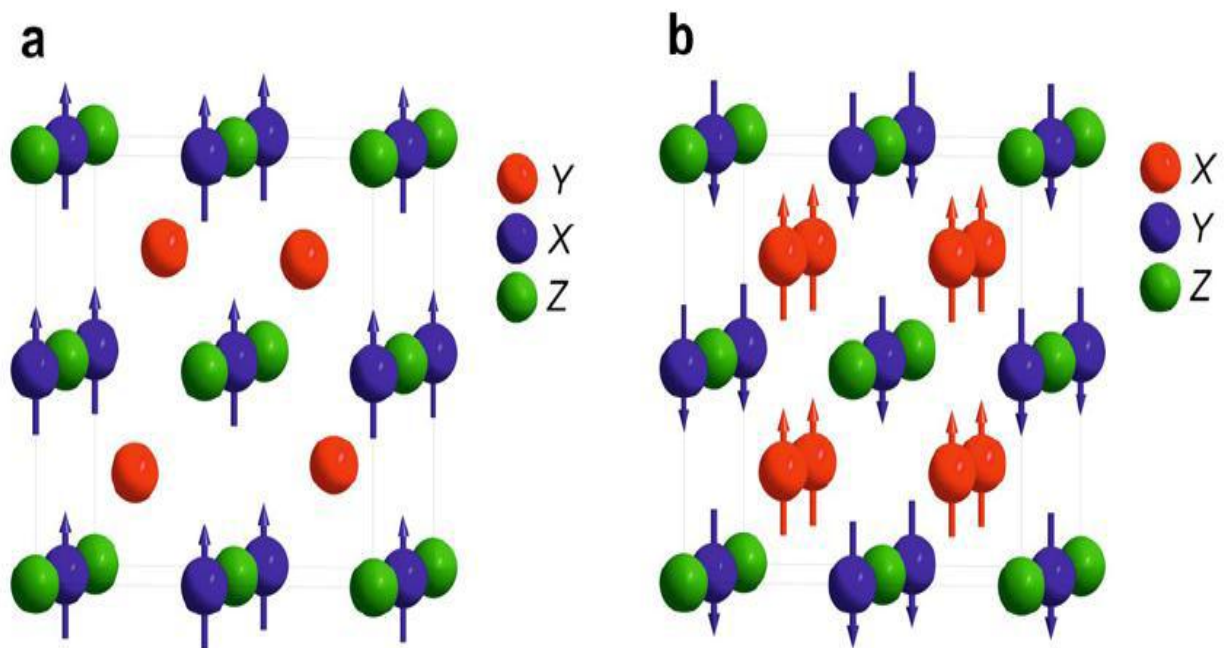


Figure I.4 : (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

III.3 Le ferromagnétisme demi-métallique :

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [5], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages Semi-Heusler : NiMnSb [5,42]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N\downarrow(E_F)$). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression suivante :

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

De Groot et al. Ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme Demi-métallique [43].

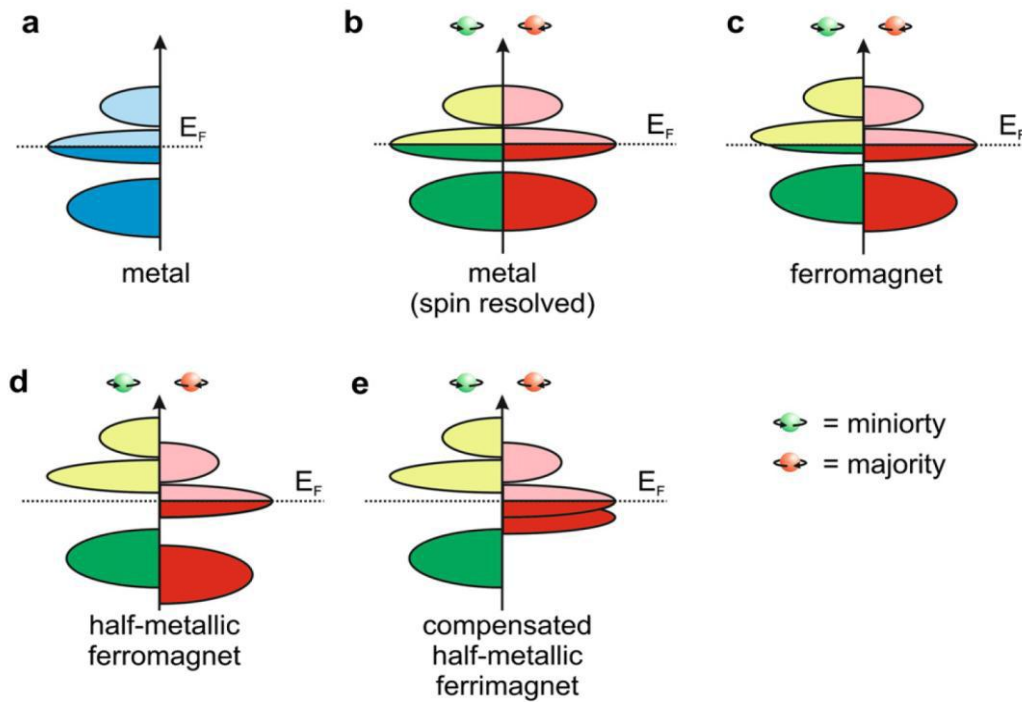


Figure I.5 : Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique demi-métallique, et (e) un ferrimagnétique demi-métallique.

La figure I.5 donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tous aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable. (d) un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro, et la disparition des interactions spin-orbite. Comme la plupart des composés Heusler ne contiennent que des éléments 3d donc ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats les plus adaptés pour le ferromagnétisme demi-métallique.

III.4 La règle Slater-Pauling :

Le moment magnétique μ des éléments 3d et de leurs alliages binaires, peut être donné en fonction du nombre d'électrons de valence (N_V) par atome.

Slater et Pauling [44,45] ont découvert qu'à partir du nombre d'électrons de valence (N_V) par atome on peut exprimer le moment magnétique m des éléments 3d et de leurs alliages binaires. Les matériaux sont divisés en deux parties en fonction de m (N_V).

La première partie est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($N_V \leq 8$) et du magnétisme localisé. Ici, les structures liées principalement trouvées sont les bcc. Le second domaine est le domaine de concentrations élevées d'électrons de valence ($N_V \geq 8$) et du magnétisme itinérant. Dans ce domaine, des systèmes avec des structures fermées sont trouvées (cfc et hcp).

Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$m = N_V - 2n_{\downarrow} \quad (\text{I-2})$$

Où $2n_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la bande d-minoritaire d'être environ trois. En négligeant les électrons s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater-Pauling peut être calculé selon :

$$m \approx N_V - 6 \quad (\text{I-3})$$

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les demi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas :

$$m = N_V - 6 \quad [46,47].$$

Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule.

Pour les composés semi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$m_{XYZ} = Nv - 18 \quad (I-4)$$

Dans le cas des alliages Heusler X_2YZ , il ya quatre atomes par maille conduisant à la formule :

$$m_{X_2YZ} = Nv - 24 \quad (I-5)$$

III.5. Application des Alliages Heusler pour les Applications Spintronique :

En utilisant des électrodes d'alliages Heusler Inomata et al. Ont mis en évidence une étude expérimentale de magnétorésistance tunnel. En utilisant une électrode inférieure de **Co₂Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al** polycristallin et une électrode supérieure en CoFe, ils ont obtenu un taux de 16% à température ambiante [48]. En 2005, Sakuraba et al, ont montré une large polarisation en spin (82%) du Co₂MnSi à 2°K en utilisant un alliage amorphe Al-O pour la barrière tunnel et CoFe pour l'électrode supérieure [49].

L'utilisation du Co₂MnSi pour les deux électrodes leur a permis d'obtenir un énorme taux de magnétorésistance tunel (TMR) à 2°K de l'ordre de 590%. Cependant, ces dispositifs utilisant des alliages Heusler se caractérisent par une importante dépendance en température de la TMR. Le taux de magnétorésistance tunnel de la jonction Co₂MnSi/Al-O/Co₂MnSi diminue à 70% à température ambiante, devenant comparable à celui des TMJs utilisant des électrodes de CoFe [50]. Récemment, des TMRs de 386% à température ambiante ont été observées [51].

L'idée générale de l'électronique de spin est basée sur le passage du courant d'électrons dans des matériaux ferromagnétiques et d'utiliser l'influence de spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Fert et Grünberg [52], [53] en 1988, ce domaine se développe autour de trois grands défis :

augmentation du taux de magnétorésistance, injection de spin d'un matériau ferromagnétique vers un matériau semi-conducteur et le phénomène de transfert de spin.

La magnétorésistance (MR) est un effet principal dans la spintronique, qui concerne la variation de la résistance électrique d'un conducteur sous l'application d'un champ magnétique. Aujourd'hui, des valeurs très élevées de MR sont hautement recherchées pour le développement des dispositifs spintroniques tels que les mémoires magnétiques (MRAM).

Il existe plusieurs types de MR mais les plus utilisées sont la GMR et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'effet GMR, observé dans les systèmes de multicouches qui sont composés alternativement d'une couche magnétique et d'une couche métallique non-magnétique, est utilisé généralement dans les capteurs magnétiques et dans les têtes de lecture des disques durs.

Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR, est la TMR qui a été observé dans les structures type jonctions magnétiques tunnel (en anglais : magnetic tunnel junctions, MTJ) obtenues en remplaçant la couche séparatrice dans les structures GMR par une fine couche isolante (barrière) comme Al_2O_3 , MgO .

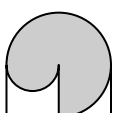
Ce taux de MR est proportionnel à la polarisation en spin, P , des électrodes selon le modèle de Jullière [54] d'où la nécessité d'utiliser des électrodes demi-métalliques. L'application principale de la TMR se situe dans la mémoire magnétique à accès aléatoire (en anglais : magnetic random access memory : MRAM).

Références:

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG **5** (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG **5**(1903) 219.
- [3] Brooks, J.S., Williams, J.M., Phys.Stat.Sol. **A32**(1975) 413.
- [4] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl Phys Lett **42** (1983) 202.
- [5] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett **50** (1983) 2024.
- [6] Tanja Graf and al., Handbook of Magnetic Materials, **21** (2013)1.
- [7] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed **46** (2007) 668.
- [8] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat **9** (2010)541.
- [9] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, Nat Mat **9** (2010)546.
- [10] S. Sakurada, N. Shutoh, Appl Phys Lett **86** (2005) 082105.
- [11] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat **4** (2005) 450.
- [12] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature **439** (2006) 957.
- [13] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl PhysLett **88** (2006) 032503.
- [14] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev **B 81** (2010)140402
- [15] H. Rozale, M. Khetir, A. Amar, A. Lakdja, A. Sayede, O. Benhelal, Superlattices and Microstructures, **74** (2014)146.
- [16] A. Lakdja, H. Rozale, A. Sayede, and A. Chahed., Journal of Magnetism and Magnetic Materials **354** (2014) 235.
- [17] A. Lakdja, H. Rozale, A. Chahed, O. Benhelal, Journal of Alloys and Compounds, **564** (2013) 8.
- [18] H. Rozale, A. Amar, A. Lakdja, A. Moukadem, A. Chahed, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **336** (2013) 83.
- [19]. A. Lakdja, H. Rozale, and A. Chahed, Computational Materials Science, **67** (2013) 287.

- [20] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M.Thackerayc, *Electrochim Acta* **52** (2007) 5339.
- [21] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75.
- [22] H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde* **33** (1941) 391.
- [23] H. Rozale, A. Lakdja, A. Amar, A. Chahed, O. Benhelal, *Computational Materials Science*, **69** (2013) 229.
- [24] M. M. Kirillova, A. A. Makhnev, E. I. Shreder, V. P. Dyakina, and N. B. Gorina, *Phys. Status Solidi B* **187**, (1995) 231.
- [25] K. E. H. M. Hanssen and P. E. Mijnaerends, *Phys. Rev. B* **34**, 5009 (1986).
- [26] K. E. H. M. Hanssen, P. E. Mijnaerends, L. P. L. M. Rabou, and K. H. J. Bushow, *Phys. Rev. B* **42**, (1990) 1533
- [27] R. J. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey, *Science* (**80**). 282 (1998) 85.
- [28] F. Mancoff, B. Clemens, E. Singley, and D. Basov, *Phys. Rev. B* **60**, (1999) R12565
- [29] P. Turban, S. Andrieu, E. Snoeck, B. Kierren, and C. Teodorescu, *J. Magn. Magn. Mater.* **240**, (2002) 427.
- [30] M. Sicot, P. Turban, S. Andrieu, a. Tagliaferri, C. De Nadai, N. B. Brookes, F. Bertran, and F. Fortuna, *J. Magn. Magn. Mater.* **303** (2006) 54.
- [31] W. Zhu, B. Sinkovic, E. Vescovo, C. T. Tanaka, and J. Moodera, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 060403.
- [32] P. Villars, L.D Calvert. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society of Metals; 1991.
- [33] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* **68** (2003)104330.
- [34] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* **79** (1997) 1909.
- [35] O. Heusler, *Ann Phys* **19** (1934) 155.
- [36] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* **144** (1934) 340
- [37] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv:1103.3855v1.

- [38] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, Phys Rev B **72** (2005) 094409.
- [39] F. Casper, C. Felser, Z Allgem Anorg Chem **634** (2008) 2418.
- [40] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, J Phys Condens Matter **17** (2005) 4991.
- [41] K. Hartjes, W. Jeitschko, J Alloys Compd **226** (1995) 81.
- [42] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev **B 28** (1983) 1745
- [43] C.M. Fang, G.A. de Wjis, R.A. de Groot, J Appl Phys **91** (2002) 8340.
- [44] J.C. Slater, Phys Rev **49** (1936) 537.
- [45] L. Pauling, Phys Rev **54** (1938) 899.
- [46] J. Kübler, Theory of itinerant electron magnetism. Oxford: Clarendon Press; 2000.
- [47] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V Ksenofontov, C Felser, H.J. Lin, Phys Rev **B 72** (2005) 184434.
- [48] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, and N. Tezuka, Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) L422.
- [49] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys., **44**, (2005) L1100.
- [50] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi, and S. Sugimoto, Appl. Phys. Lett., **94**, (2009) 162504.
- [51] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, Appl. Phys. Lett., **88**, (2006) 192508.
- [52] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, and F. Petroff, Phys. Rev. Lett., **61**, (1988) 2472.
- [53] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. **B39**(1989) 4828.
- [54] M. Julliere, Phys. Lett. A, **54**, (1975) 225.



CHAPITRE II

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I. Introduction :

La physique nous informe, sur beaucoup de phénomènes abstraits ou microscopique, qui se passe à l'intérieur de la matière, que sa soit solide, liquide ou gaz. Par exemple les propriétés physiques d'un système solide, qui au fait définies à l'origine par un mouvement d'électrons légers, la figure II-1 illustre ce phénomène tel qu'il est imaginé, autour des noyaux lourds, et ce phénomène est commun pour toutes les matières existantes, il sera ensuite illustré et caractérisé, par le comportement de la structure électronique de chaque Matériaux.

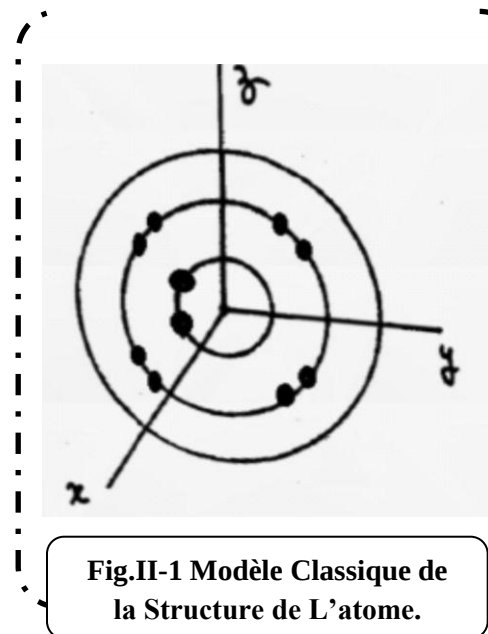


Fig.II-1 Modèle Classique de la Structure de L'atome.

Le modèle classique pour la structure de l'atome est un modèle planétaire : des particules de charges négatives gravitent autour d'un noyau positif, leur interaction étant d'origine électrostatique essentiellement.

Pour comprendre ces phénomènes, il nous faut des moyens, parmi ces moyens l'imagination, elle nous permet d'expliquer, les comportements des particules dans leurs sens large dans la matière, et aboutir à donner même des forme schématiques à ces comportements, mais tout cela reste insuffisant pour la science, qui cherche à maîtriser, exploiter et reproduire ces phénomènes par des modélisations théoriques, et les élaborés expérimentalement, pour ce genre d'étude et traitement on a recours à « **la mécanique quantique** ».

La mécanique quantique, est le candida le plus efficace et idéal, qui fournit une description complète d'un système quantique à N électrons, et requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, qui peut être obtenue à partir de l'équation de Schrödinger

indépendante du temps : $H\psi = E\psi$; en réalité dans un système où il existe des électrons, par conséquence le mouvement des plus proches voisins, et celui de l'ensemble des autres électrons du système : sont impliqués dans le potentiel que subit chaque électron, inclus dans ce système. Et nous devons donc résoudre simultanément $\sim 10^{23}$ équations différentielles par l'équation de Schrödinger.

La théorie de [Hartree-Fock](#), et les méthodes dérivées de ce formalisme (exemple : Méthodes avec contrainte de spin (RHF = Restricted Hartree-Fock) ou sans contrainte de spin (UHF = Unrestricted Hartree-Fock)), elles sont les méthodes traditionnelles, pour le traitement de la structure électronique de la matière, et sont basées sur une [fonction d'onde](#) multiélectronique.

Le traitement, d'une fonction d'onde multiélectronique, qui dépend de $3N$ variables (où N = nombre total des particules du système), est très difficile et lente, la DFT (la théorie de la fonctionnelle de la densité), nous propose une autre méthode, qui traite seulement une [densité électronique](#) unique à trois variables, et qui sera beaucoup plus facile à traiter. Le principe de la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT), dans celle-ci la reformulation du problème quantique en un problème mono-corps, et avec un paramètre crucial qui est la densité électronique, au lieu de N corps, constitue le principe de base de la DFT.

Pour déterminer l'[énergie](#) totale, et toutes les autres propriétés physiques dans un système, la DFT utilise seulement la densité électronique de l'[état fondamental](#) du système. La théorie quantique non-relativiste ([équation de Schrödinger](#) indépendante du temps), était à l'origine de la théorie de la DFT, et elle est basée sur l'[approximation de Born-Oppenheimer](#). C'est en 1998, que [Walter Khon](#) a développé la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, et qui a fait l'objet de son prix Nobel de Chimie. Dans ce qui suit, nous citerons les différentes approches, qui forment et aboutissent à la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.1 Equation de Schrödinger à un électron :

La mécanique classique à un moment donné, avec le développement de la science est devenue insuffisante, pour expliquer et donner de claires compréhensions sur l'organisation, et les interactions des particules et leurs propriétés physiques dans la matière. L'appel à la mécanique quantique demeure primordial, qui se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Le comportement des N électrons et M noyaux du système, sera modélisé par cette équation ; [1], [2], [3]. Et il nous sera aussi possible d'étudier, la structure atomique, la réactivité...etc., des molécules et les solides, selon les différentes applications qu'on souhaite effectuer. Cette équation réunit Trois termes fondamentaux : l'opérateur Hamiltonien H , la fonction d'onde Ψ , et l'énergie totale E .

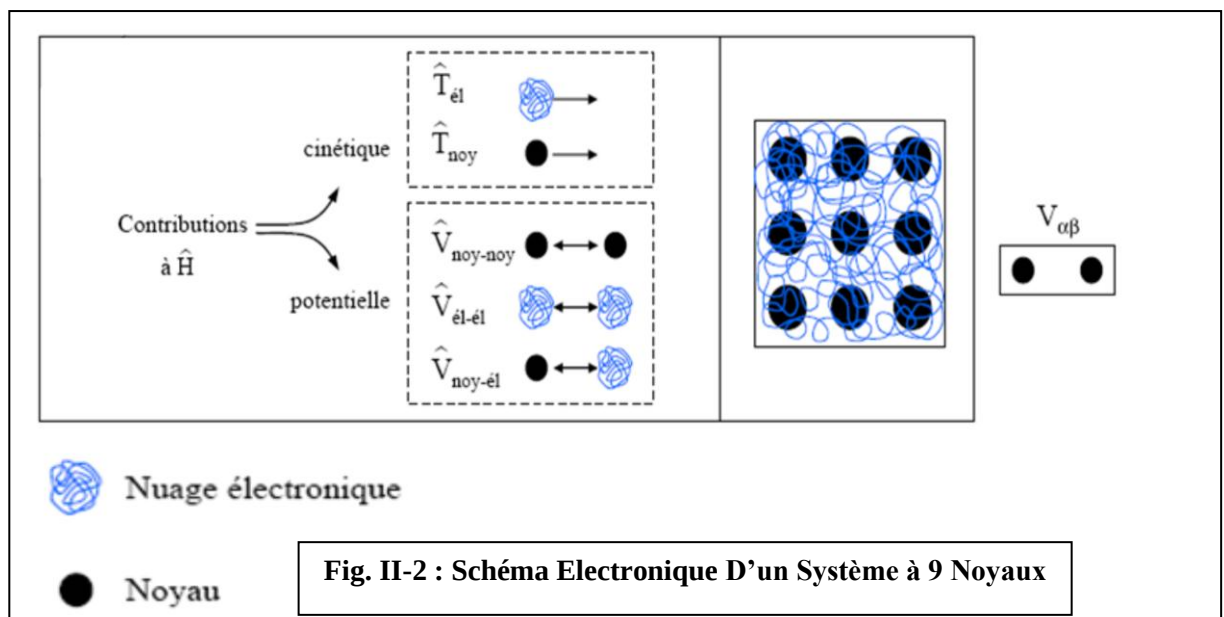
L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale, du système à N électrons (él), et M noyaux (noy), on peut donc écrire l'opérateur hamiltonien, sous la forme suivante :

$$H_{total} = T_{noy} + V_{noy-noy} + V_{noy-él} + V_{él-él} + T_{él} \quad (II.2)$$

Soit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (II.3)$$

Sur la Figure. II-2 est schématisé tel qu'on l'imagine, un système à $M = 9$ Noyaux (Sphères noirs), et N électrons (filaments entrelacés), les N électrons sont indissociables et indiscernables



Selon ces deux dernières équations, deux contributions apparaissent sur cet opérateur : cinétique et potentielle. Les deux termes, T_{el} pour les électrons et (T_{noy}) pour les noyaux, constituent la partie cinétique, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux (V_{noy-el}), qui est une interaction stabilisante, constitue la partie potentielle, alors que les interactions électrostatiques entre électrons-électrons (V_{el-el}), et entre noyaux-noyaux ($V_{noy-noy}$) sont répulsives, et représentent des interactions déstabilisantes.

Les difficultés techniques dans les calculs, ne nous permet pas d'avoir une solution générale de cette équation. Sachant que l'opérateur hamiltonien à ce niveau, reste toujours dépendant de $(N + M)$ particules en interaction, et la mécanique quantique ne peut pas résoudre de tels problèmes, avec ce grand nombre de particules. Ainsi, la réduction de ce système en un système à particules indépendantes. Va nous donner la possibilité, de décomposer l'équation de Schrödinger en plusieurs équations, où sera décrit le mouvement d'une seule particule sur chaque équation, et à ce stade là, le recours à des approximations s'impose, et devient incontournable.

II.2 L'Approximation de Born–Oppenheimer :

Sachant que la masse d'un noyau, est nettement supérieure à celle de l'électron, donc les noyaux d'après cette notion pourront être considérés comme figés dans leurs sites respectifs, et par conséquent leurs énergie cinétique s'annule ($T_{noy}=0$), et leurs répulsions rend leurs énergie coulombienne ($V_{noy-noy}$) constant. Et ces considérations, fut le principe de base L'approximation de Born–Oppenheimer [4].

Ainsi, on va résoudre l'équation de Schrödinger, pour un système à N électrons qui subissent uniquement le potentiel des noyaux, nommé potentiel extérieur ($V_{ext} \approx V_{noy-el}$). Donc il n'y a que les contributions de types mono-électronique (T_e et V_{noy-e}), et bi-électronique (V_{e-e}), qui vont spécifier L'hamiltonien:

$$H_{el} = T_{el} + V_{noy-el} + V_{el-el} \quad (II.4)$$

Soit

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (II.5)$$

La Figure. II-3 illustre cette approximation, l'hamiltonien qui ne contient que les contributions mono-électroniques et bi-électroniques citées ci-dessus.

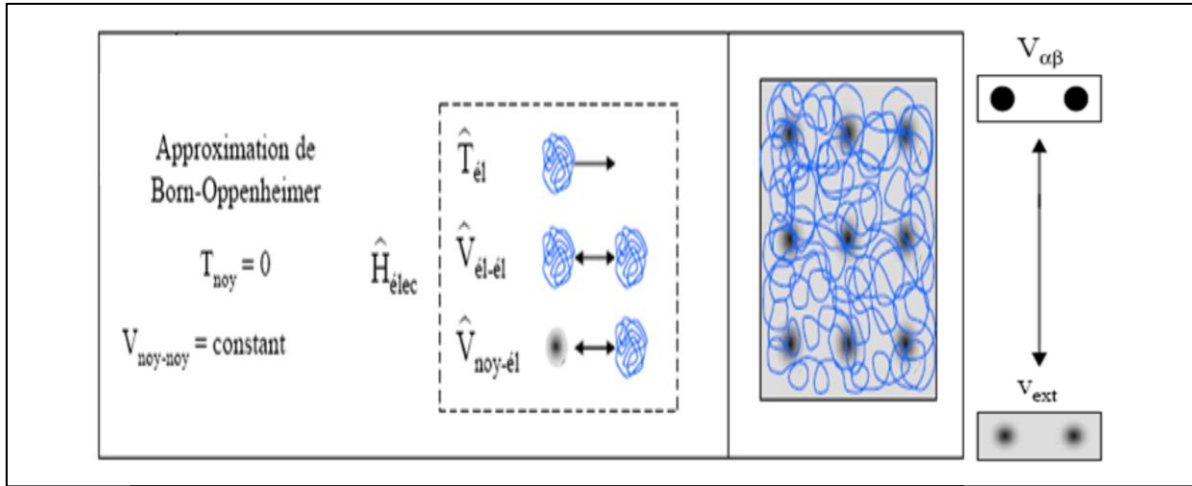


Fig.II-3 : Schéma Electronique Après L'approximation de Born-Oppenheimer

Malgré, la réduction de la complexité du problème, la résolution de l'équation (II.5), reste difficile, et pour simplifier d'avantage, en a désormais recours à d'autres approximations.

II.3 L'approche de Hartree :

Le traitement d'un système, à un seul atome avec un seul électron, ce traitement reste amplement rapide et facile, tel que l'atome d'hydrogène, mais la complexité consiste dans le traitement d'un ensemble électronique, pouvant atteindre par exemple une centaine d'électrons. Pour résoudre le problème de l'atome réel et complexe, sur la base du cas mono-électronique H_1^1 , Hartree [5] apporta une première tentative, où il a posé la fonction d'onde globale comme un produit de fonction mono-électronique, et elle utilise aussi le découplage du mouvement des électrons de celui des noyaux exprimé par l'approximation de Born Oppenheimer, on abouti alors à une fonction d'onde électronique la suivante :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.6})$$

Et par conséquent, l'approche de Hartree nous ramène à des équations de Schrödinger mono-électronique qui s'écrivent :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{II.7})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, et $V_{eff}(r)$ est le potentiel effectif, que subit l'électron, (équation (II.7)). Le potentiel effectif nous permet d'obtenir une solution réelle dans l'équation (II.7), qui sera basée sur le principe variationnel. En outre, l'interaction électron-noyau, doit être tenue en compte par ce potentiel, et l'équation de l'interaction électron-noyau est donnée par :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r-R|} \quad (\text{II.8})$$

Notons que les vecteurs r et R dans ce qui suit dans le chapitre, expriment les positions spatiales de l'électron, et du noyau respectivement.

Et tenir compte aussi de l'action de tous les autres électrons, et notons que ce dernier effet est plus complexe à traiter. Par ailleurs, l'approximation de Hartree propose une distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r})$, formée par les autres électrons, et que $V_H(r)$ représente un potentiel électrostatique moyen, où l'électron se déplace, sachant que $V_H(r)$ provient de l'ensemble des électrons voisins, qui s'exprime par :

$$V_H(r) = -e \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|r-\mathbf{r}'|} \quad (\text{II.9})$$

Donc, le potentiel effectif sera défini par la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{II.10})$$

Notons que l'équation (II.7) est à un seul centre en r , alors que dans l'équation (II.9) est à deux centres, en r et $\mathbf{r}'$.

De l'équation (II.7) résultent les fonctions propres, solutions de cette dernière, permettant de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r) \quad (\text{II.11})$$

La relation " densité-potentiel " est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(r) = -\rho(r)/\varepsilon_0 \quad (\text{II.12})$$

Où $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree en r , et $\rho(r)$ est la densité électronique, ϵ_0 est la constante diélectrique du vide.

Ceci sous-entend bien le cycle auto-cohérent, tend que la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont inter-indépendantes. L'objectif de cette approche est de proposer une solution auto-cohérente au problème du système considéré (principe variationnel).

II.4. Principe Variationnel :

« Le principe variationnel considère, que l'ensemble des paramètres qui décrivent l'état fondamental d'un système, est responsable de la minimisation de l'énergie totale ».

II.5. Approximation de Hartree-Fock :

Jusqu'à maintenant la description d'un système électronique, reste incomplète dans l'approximation de Hartree. Donc le restant des interactions électroniques, est la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et celle obtenue dans l'approximation de Hartree, et l'échange demeure l'interaction manquante, c'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées des paires d'électrons, car les électrons sont des fermions (spin $\frac{1}{2}$), et obéissent à la fameuse distribution de Fermi-Dirac. L'antisymétrisation s'exprime par l'égalité suivante :

$$\psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{II.13})$$

Où les positions de l'électron a et b, ont été intervertis, et $\psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N)$ représente la fonction d'onde du système à N corps.

II.6. Le principe d'exclusion de Pauli :

La conséquence de l'antisymétrie, conduit au principe d'exclusion de Pauli, défini par le mouvement des paires d'électrons de même spin. La séparation spatiale entre les électrons de même spin, décrit bien et montre l'antisymétrie de la fonction d'onde, c'est l'espace entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifié de trou de Fermi.

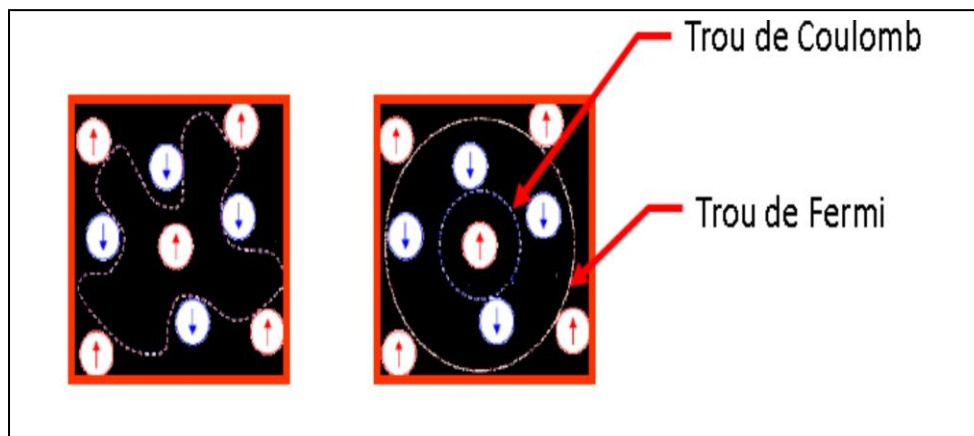


Fig.II-4 : Trou de coulomb ; trou de Fermi

Qu'on peut définir par une sphère de densité électronique constante, et équivalente à la charge d'un électron. Le trou accompagne toujours le déplacement de l'électron, et c'est bien ce qui rend compte de l'échange. Conduisant à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb, d'une quantité appelée énergie d'échange : E_{ech} . Donc, on abouti à la règle que deux électrons de même spin, ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. Et notons que dans les calculs, basés sur l'approximation de Hartree-Fock (HF), [6], E_{ech} est incluse.

Les méthodes de chimie quantique, ab-initio et semi-empiriques sont toutes basées sur l'approximation de Hartree-Fock, depuis plusieurs décennies cette approximation est restée fiable et efficace [7]. Le même principe reste pour l'approche de Hartree, « la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par un produit de fonctions mono-électroniques », et l'antisymétrie de l'ensemble est aussi bien prise en compte. Et on ne peut aboutir à ce résultat qu'avec l'équation (II.6) qui illustre ce produit de fonctions.

L'incorporation de l'antisymétrie nécessite une généralisation, qui assure le remplacement des fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater.

$$\phi_a(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & & & \psi_2(N) \\ \vdots & & & \vdots \\ \psi_N(1) & & & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Ce déterminant englobe des fonctions d'onde mono-électroniques, qui représentent un produit de toutes les fonctions de Hartree, où elles subissent des permutations de r_i , modulées d'un poids ± 1 , qui sont effectuées selon le principe d'exclusion de Pauli. Suivant le principe variationnel, on abouti à une fonction qui satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_N(r) \psi_i(r) + V_H(r) \psi_i(r) \\ & - \sum_j \left[\int \frac{d^3r}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \cdot \psi_i(r') \right] \psi_j(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

La différence entre les équations de Hartree-Fock et celles de Hartree : est le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Et la prise en compte de l'échange augmente la complexité, et les calculs de type Hartree-Fock deviennent difficiles, pour des systèmes à grand ensembles de molécules.

III.7. Corrélation, et Trou de Coulomb :

L'échange a été défini dans les paragraphes précédents, comme une séparation spatiale entre les électrons de même spin, entre spins $\uparrow - \uparrow$ ou $\downarrow - \downarrow$, illustrée par le trou de Fermi. Mais quel est le cas pour les électrons de spins opposés, $\uparrow$ et $\downarrow$?

Si les électrons sont considérés ayant des mouvements indépendants, et que rien ne s'oppose à leur présence dans une même région de l'espace, cela dans l'approximation de Hartree-Fock crée une probabilité qu'ils peuvent pénétrer le trou d'échange de Fermi. Ainsi le traitement les paires d'électrons de même spin et celles de spins opposés, sera dissymétrique. Les corrélations ne sont donc pas bien prises en compte, quoique les corrélations sont extrapolées à partir des calculs de dynamique moléculaire dans les méthodes HF les plus récentes. La différence entre l'énergie totale exacte du système électronique E_{exacte} , et celle de Hartree-Fock (équation (II.15)), constitue l'énergie totale due à la corrélation (E_{corr}) donnée par :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (II.15)$$

Sachant que, E_{HF} est toujours supérieure à l'énergie exacte, donc E_{corr} est une quantité négative. Alors dans une même région de l'espace, on peut le dire la création d'un trou d'échange (de Fermi), exclus les électrons de spins parallèles (up ou down), par ailleurs on imagine un trou de corrélation pour les électrons de spins opposés, car des interactions Coulombiennes vont corréler les mouvements de ces derniers. Notons que le trou de corrélation doit être plus petit que celui d'échange, en respectant la règle d'exclusion de Pauli.

On parlera d'un même trou d'échange-corrélation, que lorsqu'on exclura les autres électrons de même spin ou non. Ainsi, E_{xc} porte l'information sur ces deux dernières quantités, nommée énergie d'échange et de corrélation, exprimée dans l'expression de l'énergie totale E_{exacte} par :

$$E_{exacte} = E_{Hartree} + E_{xc}. \quad (II.16)$$

La variable est la densité électronique ρ , dépend elle-même de la position r , on abouti donc à l'expression de l'énergie, telle qu'elle est définie dans la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) dans l'équation (II.17) :

$$E_{Exacte} [\rho(\mathbf{r})] = E_{Hartree} [\rho(\mathbf{r})] + E_{xc} [\rho(\mathbf{r})] \quad (II.17)$$

La DFT, nous fourni donc la meilleure fonctionnelle possible pour exprimer $E_{xc} [\rho(\mathbf{r})]$.

III.1 Initiation à la DFT :

L'expression de l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité, constitue les bases fondamentales de la DFT. Notons, que cette idée fut principalement auparavant l'idée des travaux de Thomas [8] et de Fermi [9]. Depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, on chercher à utiliser la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés d'un système, et c'est qu'après les deux théorèmes de Kohn et Sham [10], qu'on a mit en œuvre cette théorie, et prouver sa fiabilité.

Les 3 seuls coordonnées spatiales, dont dépend la densité électronique, donne un grand intérêt à cette méthode, ou à la limite 6 coordonnées si on considère deux populations de spins (up et

down), pour la description des systèmes magnétiques. Si on veut décrire un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, donc pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système à spin dégénéré, et de $6N$ variables pour un système magnétique, pratiquement c'est presque impossible.

Toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique), sont exprimées en termes de la densité électronique, dans la théorie de Thomas et Fermi. Elles subdivisent le système inhomogène en des boîtes infinitésimales de volumes élémentaires d^3r , où le comportement des électrons localement, est considéré comme celui d'un gaz homogène de densité constante. Dans ce sens, le potentiel effectif $V_{eff}(r_1, r_2)$ décrivant un terme bi-électronique sera exprimé par:

$$V_{eff} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{II.18})$$

Le potentiel obtenu par : l'action des noyaux, et $V_{ee}(r_1, r_2)$ l'action électrostatique des électrons en r_2 sur ceux en r_1 , est défini par le terme mono-électronique $V_{ext}(r)$. C'est du terme de répulsion inter-électronique que provient la complexité de la solution de Thomas-Fermi :

$$V_{ee}(r_1, r_2) = \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_2 \quad (\text{II.19})$$

Cette équation reste difficile à calculer, Thomas et Fermi ont tenté de résoudre ce problème, en introduisant à la place de ce terme, une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques donnée par:

$$J_{12} = \int \int \rho(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \rho(r_2) d^3r_2 d^3r_1 \quad (\text{II.20})$$

Mais cet astuce reste insuffisant, parce que $J_{12}[\rho]$ n'implique pas l'influence réciproque de la position instantanée des électrons, dans les effets d'échange-corrélation.

La fonctionnelle : (ou *fonction d'une fonction*) la transformation d'une fonction en un nombre, caractérise l'action d'une fonctionnelle. Soit une fonctionnelle universelle F , qui dépend de la fonction de densité ρ , on écrit : $F[\rho(r)]$, entre les crochets c'est la densité électronique $\rho = \rho(r)$ qui dépend des coordonnées spatiales.

III.1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT), a été développée par Hohenberg, Kohn et Sham, en deux étapes en 1964 et en 1965, [10, 11]. La réduction du problème à plusieurs corps, en un problème à un seul corps, dans un champ effectif en impliquant toutes les interactions, fut la base de cette théorie, d'où une base théorique principale pour le calcul de la structure de bandes, et de l'énergie. Les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé, sans réactions chimiques, formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et entourés d'électrons, forment les fonctionnelles de la seule densité électronique.

Cependant, la DFT ne fournit des résultats fiables, que si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie, et la communauté scientifique a tenté depuis plus d'une vingtaine d'années, de tester des fonctionnelles, afin de les comparer aux résultats des propriétés physiques obtenues expérimentalement

Les deux théorèmes suivant illustrent le formalisme sur lequel est basée la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

III.1.1.a Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Théorème 1 : L'ENERGIE TOTALE DE L'ETAT FONDAMENTAL E , EST UNE FONCTIONNELLE UNIQUE DE LA DENSITE DES PARTICULES $\rho(r)$, POUR UN POTENTIEL EXTERNE $V_{ext}(r)$ DONNÉ.

Donc cela indique, que la variation du potentiel externe implique alors une variation de la densité dans la théorie fondamentale de la DFT :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II.21})$$

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(\hat{r})}{|r-\hat{r}|} d^3r d^3\hat{r} + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.22})$$

Où, $F[\rho(\mathbf{r})]$ reste une fonctionnelle universelle inconnue à cause de la présence du 3^e terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ de l'égalité, toutes les autres quantités peuvent être calculées exactement, parce qu'elles correspondent à un système d'électrons sans interaction.

Le troisième terme qui définit l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$, représente la différence entre la vraie énergie cinétique, et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part, et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, impliquant ainsi toutes les contributions multi-corps. Même si $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ ne représente qu'une petite partie de l'énergie totale, mais elle regroupe néanmoins toute l'information manquante sur les interactions.

On peut lui attribuer un rôle essentiel de " liant " ou de " colle " [12], dans le système physico-chimique réel, mais dans l'approximation de Hartree il reste à ce niveau encore mal défini. Notons, que son évaluation constitue la base des solutions pour les méthodes modernes de calcul *ab-initio* des structures électroniques. D'où l'exactitude de la formulation de la DFT, puisque dans le terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ tous les effets multi-corps sont sous-jacents.

Mais le problème ne sera pas complètement résolu, tant que l'énergie $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ n'est pas évaluée, et qui nécessite d'avantage des approximations. D'après le premier théorème la notion essentielle qu'on récolte, est que l'énergie totale et les propriétés physiques résultantes, sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

Théorème 2 LA FONCTIONNELLE DE L'ÉNERGIE TOTALE DE TOUT SYSTÈME A PLUSIEURS PARTICULES, POSSÈDE UN MINIMUM QUI CORRESPOND À L'ÉTAT FONDAMENTAL ET A LA DENSITÉ DE PARTICULES DE L'ÉTAT FONDAMENTAL.

L'équation d'onde des fonctions mono-électroniques, est alors décrite par l'expression suivante:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) - \varepsilon_i \right] \psi_i(r) = 0 \quad (\text{II.23})$$

Dans laquelle le potentiel effectif est exprimé par :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + V_{xc}(r) \quad (\text{II.24})$$

C'est l'ensemble (pour tous les i) des équations dites de Kohn-Sham, la densité de charge ρ est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.25})$$

Le facteur 2 avant la sommation sur les états i , définit la double occupation de chaque orbitale (spatiale), due à la dégénérescence de spin, et le terme f_i correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ($0 \leq f_i \leq 1$).

La différentiation de l'énergie d'échange-corrélation, par rapport à la densité $\rho(r)$ donne Le potentiel d'échange-corrélation:

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

Il résulte que le terme $V_{xc}(r)$ soit égal à $V_{xc}(\rho(r))$. Le potentiel d'échange-corrélation, qui contient maintenant les effets multi-corps, devient alors uniquement fonction de la densité de charge ρ . Par ailleurs, dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules, sachant que elle-même dépend de l'état ψ_i d'une particule, et ce qu'on appelle un problème auto-cohérent ou self consistent.

III.1.1.b Notes sur les équations de Kohn-Sham :

La substitution au système réel à plusieurs particules en interaction, un autre modèle de système où les particules sont sans interaction, c'est l'objectif souhaité, sachant que les densités sont les mêmes dans les deux systèmes.

L'équation de Schrödinger sera donc reformulée, dans le cadre de l'équation de Kohn-Sham (II.28), qui est en fait une équation de Schrödinger, avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent, ainsi la densité électronique décrite par une somme des densités des particules libres. En outre, pour aboutir à l'énergie de l'état fondamental, et la densité donnant la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$, ils ont utilisé pour cela le principe variationnel.

En fin, la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ s'écrit :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.27})$$

Où

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H : est le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{xc} : définit le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Les états des électrons libres sont décrits essentiellement, par les termes de Hartree et de l'énergie cinétique, et pour le traitement de l'interaction des électrons ces termes sont très importants. Notons que l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$, prend en compte la

différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree.

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (\text{II.28})$$

$\psi_i(r)$ Est la fonction d'onde de l'électron i.

A ce niveau, le potentiel d'échange et de corrélation est exprimé par la fonctionnelle dérivée suivante:

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

Les fondements de Kohn et Sham dans la théorie de la DFT, ont mit à notre disposition, un outil très efficace pour l'étude des systèmes quantiques, et de nos jours, la majorité des calculs DFT sont réalisés dans ce cadre.

III.1.1.c. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Les orbitales de Kohn-Sham (KS), définies par une combinaison linéaire d'orbitales, constituent la base pour les fonctions d'onde dans la résolution des équations de Kohn-Sham:

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ij} \phi_i(k, r) \quad (\text{II.30})$$

Où les $\phi_i(k, r)$ désignent les fonctions de base, et C_{ij} les coefficients de développement.

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, il faut déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées, qui minimisent l'énergie totale. Pour simplifier les calculs on résout les équations de KS, pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Qui ce déroulera en un cycle itératif auto-cohérent, illustré par l'organigramme de la Figure (II.1). Tout en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} , pour diagonaliser l'équation séculaire.

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.31})$$

Où H est la matrice hamiltonienne, et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, les vecteurs propres de cette équation séculaire, construisent la nouvelle densité de charge ρ_{out} , en utilisant la densité de charge totale, qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, alors les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} , seront mélangées sous la forme suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.32})$$

Où, α est un paramètre de mixage, et i représente la $i^{ième}$ itération. De cette façon la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence.

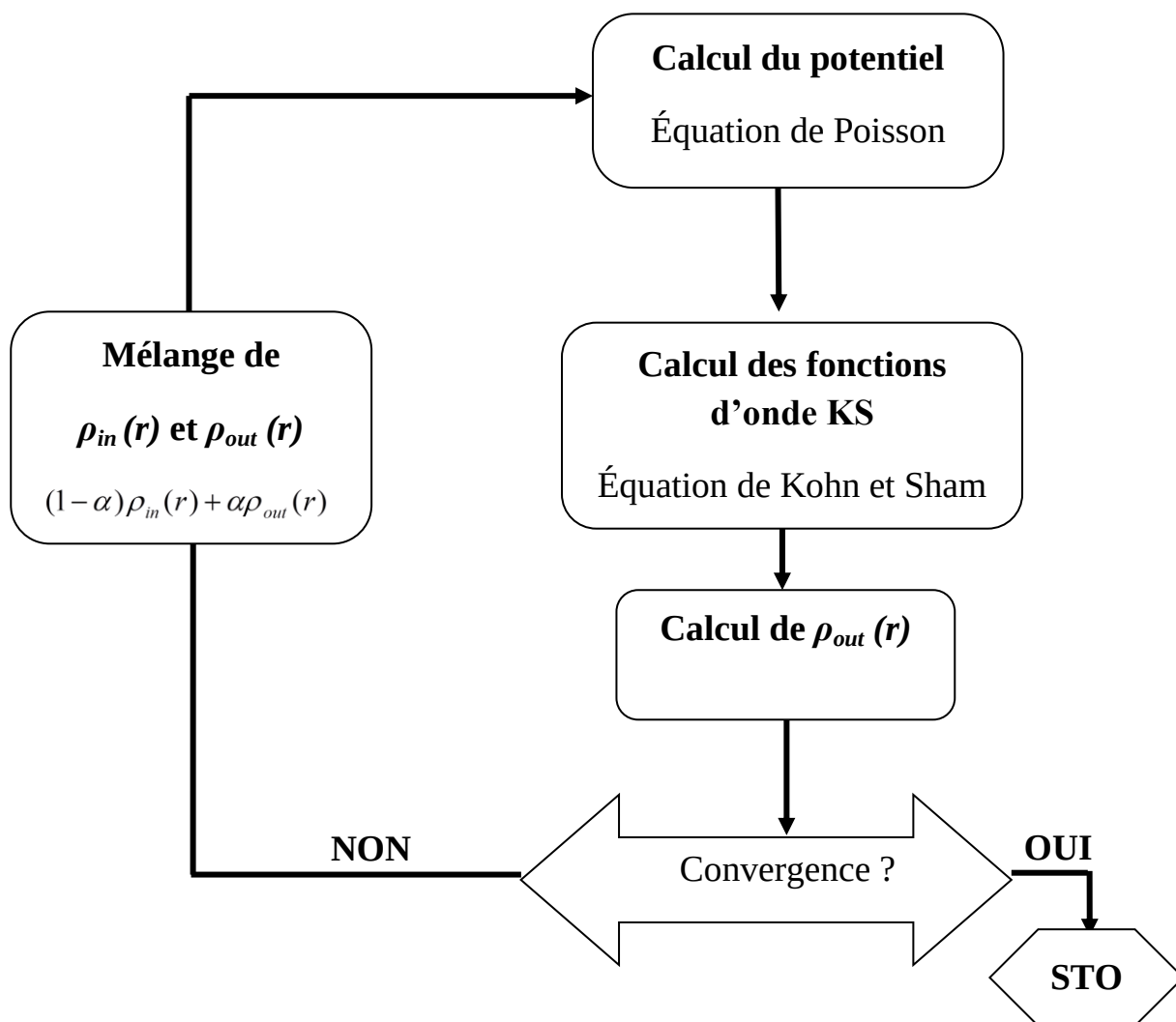


Figure II.5 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

IV.1. Les fonctionnelles de la DFT :

L'approximation de la densité locale (LDA : local density approximation), fut la première fonctionnelle propre de la DFT, qui a permis la résolution du problème. Elle est basée sur les propositions de Félix Bloch [13], et s'inspire de la statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange. Sachant que ces mêmes développements, ont été étendus plus tard pour la prise en compte de la corrélation.

IV.1.2 L'approche locale de la densité :

Kohn et Sham ont proposé pour une densité électronique variant " lentement ", un développement de l'énergie d'échange-corrélation défini par :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \epsilon_{xc}(r) d^3r + \int [|\nabla \rho|^2] \epsilon_{xc}(r) d^3r + \dots \quad (\text{II.34})$$

Où $\epsilon_{xc}(r)$ représente la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Elle est fonction de r d'où la localité (contrairement à l'échange non local dans HF). le principe de la LDA est que $E_{xc}[\rho(r)]$, est une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$, donc elle dépend de la densité en r :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{hom}[\rho(r)] \quad (\text{II.35})$$

Le terme en gradient du premier ordre, et ceux d'ordre supérieur sont omis, et conduisent à la formulation suivante:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \epsilon_{xc}(r) d^3r \quad (\text{II.36})$$

La fonctionnelle $\mathcal{E}_{xc}$ peut être constante, elle est déterminée généralement par des procédures de paramétrage, comme celles : Perdew et Wang [18], Ceperly et Alder [15], de Kohn et Sham [10], Wigner [14], Perdew et Zunger [16], Hedin et Lundqvist [17].

IV.2.1 Améliorations de l'approximation locale :

IV.2.1.a Introduction d'un gradient (GGA) :

La LDA a donné des résultats fiables, pour certain cas, mais pour d'autres cas elle était insuffisante, et on remarqué des divergences avec les résultats expérimentaux. Plusieurs corrections ont été introduites à la LDA, consistant à tenir compte des variations locales de la densité, d'où l'introduction du gradient de la densité électronique, dite « approximation du gradient généralisé » (Generalized Gradient Approximations (GGA)), dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation, est déterminée en fonction de la densité électronique locale, et de son gradient ; selon l'expression suivante:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (II.37)$$

Perdew et al. (1992) [19], et Perdew et al. (1996) [20], ont développé les para-métrisations nouvelles utilisées pour la GGA. Les versions de Perdew et Wang [21], et Perdew [22], sont les plus utilisées pour la GGA.

Mais notons que, par fois l'application de la LDA et GGA, donne des résultats qui ne sont pas en concordance totale avec l'expérimental, comme l'énergie de gap pour les semi-conducteurs, et les isolants qui sont par fois sous-estimé, ou complètement absente, de nos jours, une nouvelle fonctionnelle a été proposée pour plus d'amélioration, qu'on verra ci-dessous.

IV.2.1.b La fonctionnelle de Tran et Blaha :

Tran et Blaha [23] ont proposé un schéma alternatif, pour améliorer le calcul de l'énergie de gap, en modifiant la fonctionnel de Becke et Johnson mBJ [24], qui est donné sous la forme suivante :

$$v_{x;\sigma}^{BJ}(r) = v_{x;\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (II.38)$$

Où :

- La densité électronique est exprimée par :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$$

-

- La densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha qui fait partie des méta-GGA)

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$$

- Le potentiel de Becke-Roussel : $v_{x;\sigma}^{BR}$

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}) \quad (\text{II.39})$$

Le potentiel de Becke-Roussel, est relativement équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson. La modification principale est au niveau du paramètre c , dans la formule de la fonctionnelle, qui abouti au potentiel modifié (TB-mBJ) sous la forme suivante:

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = c v_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}} \quad (\text{II.40})$$

Remarque : si $c=1$ on revient sur la fonctionnelle de Becke et Johnson. Ce paramètre est choisi, pour avoir la dépendance linéairement de la racine carrée de la moyenne de : $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$

La valeur actuelle de c dans TB-mBJ, est calculée pour chaque système étudié par :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^2 \quad (\text{II.41})$$

Où, V_{cell} est le volume de la cellule unitaire du système, et les deux paramètres libres sont α et β qui ont pour valeurs : -0.012 et 1.023 (bohr)^{1/2} respectivement selon l'extrapolation (fitage) des résultats expérimentaux.

Notons que le gap augmente avec l'augmentation de la valeur de c ; ce qui donne pour différents systèmes des résultats satisfaisant. Dans ce qui suit, nous allons voir l'influence de la variation de la valeur de c , sur les gaps électroniques.

Pour $c=1$, c'est le cas de Becke et Johnson, qui donne un gap meilleur que la LDA, mais moins bon que les résultats du gap expérimental.

Pour $c>1$, on obtient une allure de croissance monotone des gaps en fonction de c , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson [23, 24]. Les valeurs de c de fonctionnement optimales sont essentielles à déterminer, pour les solides à petits gaps, cette valeur varie de 1.1 à 1.3 (sans unités), et pour les solides à grands gaps, cette valeur varie de 1.4 à 1.7 (sans unités) [23].

Tran et Blaha dans leur fonctionnelle modifiée de (TB-mBJ), ils ont prouvé son efficacité, et elle est devenue très populaire, relativement aux modes de calculs souvent utilisés, telles que la LDA ou la GGA (PBE, version de la GGA pour les solides), quoi que la convergence reste lente dans son calculs self-consistent, d'où la nécessité de plus d'itérations.

IV.4. Succès De La DFT :

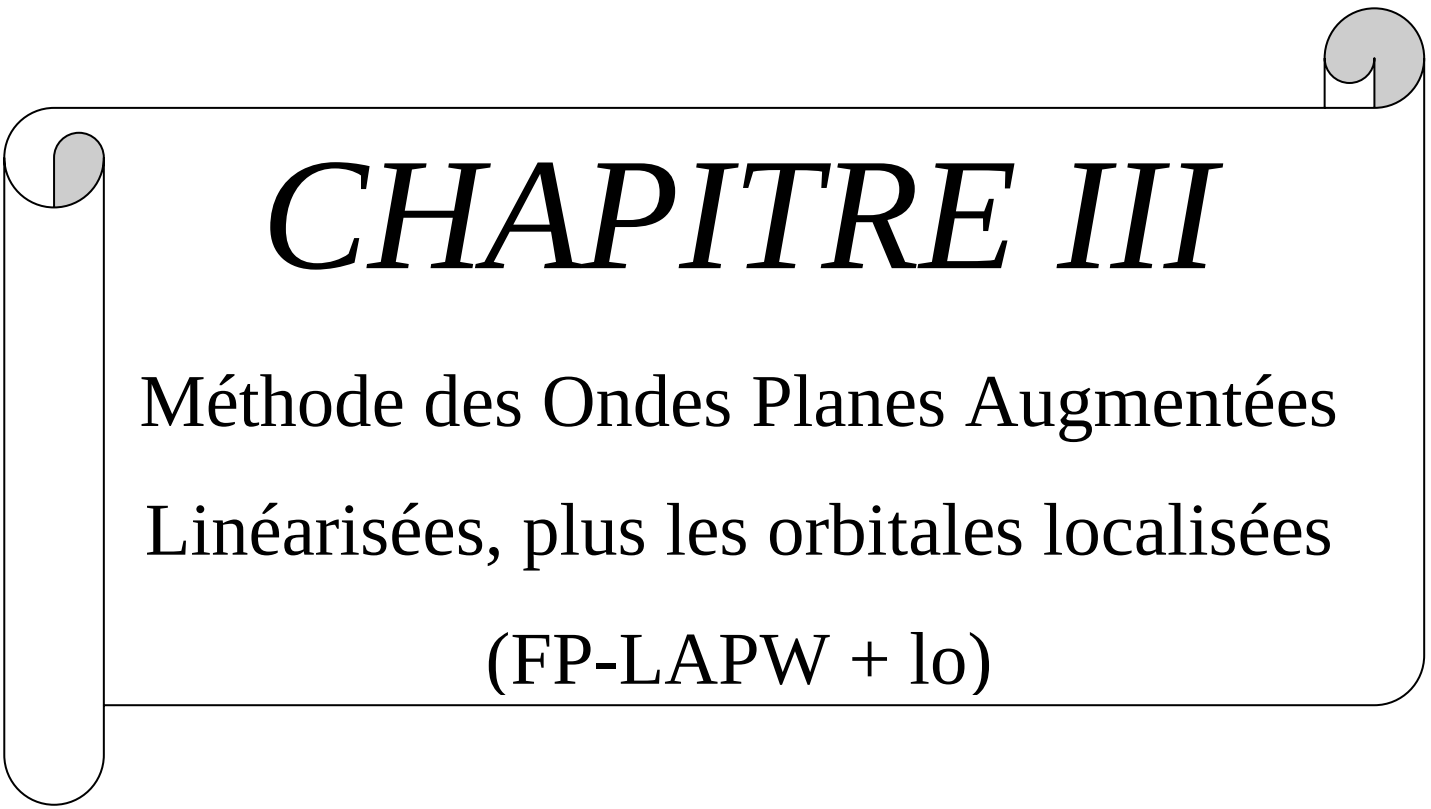
La DFT présente plusieurs avantages dans sa méthode, citons le faible cout pour obtenir un bon résultat, les résultats sont de précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle aussi efficace pour étudier des systèmes relativement lourds, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, qu'on ne pas les traités désormais par les calculs post-Hartree-Fock. Et notons que la DFT, est aujourd'hui est largement utilisée, pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques.

Les recherches et les travaux effectués de nos jours, prouve que les calculs de la DFT aboutissent à de bons résultats pour divers systèmes (métallique, ionique, ...etc.), et pour la caractérisation et l'étude des différentes propriétés (les structures moléculaire, les fréquences de vibration, les potentiel d'ionisation,...etc.).

Remarque : les véritables critères, pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre, en réalité ils n'existent pas vraiment, néanmoins les perspectives qui par fois exigent le choix d'une méthode.

Références :

- [1]- X. Blace, DFT– Les fondements, Ecole SEMAT, (2000).
- [2]- W. Koch, M.C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
- [3]- H. Razafinjanahary, "Etude théorique de propriétés électroniques de molécules inorganiques", Thèse, Lyon, (1995).
- [4]- M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [5]- D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [6]- D. R. Hartree, V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [7]- A. Szaboet, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry : Introduction Advanced Electronic Theory, Ed. McGraw-Hill, NewYork (1989).
- [8]- L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [9]- E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [10]- W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [11]- P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 B864 (1964).
- [12]- J. Kurth and J. Perdew, Int. J. Quantum Chemistry 77, 814 (2000).
- [13]- N. W. Ashcroft and N. D. ermin, Solid State Physics, Ed. Holt-Saunders Japan (1981).
- [14]- E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [15]- D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [16]- P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17]- L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [18]- J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [19]- J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [20]- J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [21]- J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [22]- J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [23]- F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [24]- A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).

A decorative scroll frame with a black outline and grey scroll ends at the top and bottom corners.

CHAPITRE III

Méthode des Ondes Planes Augmentées
Linéarisées, plus les orbitales localisées
(FP-LAPW + lo)

I. Introduction :

Actuellement, nous avons à notre disponibilité plusieurs méthodes, basées sur des approximations bien spécifiées, pour le calcul de la structure électronique des solides. Ces méthodes nous fournissent beaucoup d'avantages, pour atteindre les différentes précisions et détails numériques (vitesse de calcul, et mémoire de stockage d'informations), mais ils possèdent toujours des inconvénients, dont on essaye de les surmonter à chaque fois.

Trois principaux types se présentent, selon qu'ils sont désignés pour les travaux et résultats expérimentaux, ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques, qui nécessitent dans leurs calculs, des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques, qui nécessitent dans leurs calculs, à la fois des résultats expérimentaux, et des données fondamentales.
- Les méthodes de premier principe, leurs calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

La résolution des équations de Kohn et Sham, de façon auto-cohérente, reste le point commun, de toutes les méthodes de calculs de structures électroniques. Et la forme de représentation du potentiel demeure leur spécification respective, la densité électronique et en particulier les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham.

Le diagramme de La figure (III.1) donne un aperçu des différents traitements envisagés dans ces méthodes [1].

L'indépendance des électrons d'échange et corrélation, en envisage plusieurs niveaux, qui n'extraient pas les effets relativistes qu'ils subissent au niveau du terme énergie cinétique. Et la périodicité ou non du composé peut être aussi prise en compte, la forme du potentiel est plus ou moins précise, passant du Pseudo-Potentiel (PP), aux potentiels de type Muffin-Tin (MT).

L'état de spin des électrons, est aussi un facteur important dans les calculs envisagés. Donc pour représenter les orbitales de Kohn et Sham, nous avons à notre disposition une base très variée. Une base constituée de fonctions localisées ou non, et complètement numérique. Pour ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, elles seront définies sur une grille numérique.

La base reste primordiale, pour le conditionnement du champ d'investigation, au même temps pour les systèmes étudiés que pour leurs propriétés, par ailleurs, la base est donc la définition caractéristique de la méthode d'une façon générale. Les méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont, la LMTO, la FP-LAPW et la PW/PP.

LMTO : signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées.

FP-LAPW : cette méthode utilise, un potentiel complet, et une base constituée d'ondes planes augmentées linéarisées.

PW/PP : signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes, avec l'utilisation des pseudo-potentiels.

L'efficacité, la simplicité et l'exactitude, sont les trois fameux critères qui qualifient la vigilance et la fiabilité d'une base. Ces trois grandes caractéristiques se retrouvent dans les détails de calcul tel que :

Le nombre de fonctions de base nécessaires, pour atteindre la convergence.

- L'efficacité de la base dans certaines régions de l'espace par rapport à d'autres (par exemple plus flexible près des noyaux).
- La difficulté de calculer les éléments de matrice des différents opérateurs.
- l'adaptation de la base à être améliorée continuellement, selon les besoins, et le développement des phénomènes physiques ; par l'ajout arbitraire des fonctions nouvelles de même type.

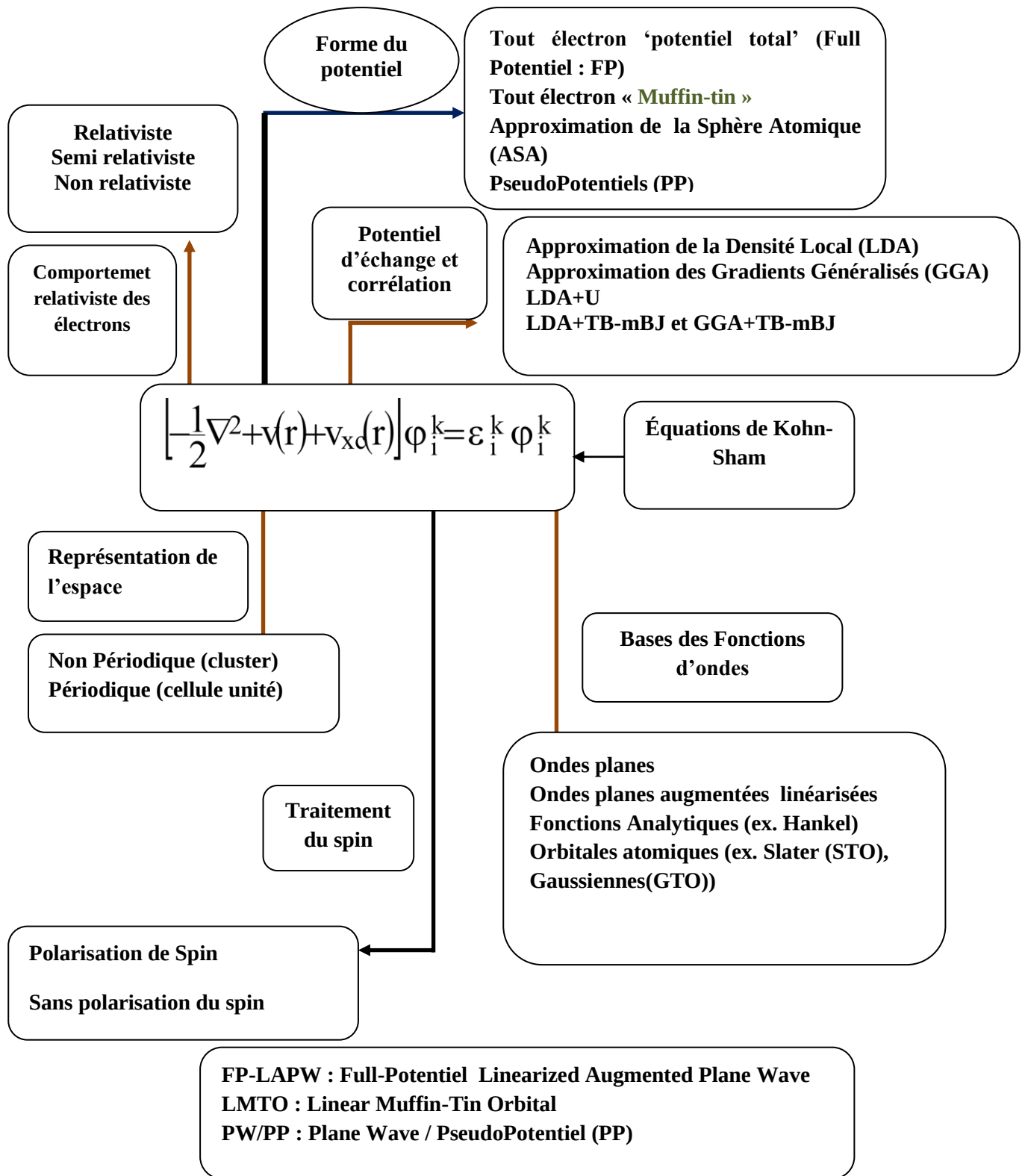


Figure III.1 : Etapes du traitement de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes dans les équations de Kohn et Sham

II. Les types de base des méthodes de premier principe :

Il existe trois catégories de bases disponibles: les bases empreintes de la physique, de la chimie, et mixtes [2].

II.1 Type de Base localisée autour d'un site atomique :

La particularité de ces fonctions de base, c'est qu'elles sont centrées sur les atomes. Elles sont composées d'une partie radiale (gaussienne, orbitales de Slater,..), et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). Ce qui rend pénible leur mise en équation. Par contre, elles fournissent un accès facile aux caractères des orbitales (bandes) en interaction s, p, d et f.

II.2 Type de Base délocalisée :

Il est plus facile de mettre les ondes planes en équation, pour ce type de base, car les ondes sont considérées idéales dans ce cas, et en plus le calcul sera plus précis, avec l'augmentation du nombre d'ondes planes. Raisonnant sur des fonctions de Kohn et Sham, définies à partir du théorème de Bloch :

$$\varphi_j^k(\mathbf{r}) = u_j^k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III.1})$$

Si on procède par la multiplication, d'une fonction périodique par une onde plane, et si la fonction périodique elle-même est une onde plane, alors la mise en équation sera beaucoup plus simple. C'est donc le véritable avantage des méthodes ayant des ondes planes, comme fonction de base car elles sont plus simples à mettre en œuvre.

II.3 Base mixte :

Deux fonctions se présentent à la fois dans ce type de base, des fonctions localisées autour des sites atomiques, et des fonctions délocalisées entre les atomes. Dans ce sens, elles sont suffisamment souples, pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde au voisinage des noyaux, et entre les atomes.

C'est la façon dont on représente le potentiel ionique, qui est la cause de la distinction dans les bases utilisées. Selon qu'il est décrit dans sa totalité ou non, et les quantités qu'on lui associe (φ_i et ρ) seront différentes. Dans le traitement exact d'un potentiel, deux comportements doivent être pris en compte :

- sa forte variation (en $1/r$) à proximité des noyaux.
- sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique).

Jusqu'à ce moment, et pour ce cas précis, pour la description de l'évolution de la fonction d'onde, et de la densité électronique à proximité des noyaux, une base constituée de fonctions délocalisées reste incomplète est insuffisante, d'où le recours à une méthode couplant : base mixte et potentiel complet, c'est la méthode dite FP-LAPW.

III. Caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW :

La méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet, donne naissance à La méthode FP-LAPW, qui résulte d'une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW), élaborée par Slater [3]. En premier lieu il nécessaire de définir, et donner quelques aspects de la méthode APW, puis la description de la méthode FP-LAPW.

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

La méthode APW (Augmented Plane Wave), a été formulée par Slater, dans son article cité dans la référence [4], où il montre que le potentiel et les fonctions d'ondes ont l'aspect d'une forme « Muffin-Tin » (*MT*) (*figure III.2a*), au voisinage du noyau atomique, et présentent aussi une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_a , alors que dans l'espace éloigné restant du solide le potentiel peut être considéré constant. Ainsi, les électrons sont considérés libres, et seront décrits par des ondes planes, lorsqu'ils sont éloignés des noyaux, par contre les électrons seront décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (*figure III.2b*), auprès du noyau, où ils auront le même comportement que dans un atome libre.

En effet, le développement des fonctions d'ondes dans ce cas sera fait dans des bases différentes, selon les deux régions considérées qui divisent l'espace en deux régions: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT*, et ondes planes dans la région interstitielle (*Figure III.3*).

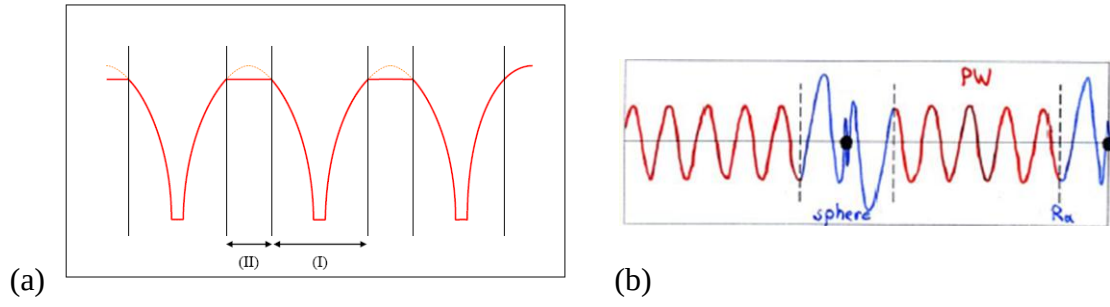


Figure III.2 : (a)- Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel.

(b)- Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.

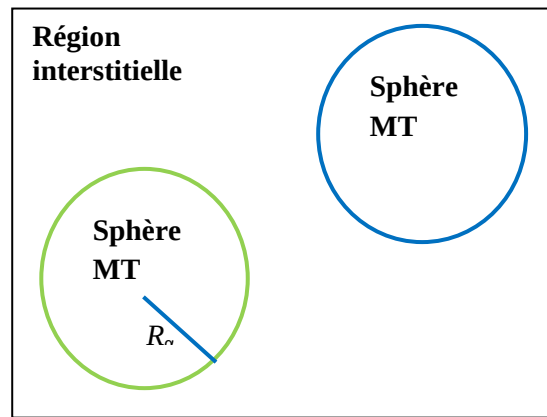


Figure III.3 : Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ sera :

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

Où, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} , ondes planes, Ω le volume de la cellule, et la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

E_l l'énergie de linéarisation, et $V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin. Sachant que l'orthogonalité des fonctions radiales aux états propres du cœur définies par (III.3), disparaît aux limites des sphères [5].

A potentiel constant, les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger, chose qui justifié le choix particulier de Slater de ces fonctions. Mais pour les fonctions radiales, elles seront des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, pour une valeur propre de E_l . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais moins satisfaisante quand la symétrie du matériau diminue.

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, il est nécessaire de développer les coefficients A_{lm} , en fonction des coefficients C_G des ondes planes, existantes dans les régions interstitielles. Ceci est exprimé par l'expression (III.4) :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + gR_\alpha) \quad (\text{III.4})$$

Le centre de la sphère est pris comme origine, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et les paramètres d'énergie E_l représentent les coefficients variationnels de la méthode APW, et on obtient ainsi des ondes planes augmentées (APW).

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont données par les fonctions APW dans les sphères, particulièrement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Donc par une simple diagonalisation (pour un point k donné), les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues, donc le traitement du déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie sera nécessaire.

Jusqu'à ce stade, La méthode APW, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$, qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.4).

A la surface de la sphère MT, $U_\alpha(R_\alpha)$ peut avoir des valeurs nulles, suivant la valeur du paramètre E_l , ce qui provoque la séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Alors des modifications ont été apportées à la méthode APW pour surmonter ce problème, citons celles proposées par Andersen [5] et Koelling et al [6]. Les modifications apportées, ont donné naissance à la méthode dite LAPW, qui consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères, par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$, et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.

III.2 Principe de la méthode LAPW :

La combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$, et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie, dans les fonctions de base dans les sphères MT : représente le principe de la méthode LAPW. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW mais les fonctions $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

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

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

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

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l$, et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. Mais à l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, une combinaison linéaire reproduira

mieux la fonction radiale, que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale, dans la condition où E_l diffère un peu de l'énergie de bande E . Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l$ et de l'énergie E_l :

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

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique sur l'énergie.

La continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT , est ainsi assurée par la méthode LAPW. On note qu'avec cette procédure des pertes en précision se produisent dans les calculs, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$, et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Mais malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région de l'énergie, avec un seul E_l , et le moyen, de diviser en deux parties la fenêtre énergétique représente en lui même une grande simplification par rapport à la méthode APW.

Remarque, si U_l est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro. Donc le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se pose pas.

La généralisation de La méthode LAPW, Où N fonctions radiales, et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées, a été proposée par Takeda et Kubler [7]. Pour essayer d'éviter l'erreur liée à la linéarisation, chaque fonction radiale possédera son propre paramètre E_{li} . La méthode LAPW standard est pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Cependant, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence, nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. La modification de Singh [8], a ajouté des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

En vue comparative de quelques avantages de la méthode LAPW, par rapport à la méthode APW, on peut remarquer que:

- La convergence est plus rapide dans LAPW que dans la méthode APW.
- Par une seule diagonalisation, en un point K, les énergies des bandes sont obtenues dans la méthode LAPW. Alors que dans la méthode APW, on doit calculer l'énergie pour chaque bande.
- Les énergies des bandes à un point donné (k), sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui réduit le temps de calcul par rapport à la méthode APW.
- l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie, qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, il élimine le problème de l'asymptote dans la méthode LAPW, en comparaison avec la méthode APW.

III.3 Le développement en orbitales locales (Lo) :

L'obtention des énergies de bandes précises, au voisinage des énergies de linéarisation E_l , reste le but essentiel de la méthode LAPW. Dans la plupart des matériaux, ils sont choisis énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible, et le choix d'une seule valeur de E_l en effet n'est pas toujours suffisante, pour calculer toutes les bandes d'énergies pour certains matériaux : citons par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [9]- [10], et les éléments des métaux de transition [11]- [12]. Et c'est l'état semi-cœur, qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur, qui présente ce problème fondamental. Ce pendant, l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales, nous fournissent deux moyens pour traiter cette situation.

III.3.a La méthode LAPW+LO :

En trois grandes catégories, les états électroniques sont classés: les états de cœur, les états semi-cœurs et les états de valence, à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » on trouve les états du cœur complètement enfermés, et cela leur donne des caractères différents, où ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes, et ils sont considérés ou traités comme s'ils étaient dans un atome libre, mais ils restent toujours soumis à un potentiel extérieur, due aux états de valence.

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère « Muffin-tin » et participent directement à la liaison chimique.

Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence, leur énergie est plus haute que celle des états du cœur, mais avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence.

On peut prendre un exemple des états p du cuivre : l'idée est de prendre comme état du cœur, les états de faible énergie 3p en formant une base qui inclut et traite les états 4p dans la valence. Cependant, dans ce cas, il existe en dehors de la sphère atomique « Muffin-tin », une fraction non négligeable de charge, dans le cas où les états 3p sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans la sphère.

Généralement, lorsque les faibles distances de liaison ne donnent pas le moyen d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », on rencontre ce genre de problème, en particulier lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre, pour les études de vibration du réseau.

Si on aborde le problème d'une autre manière, est de traiter des états 3p et 4p dans la région de valence, automatiquement on aura une flexibilité moindre de la base pour traiter une telle situation. Singh [8], a proposé comme solution pour ce problème une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes, et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions, appelé le concept des orbitales locales (LO), qui est en effet la méthode LAPW+LO.

$$\phi_{lm} = \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_m(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{III.8})$$

Où les coefficients C_{lm} restent de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, l'erreur dans le calcul des bandes de conduction et de valence, sera diminuée par cette méthode modification.

III.3.b La méthode APW+lo :

La méthode LAPW+LO, a éliminée Le problème de la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de la base, au prix d'un plus grand ensemble des fonctions de base. Et ceci était le problème de la méthode APW.

Sjösted et al. [13], proposent récemment une autre approche alternative, nommée la méthode APW+lo. En gardant toujours la même taille que celui de la méthode APW, dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendante en énergie. Donc la méthode APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW.

Les deux types de fonctions d'ondes, sont contenus dans l'ensemble des fonctions de base des APW+lo. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

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

Le deuxième type de fonctions, sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r < R_\alpha \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

On peut toujours utiliser, une base mixte LAPW et APW+lo, dans un calcul, pour des atomes différents et aussi pour différentes valeurs du nombre l . En général, le nombre des ondes planes décrit les orbitales qui convergent plus lentement, (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien avec la base APW+lo on décrit les atomes ayant des sphères de petite taille, et la base LAPW sera pour le reste [14].

III.3.4 Concept de la méthode FP-LAPW :

On note qu'aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure III.4), ni sur la densité de charge, dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total

Deux types de développement caractérisent la (FP-LAPW), elles sont développées en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. D'où le nom "*Potentiel total*". Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT , et nous fournit un développement sous la forme suivante :

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

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

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

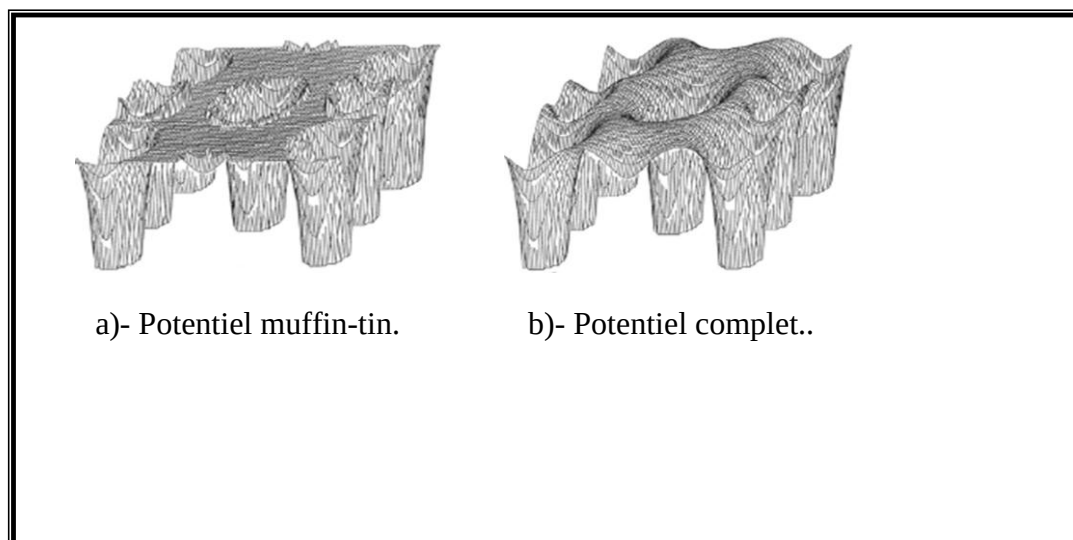


Figure III.4 : a)- Potentiel muffin-tin, b)- Potentiel complet

IV. Code Wien2K :

WIEN2k : il effectue des calculs quantiques sur les solides périodiques, il utilise en général, la méthode du potentiel complet, avec les ondes planes augmentées (liées), plus les orbitales localisées [FP-(L)APW+lo], pour résoudre les équations de Kohn-Sham la [théorie de la fonctionnelle de la densité](#) (DFT), est parmi les concepts les plus précis, pour les calculs de structure de bande. Il se présente sous forme d'un [programme informatique](#) écrit en [Fortran](#).

Au début, WIEN2k a été développé, par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de [Vienne \(Autriche\)](#) [16]. Pour une première fois en 1990 le code a été disponible. Et bien sûr depuis il est passé par plusieurs versions, passant du code WIEN nommé WIEN97 [17], Jusqu'à la version la plus améliorée actuelle nommée WIEN2k [18].

WIEN2k possède de nombreuses fonctionnalités, et c'est un système tout-électron, y compris les effets relativistes.

La figure (III.5) représente L'organigramme du code. Le C-SHELL SCRIPT relit les différents programmes indépendants, inclus dans le code WIEN. L'exécution se fait, soit par une architecture séquentielle ou parallèle. Trois étapes de calcul caractérisent la procédure de calcul du code WIEN2k.

Première Etape :

L'initialisation : c'est la construction de la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Une série de programmes auxiliaires assurent le déroulement de toutes ces opérations de calculs, et génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier le non chevauchement des sphères (distance entre les plus proches voisins), et les positions équivalentes, ainsi la détermination du rayon atomique de la sphère.

LSTART : les densités atomiques sont générées à ce niveau ; et le genre de traitement des différentes orbitales atomiques, dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : la génération des opérations de symétrie du groupe spatial, et la détermination du groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEM : Le nombre de points k dans la zone de Brillouin seront générés à ce stade.

DSART : Pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF), on génère une densité de départ, en superposant les densités atomiques générées dans LSTART.

2- Deuxième Etape :

Calcul auto-cohérent (ou self-consistent) : selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force), seront calculées les énergies et la densité électronique de l'état fondamental, dans cette étape. Les sous programmes utilisés sont : **LAPW0** : où il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres, et les vecteurs propres.

LAPW2 : à cette étape, s'effectue le calcul des densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états, et les densités de cœur.

MIXER : le mélange des densités d'entrée et de sortie, effectuée à cette étape (de départ, de valence et de cœur).

3- Détermination des propriétés : la détermination, des propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.), s'effectue une fois le calcul auto-cohérent achevé.

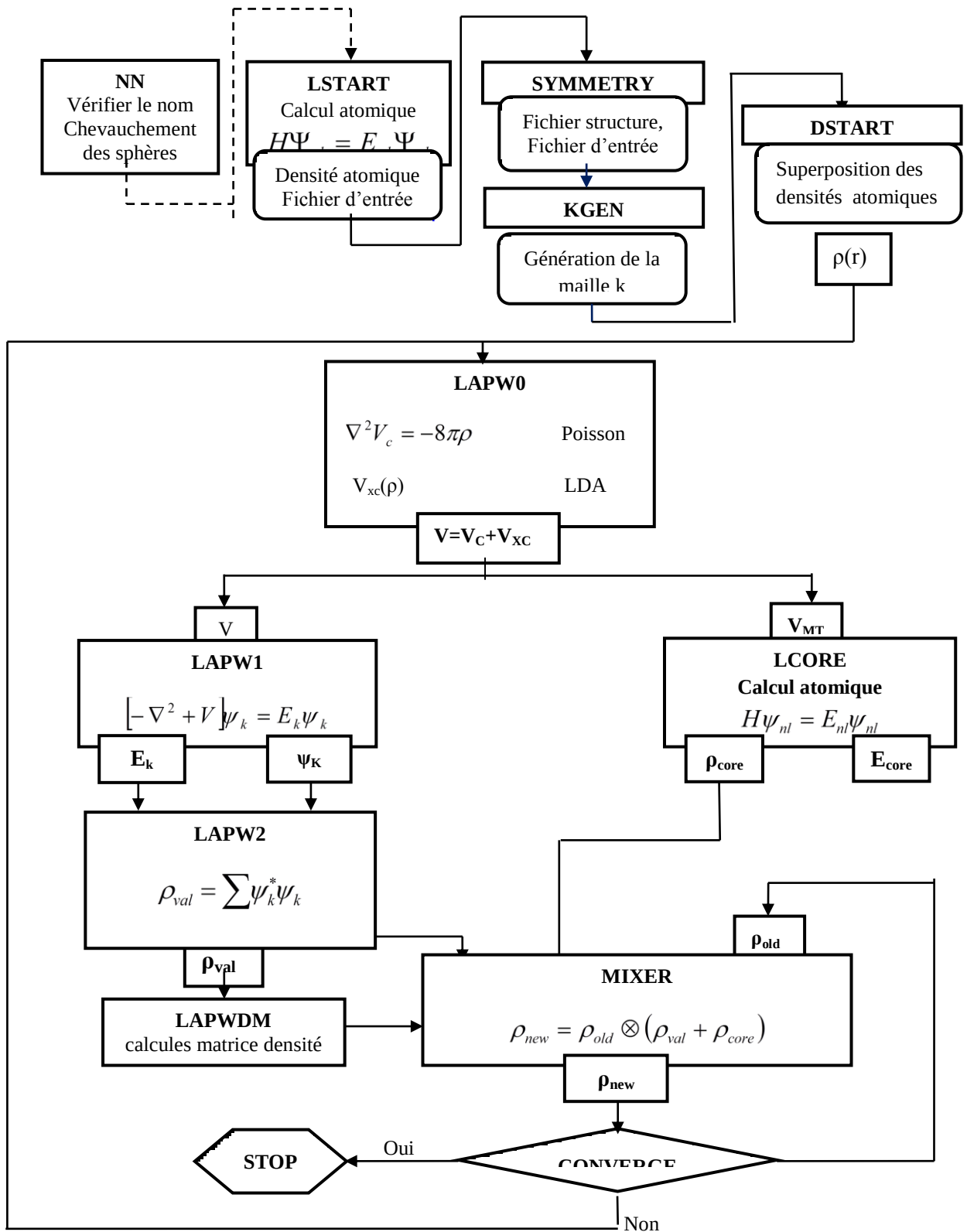
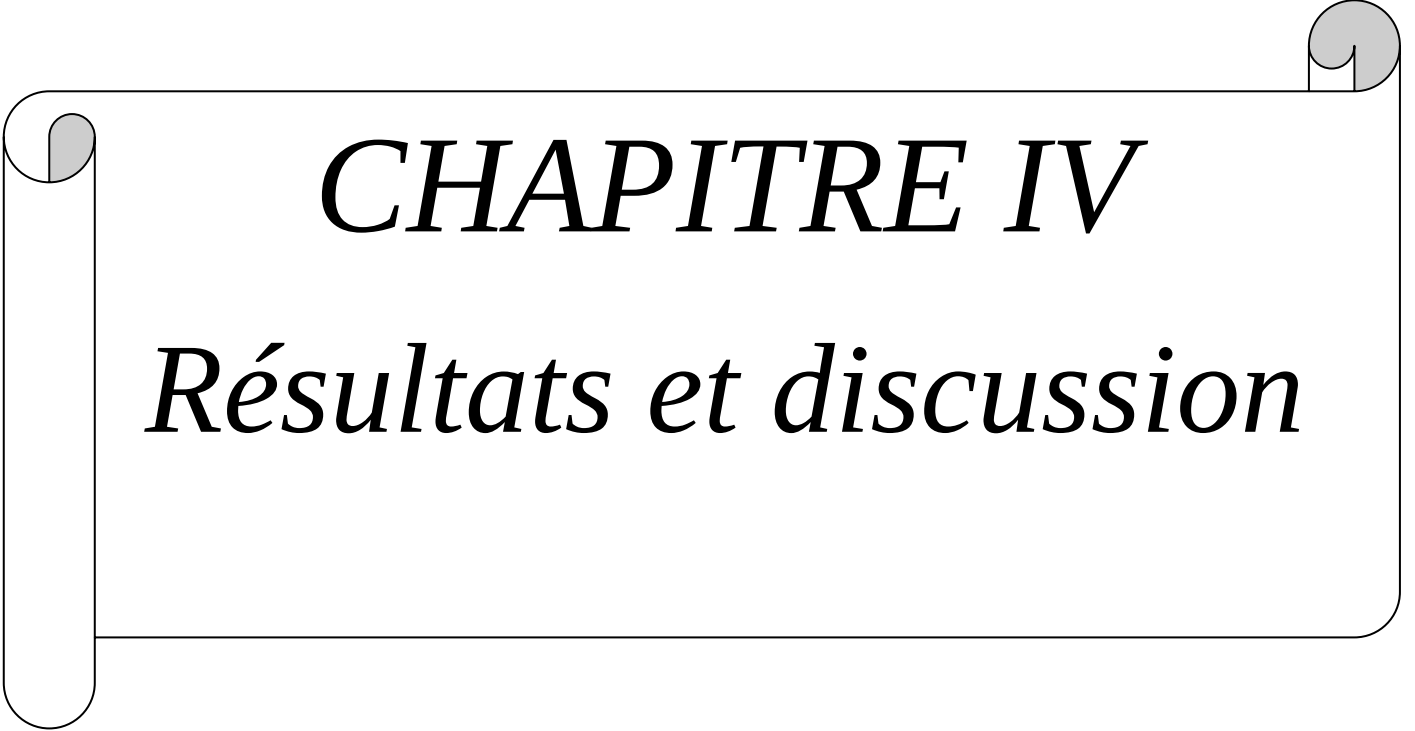


Figure II.5 : Vu globale sur l'organigramme du code Wien2k

Références :

- [1]- E. Wimmer, Computational materials design: a perspective for atomistic approaches, J. Computer-Aided Materials Design, Vol. 1, (1993).

- [2]- D. Vanderbilt, European Winter School : state of the art simulations in electronic structure and total energy for surface science, (2001).
- [3]- J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [4]- J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5]- O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6]- D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [7]- T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [8]- D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [9]- D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [10]- S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [11]- D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [12]- D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [13]- E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [14]- G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B 64, 195134 (2001).
- [15]- D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [16]- P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University.
- [17]- P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [18]- P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the left and right edges, framing the chapter title.

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

I. Introduction:

Le développement de la spintronique nécessite l'utilisation des matériaux à forte polarisation en spin, et ayant de faibles coefficients d'amortissement magnétique. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, ils possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants Spintroniques [1], comme par exemple la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM) [2,3], ainsi que des composés heusler magnétiques possèdent tous les types de comportement magnétique et propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [4], magnétocaloriques [11] et magnéto-structurales [12].

Ces matériaux sont des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés. Théoriquement, certains types de matériaux, tels que les alliages de type Heusler, les oxydes Fe_3O_4 , CrO_2 , et les perovskites à valence mixte ont été prédits comme des demi-métaux, [4,5].

Toutefois, les alliages Heusler, sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques, parce qu'ils ont généralement des températures de Curie très élevées et donc il y a peut-être une possibilité d'obtenir le caractère demi-métallique même à température ambiante. En plus, ils possèdent une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie. Ce terme Heusler est attribué à un groupe de composés : constitué de Semi-Heusler (avec une formule générale XYZ) et Heusler complet (Full heusler) (X_2YZ). Il est donc indispensable d'étudier les propriétés structurales et électroniques des nanostructures magnétiques à base d'alliages Heusler [7, 8, 9].

La plupart des composés Heusler contient des éléments de métaux de transition ou des éléments de terres rares combinés avec les non métaux ou les semi-conducteurs, les composés Semi-Heusler de type XYZ qui font l'objet de notre travail, ont une combinaison particulière puisqu'ils combinent les éléments alcalins et les alcalino-terreux avec les non métaux, ils sont appelés les sp ou les d^0 puisque ils ne contiennent pas des éléments de métaux de transition [6-10], et ils sont à ce moment des composés hypothétiques qui attendent la confirmation par l'expérience.

Pour nos demi-métaux ferromagnétiques, XCsSr ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn) avec une composition sans métaux de transition, les électrons p des éléments Carbone, Silicium, Germanium et Etain (Sn) respectivement, contribuent principalement dans les moments magnétiques de nos composés [15-19].

La forme qui a été choisie pour représenter nos alliages Semi-Heusler, et que l'élément le plus électronégatif se trouve au début et c'est un élément qui appartient à la seconde moitié de la classification périodique [16-17-18], qui constituent les alliages Semi-Heusler qui font l'objet de notre travail: XCsSr ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge}$).

Dans ce qui suit, nous allons présenter une étude détaillée sur les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques du composé semi-Heusler XCsSr ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn), on utilisant la méthode des ondes planes augmentées Linéarisées à potentiel complet plus les orbitale local (FP-LAPW + lo).

II. Méthode de calcul utilisée :

La structure électronique a été calculée, en utilisant la (FP-LAPW + lo), la méthode des ondes planes augmentées Linéarisées, avec un potentiel complet - plus les orbitales localisés, qui est en fait une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), mise en œuvre dans le code WIEN2k [20].

Pour le traitement de l'énergie d'échange et de corrélations nous utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans le schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21], et l'approximation du gradient généralisé plus le potentiel Becke Johnson modifié (GGA + mBJ) [22], cette fonctionnelle est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité pour le calcul de l'énergie de gap par rapport aux fonctionnelles standard les plus souvent utilisées tels que la LDA et la GGA pour le traitement potentiel d'échange et corrélation, et qui est très efficaces pour donner suffisamment de précision, sur la largeur des bandes interdites des isolants, des semi-conducteurs sp , les oxydes des métaux de transition $3d$ [22-25], et les isolants topologiques [26], et pour améliorer le gap demi-métallique [27-29].

III. Test de convergence :

L'exactitude des calculs auto-cohérents dépend normalement de la résolution de l'ensemble de base $\vec{k}$, de l'échantillonnage des points spéciaux dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW.

Dans cette méthode, il existe des paramètres essentiels qui doivent être ajustés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés :

En général, il y'a deux ajustements à effectuer :

- **La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin** (par le nombre de points k).
- **La qualité de l'énergie minimale en fonction des rayons muffin-tin** (la taille des R_{MT}).

Le premier paramètre qui doit être testé est le nombre de points K dans l'irréductible première zone de Brillouin. Pour les quatre composés $XCsSr$ ($X = C, Si, Ge, \text{ et } Sn$) dans la phase semi-Heusler: on a calculé l'énergie totale en (Ry) en fonction des points k dans la ZB (Figure. IV.1, IV.2, IV.3, IV.4) en utilisant l'approximation GGA, la stabilisation de l'énergie est faite en utilisant 800 points spéciaux dans la zone de Brillouin ce qui signifie 35 points dans la zone irréductible pour l'alliage $XCsSr$ ($X = C, Ge, \text{ et } Sn$), respectivement, et pour le composé $CsSrSi$, l'énergie s'est stabilisée en utilisant 600 points dans Z-B, ce qui signifie 24 points dans la zone irréductible.

Le nombre de points spéciaux $\vec{k}$ utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin, Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (énergie totale, densité électronique,...). Les équations de Kohn et Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux $\vec{k}$ discrets dans la zone de Brillouin.

Le choix des points doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

Le deuxième paramètre est le produit entre le rayon muffin-tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté RK_{max}).

Ce produit représente le plus grand vecteur des K_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\Psi_I^{K_n}(\mathbf{r}) = \sum_{K_n}^{K_{\max}} \frac{1}{\Omega} \mathbf{c}_{K_n} \mathbf{e}^{K_n \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{V.1})$$

$$\text{Avec } \mathbf{K}_N = \mathbf{G}_n + \mathbf{k}. \quad (\text{V.2})$$

Où

$\mathbf{G}_n$: sont des vecteurs du réseau réciproque et $\mathbf{k}$ est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin, il détermine ainsi la taille de l'ensemble de base (nombre de PW's), à savoir la précision, et aussi le temps des calculs nécessaire.

Cette valeur $RK_{\max}$ a été variée de 5 à 10 avec une largeur de pas de 1. D'après les (Figure. IV.1, IV.2, IV.3, IV.4), nous pouvons apprendre qu'il est nécessaire d'utiliser une valeur très élevée de $RK_{\max}$, la valeur par défaut dans le code WIEN2K est $RK_{\max} = 7.0$, on constate qu'il est nécessaire d'utiliser la valeur $RK_{\max} = 9$ pour les composés semi-Heusler XC₂Sr (X=C, Si, Ge, et Sn).

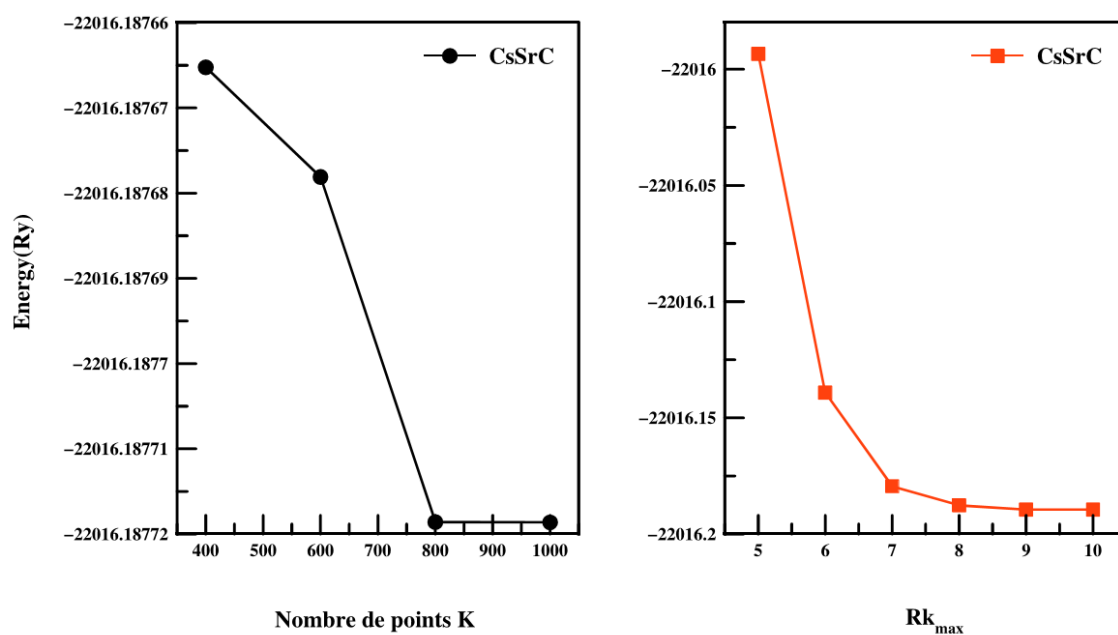


Figure V.1 . Variation de l'énergie totale en fonction du Nombre de point K et Rk_{max} pour le composé CsSrC

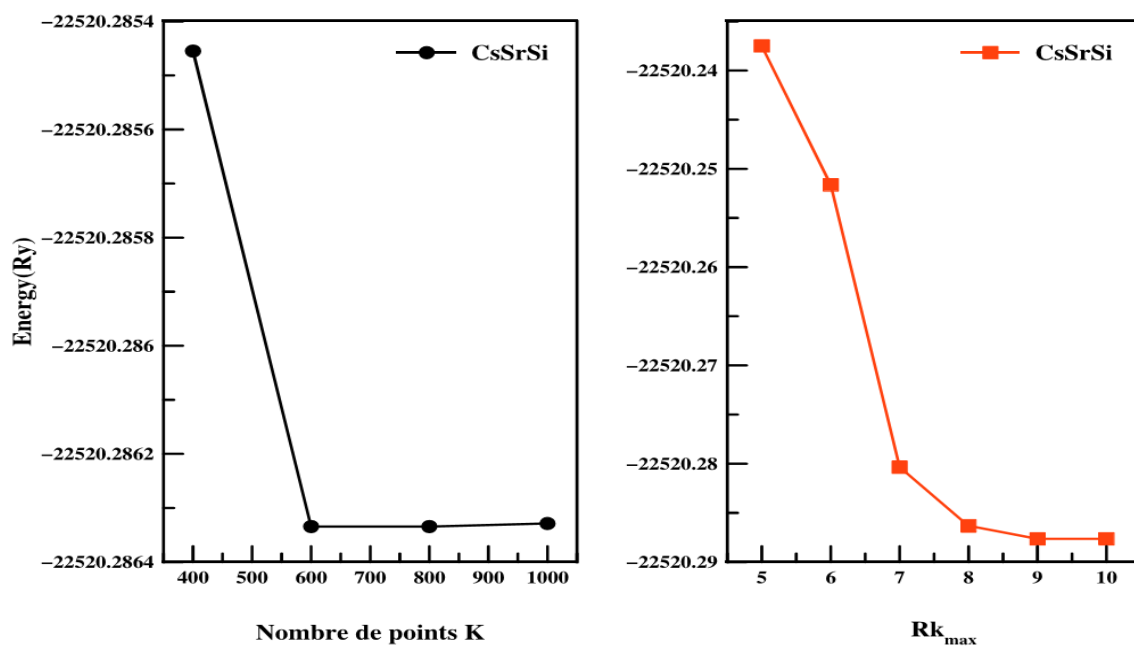


Figure V.2 . Variation de l'énergie totale en fonction du Nombre de point K et Rk_{max} pour le composé CsSrSi

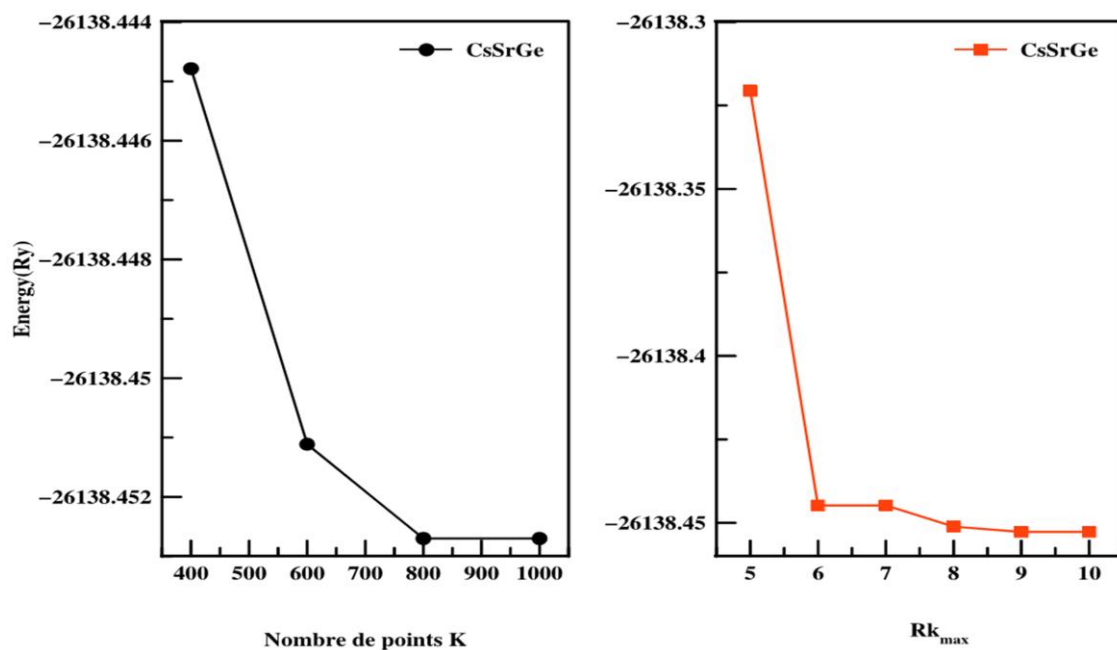


Figure V. 3 . Variation de l'énergie totale en fonction du Nombre de point K et RK_{max} pour le composé CsSrGe

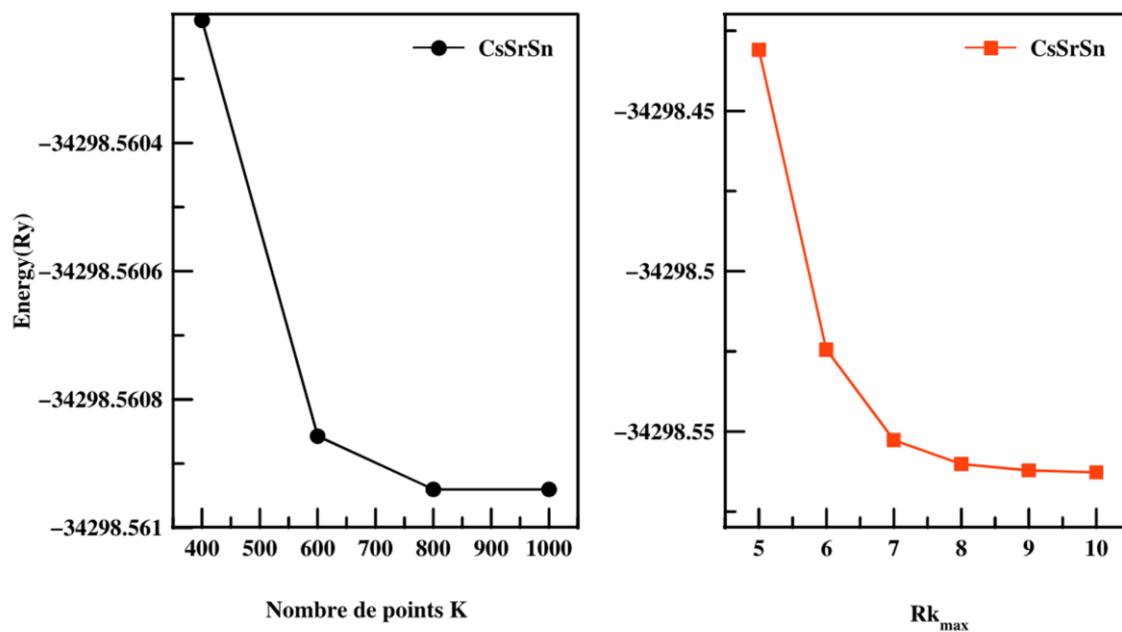


Figure V.4 . Variation de l'énergie totale en fonction du Nombre de point K et RK_{max} pour le composé CsSrSn

Les tests de convergences effectués nous ont conduits à choisir les paramètres mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Le nombre de point K_{points} , RK_{max} , et les Rayon mufin-ttin R_{mt} utilisés pour les quatre composés XCsr (X=C, Si, Ge, Sn) dans l'approximation GGA. (Les R_{mt} sont en Bohr)

Composé	K_{points}	RK_{max}	R_{mt}
CsSrC	800	9	Cs : 2.85 Sr : 2.85 C : 2.85
CsSrSi	600	9	Cs : 3.20 Sr : 3.20 Si : 3.20
CsSrGe	800	9	Cs : 3.25 Sr : 3.25 Ge : 3.25
CsSrSn	800	9	Cs : 3.40 Sr : 3.40 Sn : 3.40

III. Propriétés structurales :

III.1 : types d'arrangement atomiques :

En premier lieu, il est nécessaire de définir l'arrangement correct des positions atomiques dans le cristal [30,31]. Dans la structure semi-Heusler de type C_{1b} , les composés $XCsSr$ ($X=C, Si, Ge, Sn$) adopte trois types d'arrangements possibles, nommé type (1), type (2) et type (3) voir (tableau IV-2).

Sachant que les composés semi-Heusler, ont la forme générale XYZ , et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (C_{1b}), qui se compose de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées [35, 36, 37] interpénétrés occupées par les trois atomes X, Y et Z , avec un site vacant voir la Fig. (IV-5).

Différentes combinaisons conduisent à des phases Semi-Heusler, présentant une grande variété d'états électroniques, et des propriétés physiques exploitables pour la recherche scientifique, et pour le progrès technologique.

L'optimisation de la géométrie est un processus à deux étapes. Premièrement, l'optimisation de la géométrie avec les trois arrangements atomiques inéquivalents type (1), type (2) et type (3), a été effectuée en minimisant l'énergie totale du composé $XCsSr$ ($X = C, Si, Ge$ et Sn) en fonction de la variation de paramètre de maille.

Les courbes obtenues après optimisation sont présentés dans la Fig.IV-6, d'après les figures on constate très bien que la structure de type(1) est favorable pour les quatre composés $CCsSr, SiCsSr, GeCsSr$, et $SnCsSr$.

Tableau. IV-2: Différents sites d'occupation dans la structure de type C_{1b} , pour les composés $XCsSr$ ($X = C, Si, Ge$ et Sn).

	X	Cs	Sr
Type 1	$4a (0, 0, 0)$	$4c (1/4, 1/4, 1/4)$	$4d (3/4, 3/4, 3/4)$
Type 2	$4c (1/4, 1/4, 1/4)$	$4a (0, 0, 0)$	$4d (3/4, 3/4, 3/4)$
Type 3	$4a (0, 0, 0)$	$4b (1/2, 1/2, 1/2)$	$4d (3/4, 3/4, 3/4)$

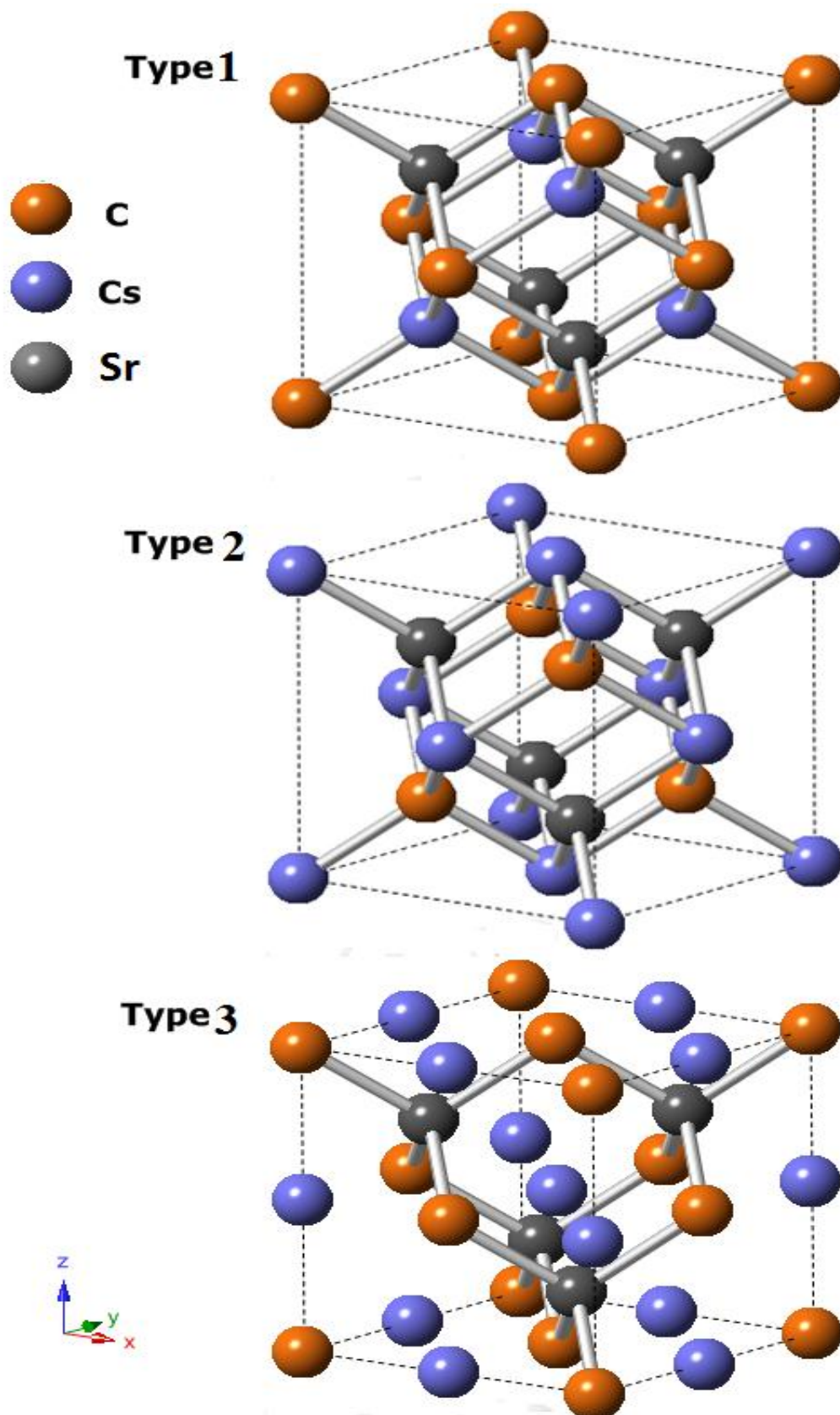


Fig. IV-5. Structure Cristalline du Composé Semi Heusler XCsr (X = C, Si, Ge, et Sn) (Structure Type (1, 2, 3)).

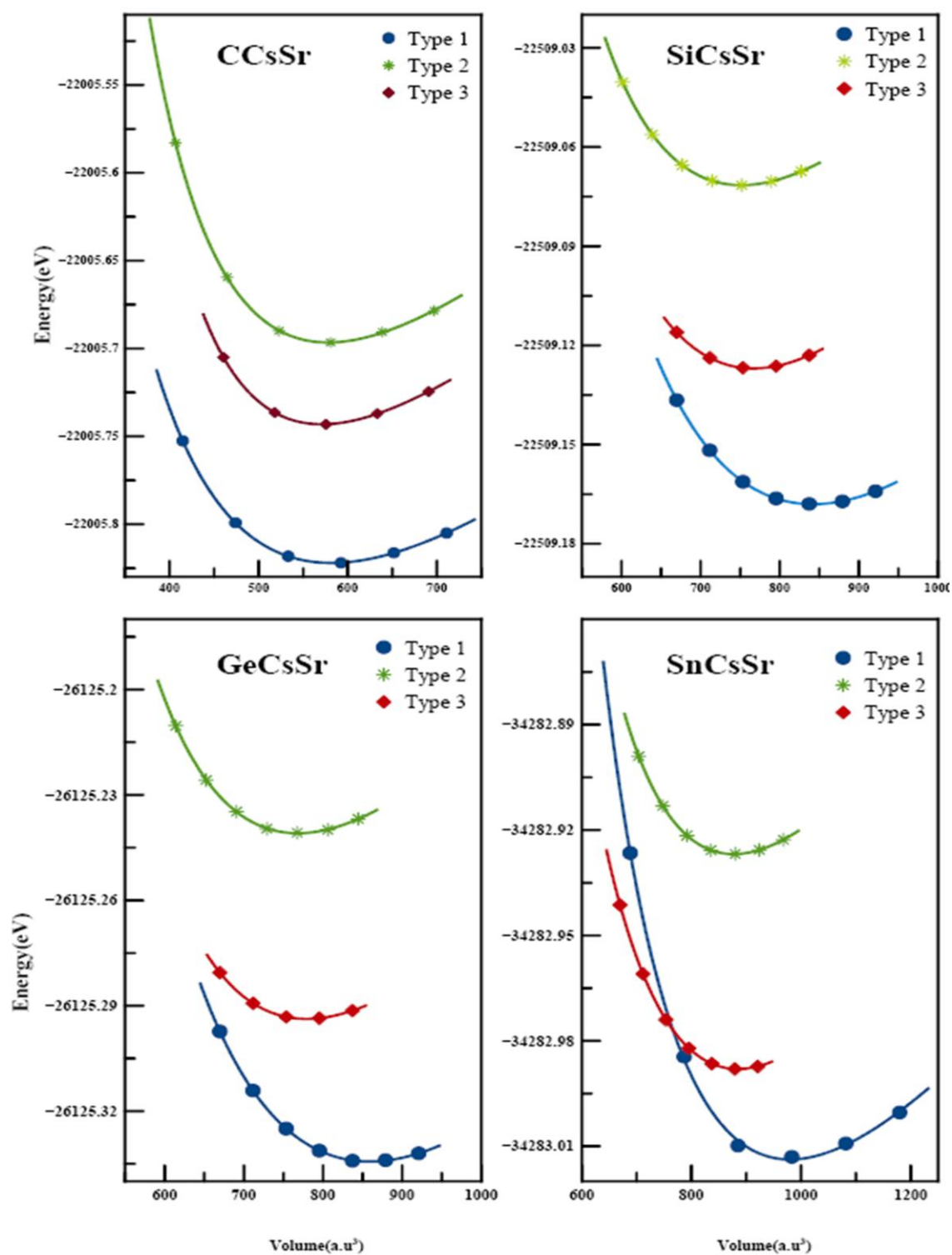


Fig.IV-6 .Optimisation du Volume en Fonction de Type (1), type(2), et type(3) du Composé Semi heusler XCsSr (X= C, Si , Ge et Sn)

Nous effectuons aussi les calculs d'énergie totale en fonction du volume, pour tous les composés dans la configuration ferromagnétique, non-magnétique et antiferromagnétique. Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. La Fig.IV-7 ci-dessous illustre les courbes d'optimisation du composé étudié pour les trois configurations ferromagnétique, non-magnétique et anti-ferromagnétique.

Les paramètres du réseau à l'équilibre sont calculés, en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, donnée par l'équation de Murnaghan [32] :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B' p}{B}\right)^{1/B'} \quad (\text{V-1})$$

Le module de compressibilité est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{V-2})$$

Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale, en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan [32] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V \right] + \frac{B}{B_0} (V - V_0) \quad (\text{V-3})$$

Où, V est le volume, B le module de compressibilité (bulk modulus), B' la première dérivée par rapport au volume en question, et V₀ le volume d'équilibre à l'état fondamental.

A partir de la figure Fig.IV-7, il est clair que l'état ferromagnétique est l'état le plus stable par rapport aux autres états, la figure illustre un niveau d'énergie le plus bas pour le ferromagnétisme dans l'arrangement du type (1); Ces composés étudiés semi-Heusler ferromagnétiques demi-métalliques arrivent à 58 % et 50 % de polarisations en spin, et Mancoff et al [28,24] ont observé 40 % pour des films polycristallins par photoémission résolue en spin, donc ce qui rend nos matériaux plus adaptés pour les applications spintroniques. Outre les autres avantages, leur température de curie élevée [13,38], les rendent très intéressants pour l'utilisation dans les jonctions tunnel magnétiques [14].

Les propriétés structurales de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul basé sur la méthode FP-LAPW, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du Gradient Généralisé (GGA.)

A partir de la variation de l'énergie totale en fonction du volume on peut déduire les paramètres du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' .

On a reporté les résultats de nos calculs dans le Tableau IV-3, les valeurs requises dans Les tableaux montrent, que le paramètre de maille croît avec l'augmentation du nombre atomique de l'atome X dans la formule, en conséquence le bulk modulus (le module de compressibilité) diminue.

On notera que nos composés sont des matériaux hypothétiques, jusqu'à l'heure actuelle où on rédige cette thèse il n'y a aucune étude expérimentale pour comparer nos résultats.

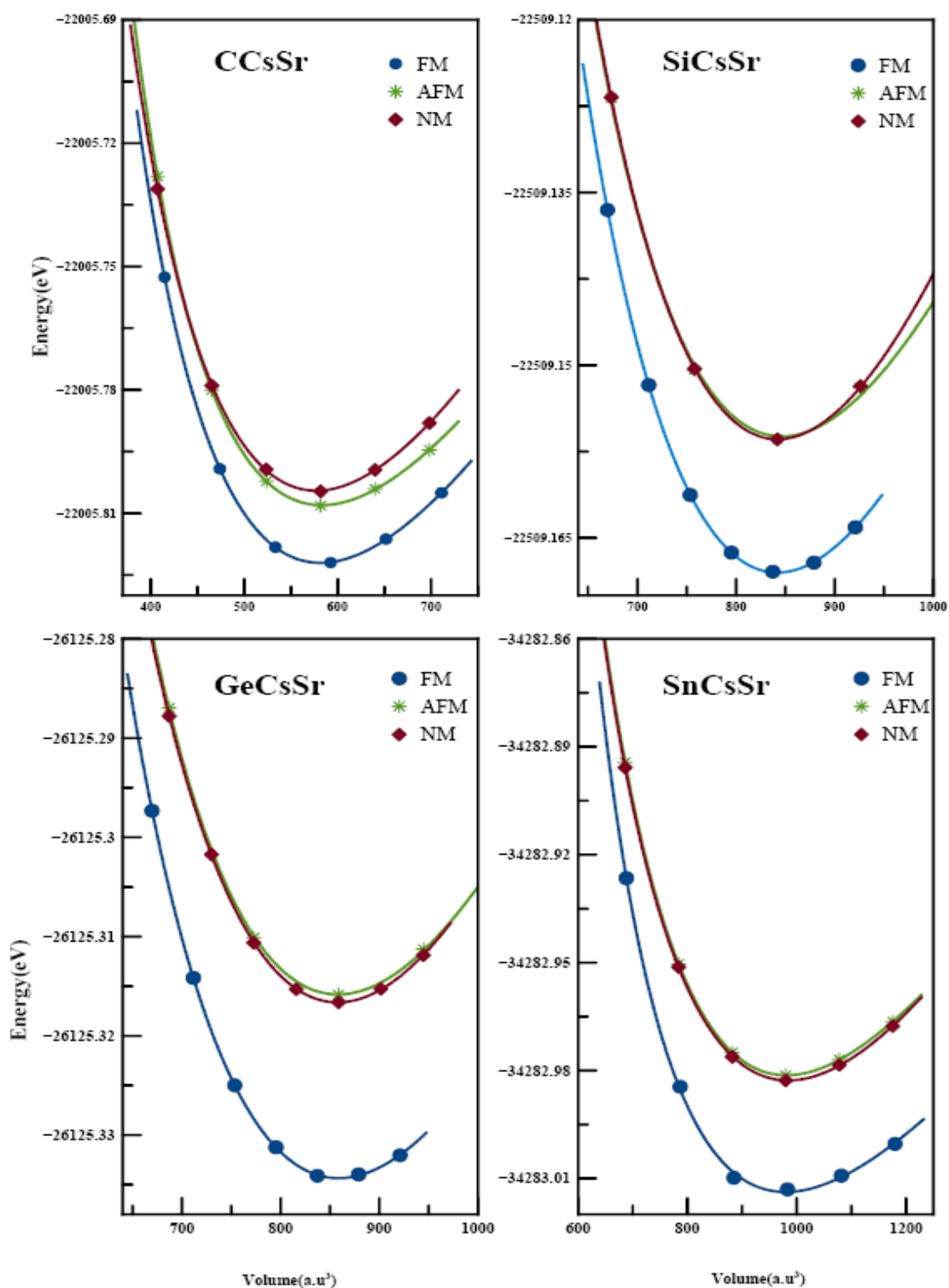


Fig. IV-7: Variation de L'énergie totale en fonction du volume du composé demi-Heusler XC₂Sr (X= C, Sn, Si et Ge) : Non-Magnétique, Antiferromagnétique et Ferromagnétique.

Tableau IV.3 : a_0 : paramètre de réseau d'équilibre($\text{\AA}$), B : module de compressibilité (GPa), B' : dérivée de B .

	a_0	B	B'
<i>CsSrC</i>	7.012	23.9	3.85
<i>CsSrSi</i>	7.932	17.9	3.85
<i>CsSrGe</i>	7.984	17.1	3.91
<i>CsSrSn</i>	8.343	13.9	4.84

IV. Propriétés électroniques :

IV.1 Enthalpies de formation :

L'enthalpie de formation d'un cristal (E_f) est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal, et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal, dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable).

D'une autre part, la différence d'énergie entre un cristal, et ses éléments constitutifs dans les phases solides, est appelé l'énergie de formation du solide à zéro température, qui est donnée par :

$$\Delta H = -E(\text{XC sSr})_{\text{tot}}^{\text{bulk}} - E(\text{Cr})_{\text{tot}}^{\text{bulk}} - E(\text{Sr})_{\text{tot}}^{\text{bulk}} - E(\text{X})_{\text{tot}}^{\text{bulk}} \quad (\text{IV-4}).$$

Où $E(\text{XC sSr})_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$ est l'énergie totale du composé dans la structure semi-Heusler, et $E(\text{Cr})_{\text{tot}}^{\text{bulk}} - E(\text{Sr})_{\text{tot}}^{\text{bulk}} - E(\text{X})_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$; sont les énergies des états fondamentales par atome, de chacun des volumes élémentaires des éléments : Cs (cubique centré), Sr (Cubique compact), C (Hexagonal Compact), Si (Diamant), Ge (Cubique Compact), et Sn (Tetragonale).

Les énergies de formation trouvées avec la structure Semi-Heusler, dans la stœchiométrie, XC sSr (X= C, Si, Ge, Sn) sont respectivement : -2.27, -4.71, -2.51, et -8.24 eV voir (tableau. IV-4), les valeurs négatives de l'énergie de formation confirme la stabilité de ces composés Semi-Heusler et la possibilité de les réalisés expérimentalement [33, 34, 39].

Table-IV.4 : V_{xc} : Le potentiel d'échange et corrélation utilisé (GGA et GGA+mBJ); E_g : le Gap semi-conducteur virtuel (eV) ; E_{HM} : Le Gap demi- métallique (eV) ; E_f : Energie de formation en (eV) ; μ : Moment magnétique partiel des éléments du composé ; μ_T : moment magnétique total du composé ; μ_I : Moment Magnétique interstitiel.

	V_{xc}	E_g	$E_f(eV)$	E_{HM}	<i>Band transition</i>	μ_{tot}	μ_{Cs}	μ_{Sr}	μ_X	μ_I
<i>CCsSr</i>	<i>GGA</i>	0.53	-2.27	0.16	$X \rightarrow \Gamma$	1.00	0.05	0.03	0.90	0.02
	<i>GGA-mBJ</i>	2.24	-	0.87	$X \rightarrow X$	1.00	0.014	-0.025	1.118	-0.107
<i>SiCsSr</i>	<i>GGA</i>	0.75	-4.71	-	$X \rightarrow \Gamma$	0.87	0.06	0.07	0.57	0.17
	<i>GGA-mBJ</i>	1.71	-	0.32	$X \rightarrow X$	1.00	0.04	0.05	0.77	0.14
<i>GeCsSr</i>	<i>GGA</i>	0.38	-2.51	-	$X \rightarrow \Gamma$	0.52	0.03	0.04	0.34	0.11
	<i>GGA-mBJ</i>	1.60	-	0.26	$X \rightarrow \Gamma$	1.00	0.04	0.06	0.75	0.15
<i>SnCsSr</i>	<i>GGA</i>	0.62	-8.24	-	$X \rightarrow \Gamma$	0.35	0.04	0.03	0.18	0.10
	<i>GGA-mBJ</i>	1.55	-	0.20	$X \rightarrow X$	1.00	0.07	0.08	0.64	0.21

IV.2 : Structure de bande calculée par GGA:

Nous avons utilisé en premier lieu la GGA (Approximation du gradient Généralisé) pour déterminer les courbes de dispersion électroniques. Le calcul a été effectué en utilisant les paramètres de la maille d'équilibre calculés pour les quatre composés Semi-Heusler XC₂Sr (X = C, Si, Ge et Sn), voir Figure (IV.8 ; IV.9 ; IV.10 ; IV.11).

Nous calculons les dispersions électroniques le long de directions particulières de la zone de Brillouin correspondante à la maille cubique. Les points particuliers K, W, X, L, Γ et les directions (Z), (Λ), et (Δ) sont présentées dans les Figures. (IV.8 ;.....; IV.11).

Les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) respectivement, sont formées par des paquets de plusieurs bandes issues des divers niveaux atomiques. L'origine des énergies est ici choisie au maximum de la bande de valence (BV). Comme tous les semi-conducteurs demi-métallique ferromagnétique, on trace la structure de bande des composés XC₂Sr (X=C, Si, Ge, Sn) pour les deux directions spin-haut et spin-bas.

Il est bien clair que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires révèle que le composé CC₂Sr possède un gap indirect d'une valeur de 0.53 eV, le maximum de la bande de valence se situe au point X et le minimum de la bande de conduction se situe sur le point Γ , indiquant la nature semi-conductrice au niveau de Fermi. Tandis que la structure de bande électronique dans la direction des spins minoritaires est fortement métallique et cela peut être constaté dans l'intersection des états au niveau de Fermi. Le gap half-métallique (ou gap spin-flip, E_{HM}), qui est défini comme l'énergie minimal nécessaire pour faire basculer un électron de spin majorité du maximum de la bande de valence au niveau de Fermi de spin minoritaire, est de 0,16 eV. Avec un moment magnétique entier qui est égale $1\mu_B$, cette valeur confirme le caractère demi-métallique.

Les trois autres composés XC₂Sr (X=Si, Ge, Sn), ce sont des composés ferromagnétique et qui ont un caractère presque demi-métallique (nearly half-metallic), puisque il présente une structure de bande presque semi-conductrice dans une direction de spin (spin haut) et métallique dans la direction opposé (spin bas). Les valeurs du moment magnétique sont 0,87, 0.52, et 0.37 pour les trois composés respectivement.

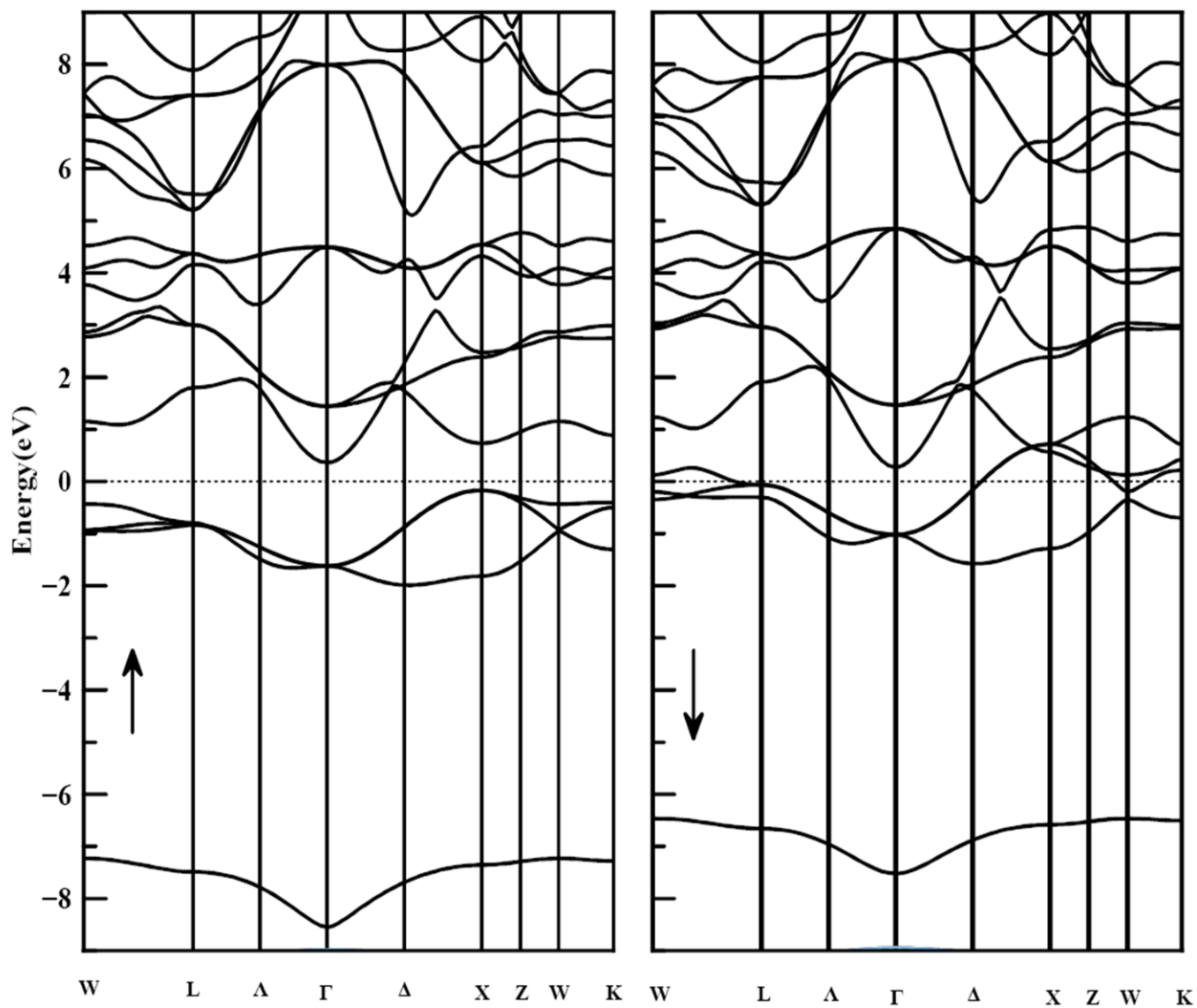


Figure.IV.8. Structures de bandes des spins majoritaires (↑) et spins minoritaires (↓) pour le composé Semi-Heusler CCsSr.

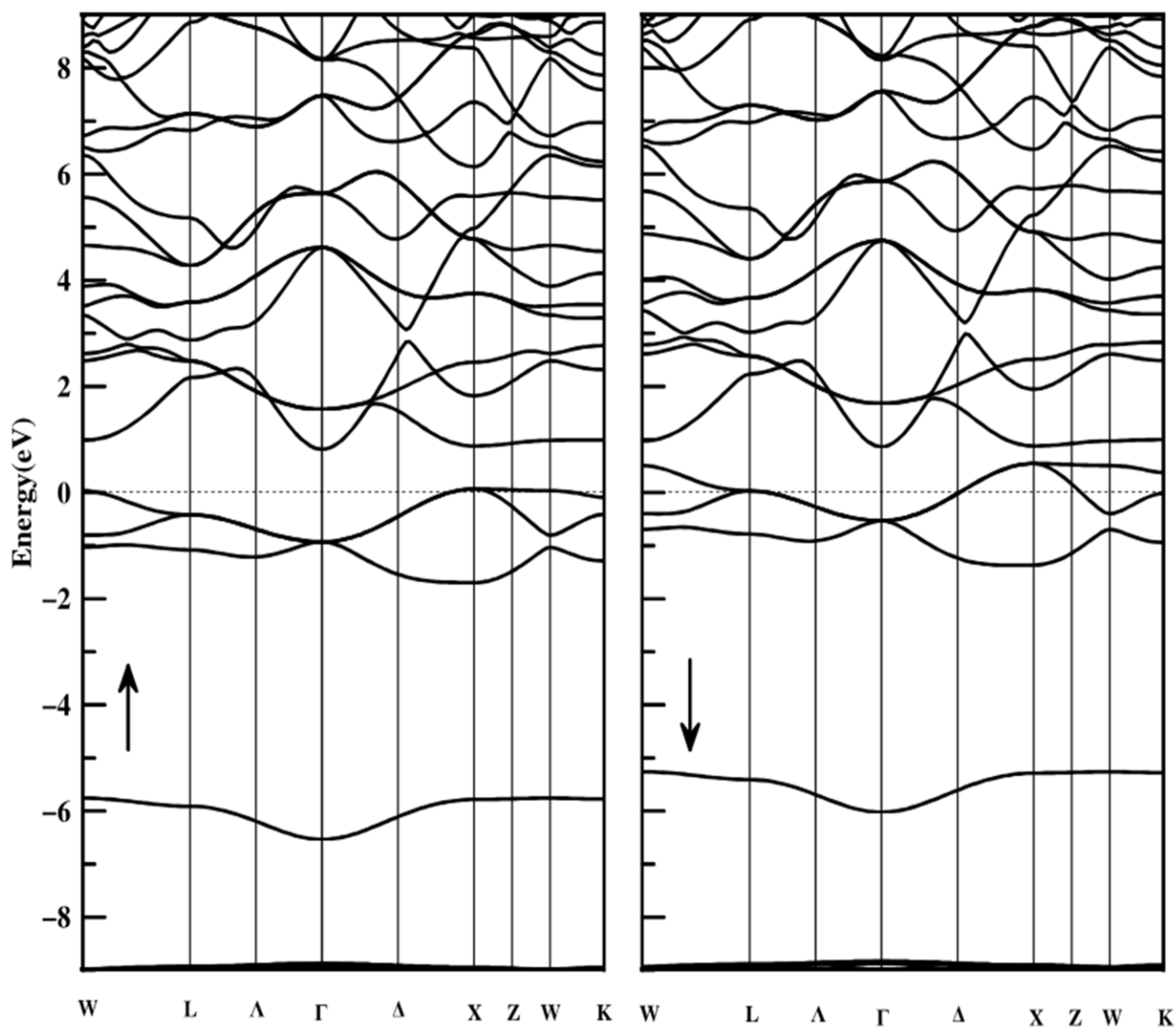


Figure.IV.9. Structures de bandes des spins majoritaires ($\uparrow$) et spins minoritaires ($\downarrow$) pour le composé Semi-Heusler SiCsSr.

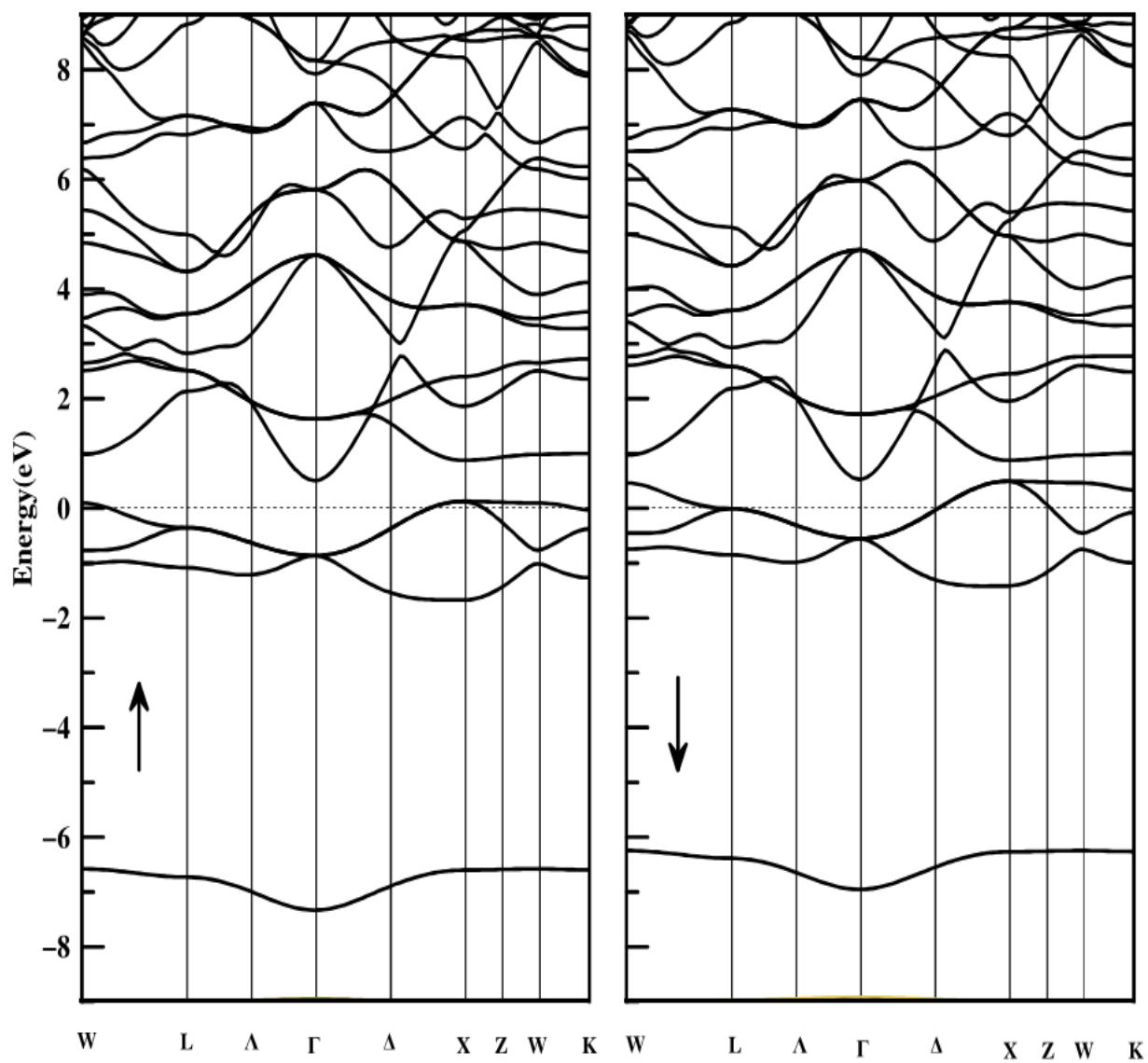


Figure. IV.10. Structures de bandes des spins majoritaires $\uparrow$ () et spins minoritaires $\downarrow$ () pour le composé Semi-Heusler GeCsSr.

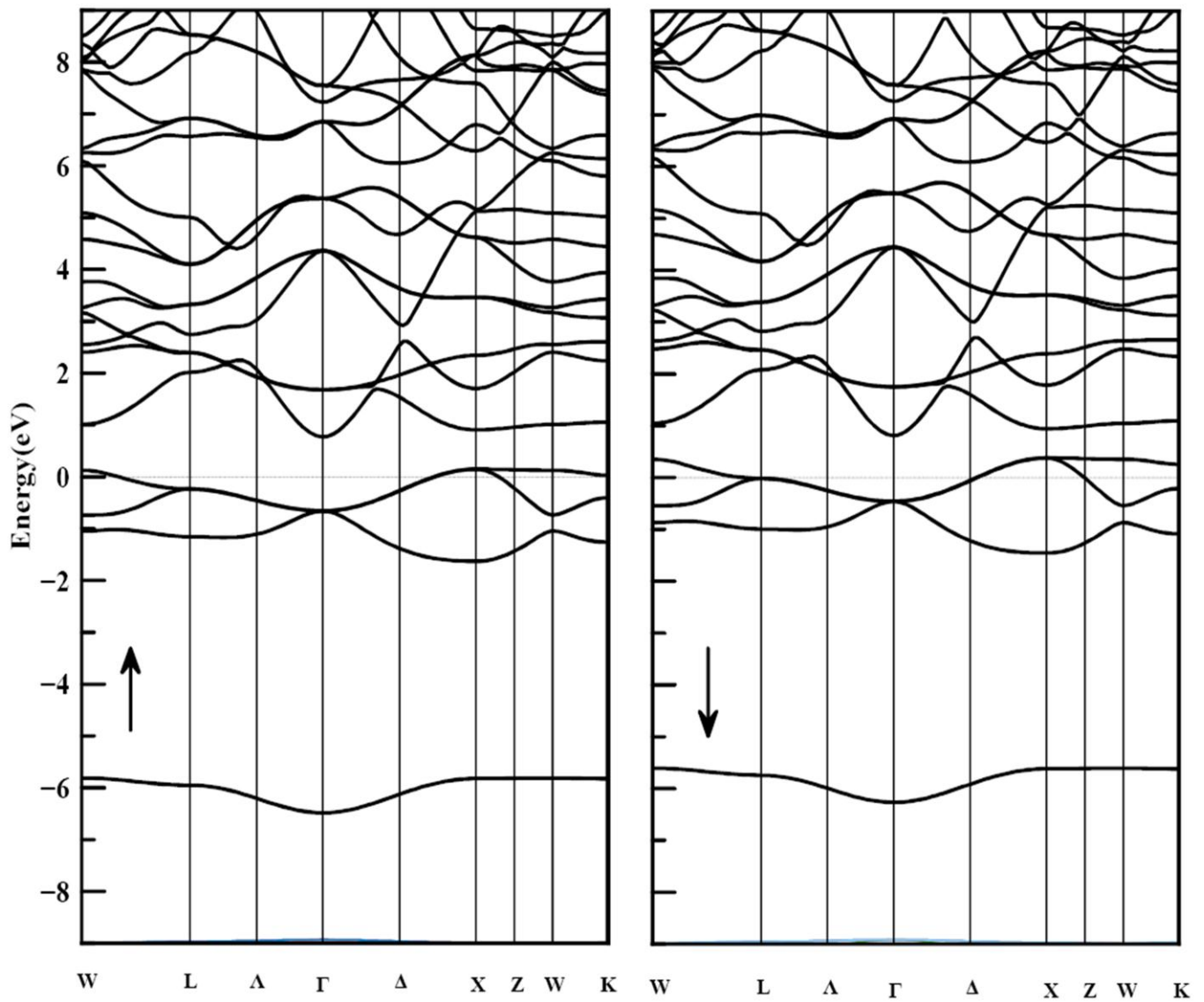


Figure. IV.11 Structures de bandes des spins minoritaires ($\downarrow$) et spins majoritaires ($\uparrow$) pour le composé Semi-Heusler SnCsSr.

Les méthodes basées sur le formalisme de la DFT sous-estiment les valeurs énergétiques. La DFT étant une théorie appropriée à l'état fondamental, elle décrit mal les états excités. Cependant, une version modifiée du potentiel d'échange proposée par Becke et Johnson, dite mBJ (modified Becke Johnson exchange potentiel) [Becke (2006)] qui a été récemment implémenté dans le code Wien2k [Blaha WIEN2k], cette approche a conduit à de bons résultats pour les propriétés qui dépendent de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. La concordance des gaps obtenus dans les travaux théoriques en général par l'approximation mBJ, avec l'expérimental est du même ordre que celle utilisant les méthodes hybrides telle que GW.

IV.3 Structures de bandes calculées par la GGA - mBJ :

L'approximation GGA-mBJ qui a été récemment implémentée dans le code Wien2k, a prouvé son efficacité en améliorant assez sensiblement les énergies de gaps de plusieurs semi-conducteurs et isolants, comme l'ont montré récemment Tran et Blaha [22, 23]. Nous l'utilisons dans cette section pour affiner l'énergie de gap des composés XC₂Sr (X=C, Si, Ge, Sn). Rappelons que la modification principale apportée par cette méthode est d'introduire un paramètre c dans la formule de la fonctionnelle du potentiel d'échange. Fixé $c=1$ revient à adopter la fonctionnelle de Becke et Johnson non modifiée [Becke (2006)]. Dans la version mBJ, le paramètre c devient une fonction affine de la racine carrée du gradient relatif moyen de la densité électronique :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^2 \quad (IV-5).$$

Tels que α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha=-0.012$ (sans dimension) et $\beta=1.023$ Bohr^{1/2}). La valeur de « c » est optimisée (c_{opt}) de sorte que la valeur calculée de l'énergie de gap de tous les solides concorde bien avec l'expérience. Nous appliquons la mBJ en combinaison avec l'approximation GGA. Notre résultat est illustré dans les figures (IV.12, 13, 14, 15).

Nous pouvons constater une augmentation du gap par rapport aux valeurs obtenues par l'approximation GGA brute (avec le potentiel d'échange corrélation PBE). Les résultats trouvés sont illustré dans le Tableau. IV.4

Une autre caractéristique relative à l'application de la GGA-mBJ est la transition de bande dans les spins majoritaires dans la partie semi-conductrice. Avec l'approximation GGA, nous avons trouvé une transition indirecte au point X- Γ , pour tous les composés XC₂Sr (X = C, Si, Ge et Sn), mais on appliquant l'approximation GGA-mBJ, seul le composé GeC₂Sr a donné une transition indirecte X- Γ , les trois autres composés XC₂Sr (X = C, Si, Sn) ont changé leur transition indirecte vers une transition directe X-X (voir le tableau IV- 4).

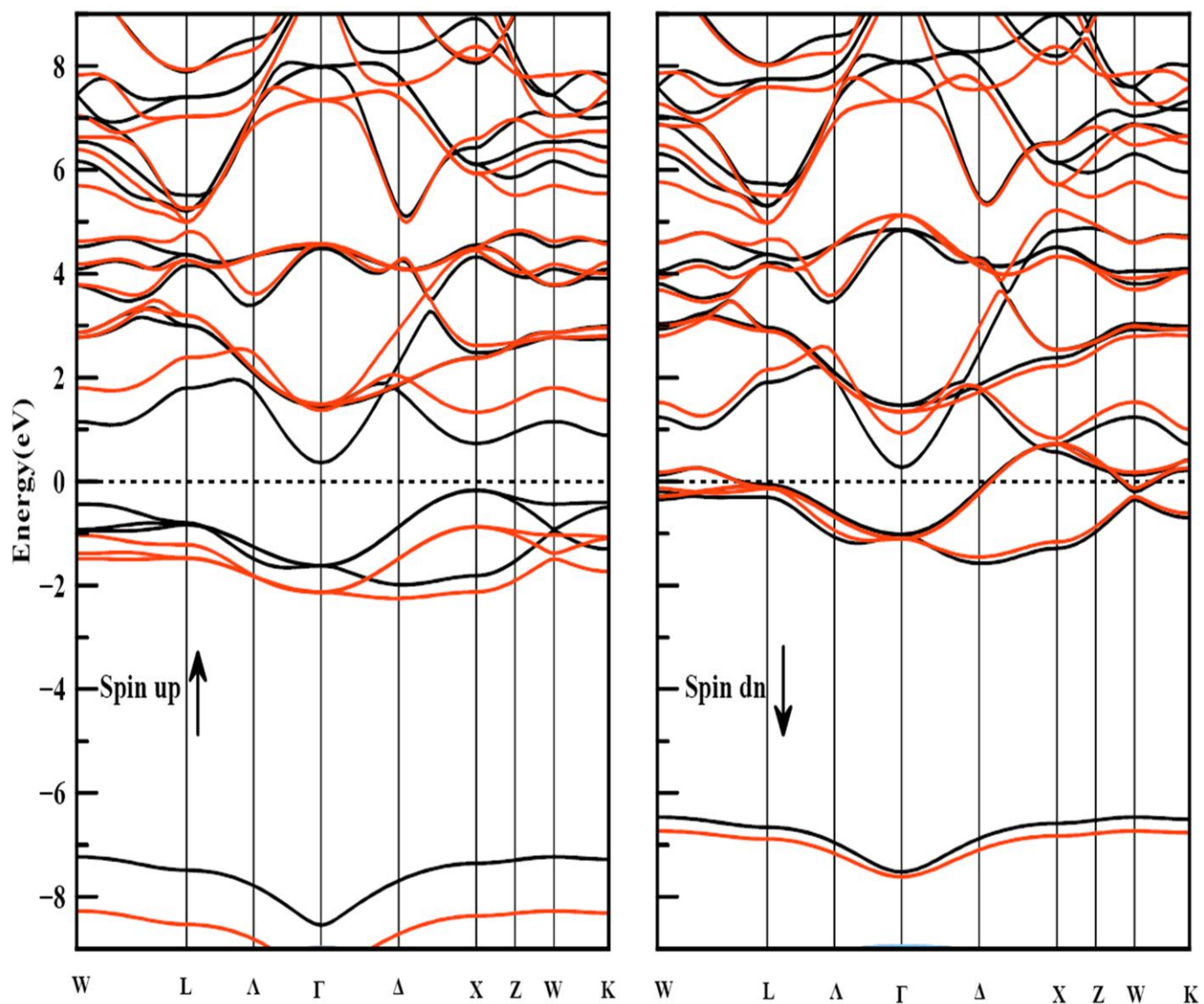


Figure.IV.12 Structures de bandes des spins majoritaires ($\uparrow$) et spins minoritaires ($\downarrow$) pour le composé semi-Heusler CCsSr (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

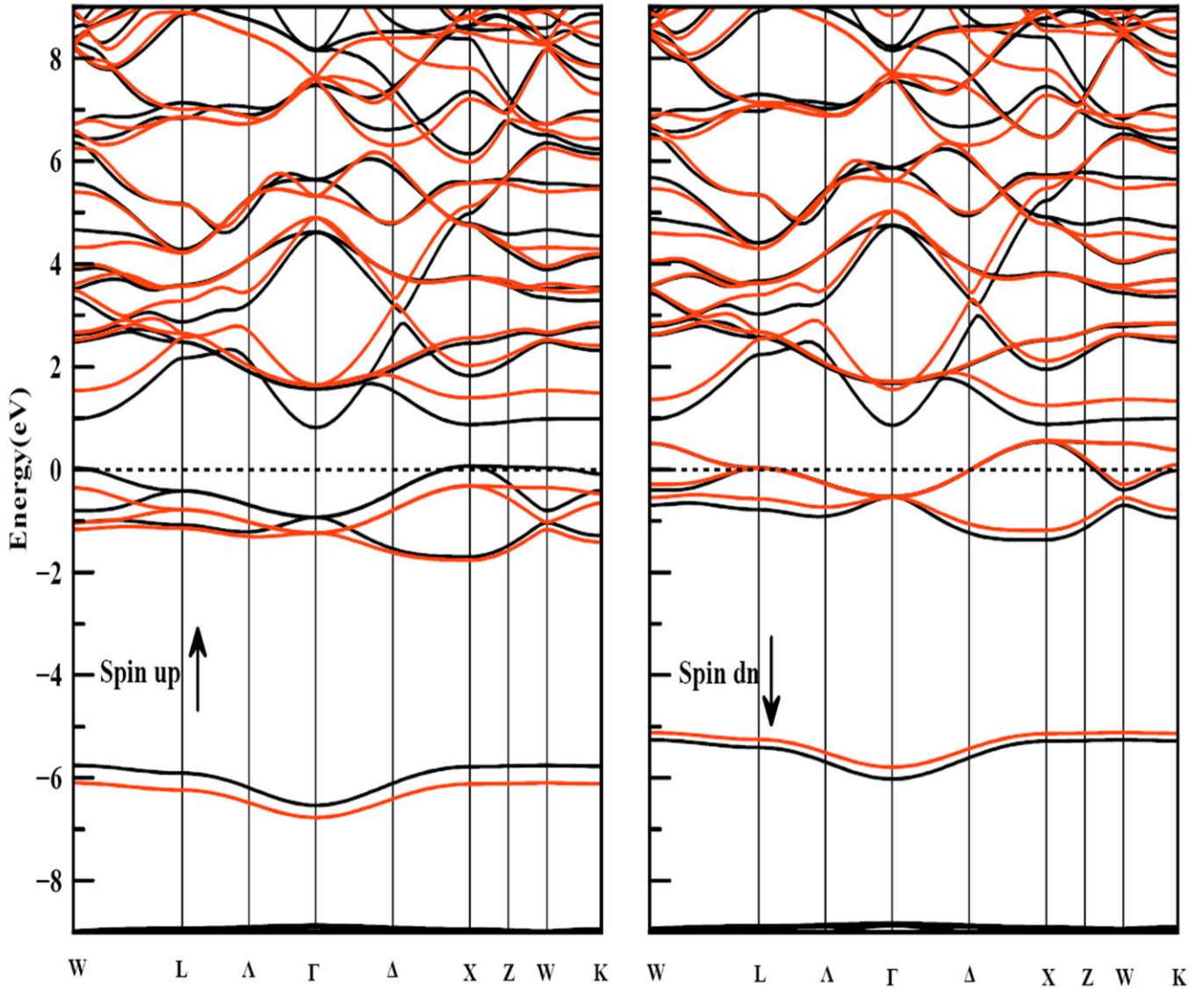


Figure. IV.13 Structures de bandes des spins majoritaires ($\uparrow$) et spins minoritaires ($\downarrow$) pour le composé Semi-Heusler SiCsSr (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

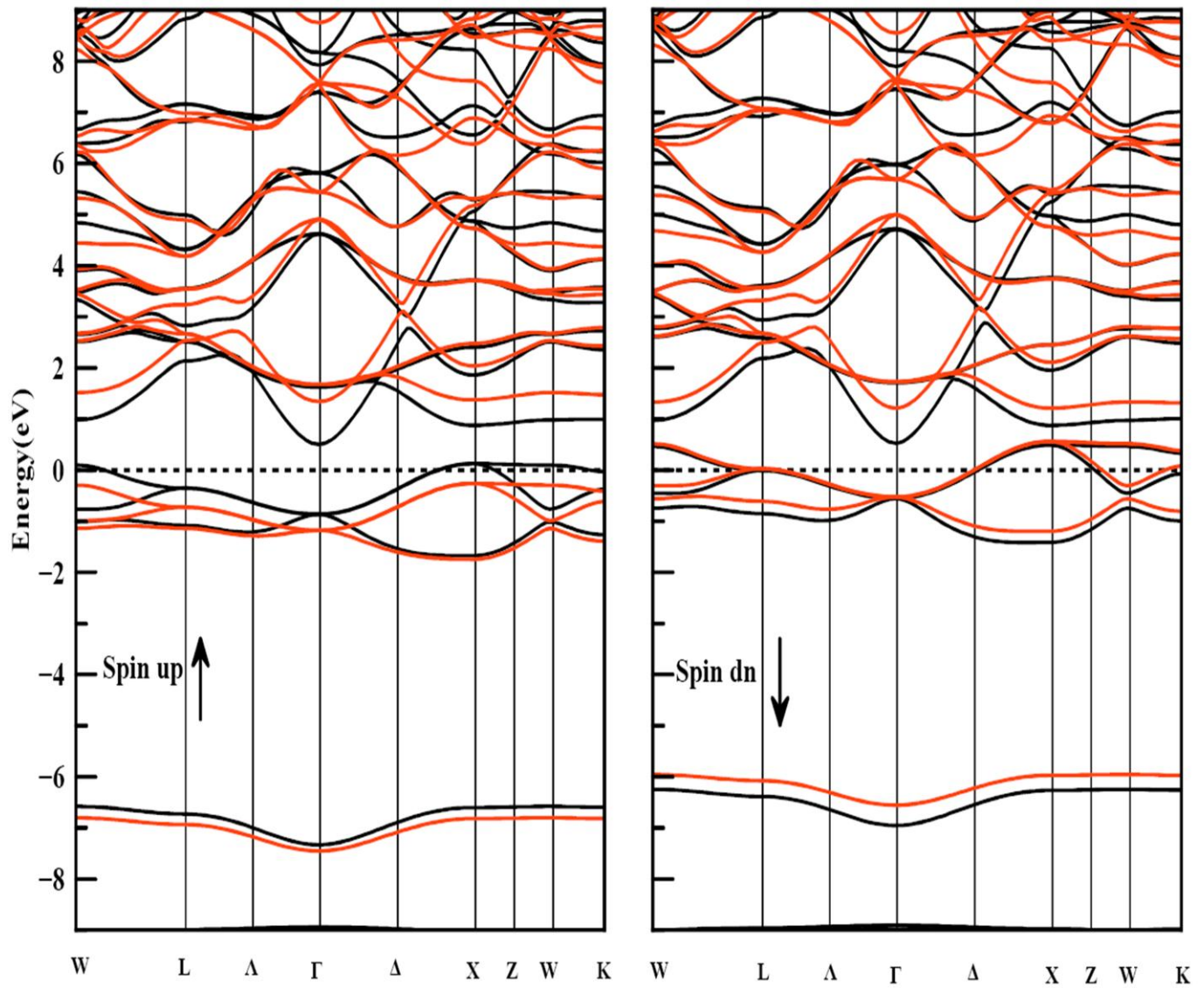


Figure. IV.14. Structures de bandes des spins majoritaires ($\uparrow$) et spins minoritaires ($\downarrow$) pour le composé semi-Heusler GeCsSr (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

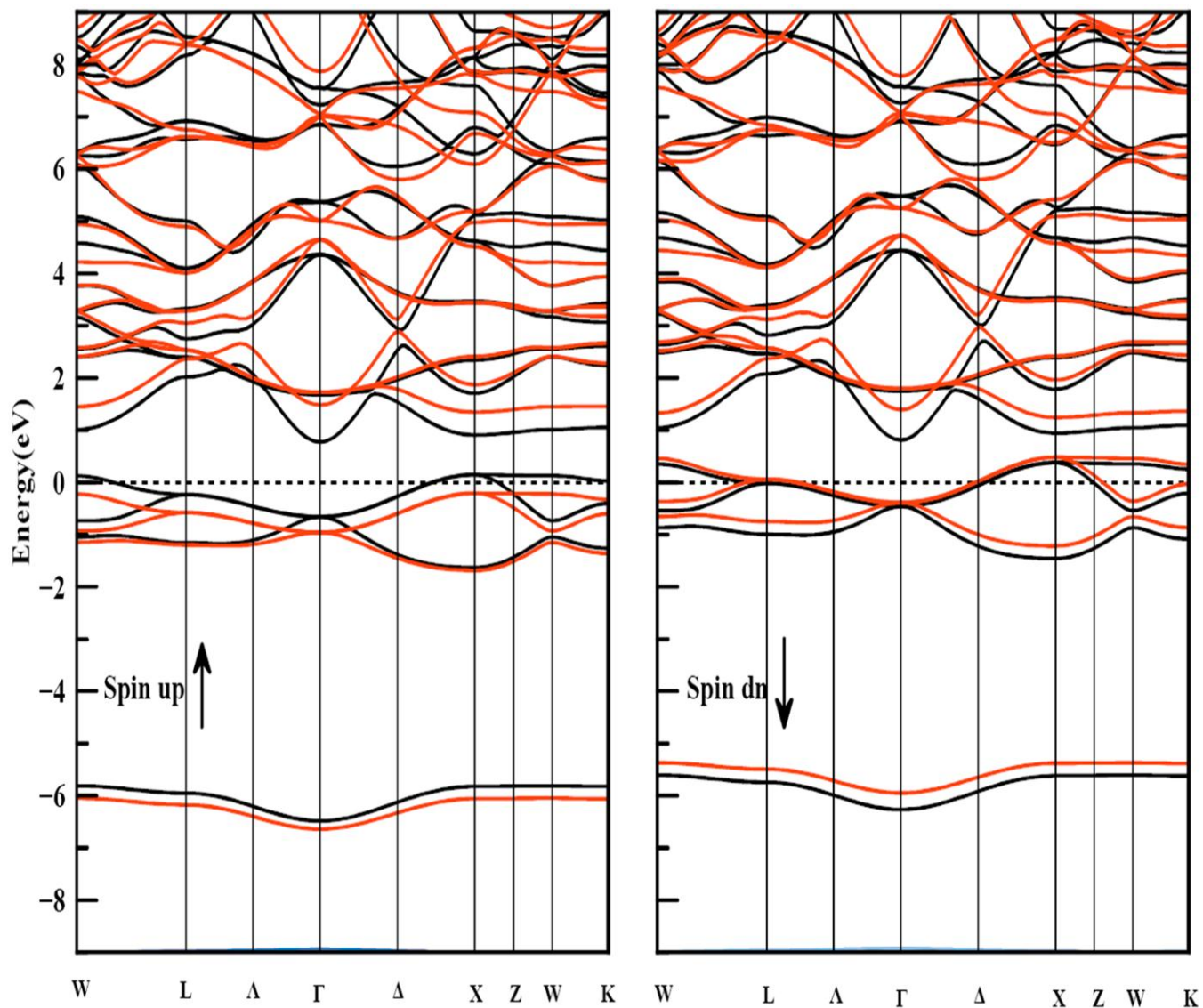


Figure. IV.15. Structure de bandes des spins majoritaires ($\uparrow$) et spins minoritaires ($\downarrow$) pour le composé semi-Heusler SnCsSr (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

IV.4 Densité D'états :

Nous avons aussi calculé la densité d'états de nos composés par la méthode du tétraèdre standard, qui nécessite une grille contenant un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin, nous avons pris une grille de 2000 points qui signifie 74 point dans l'IBZ.

Les figures: (IV-(16 à 19)) représentent les densités d'états partielles (Partial Density of States, PDOS) des différentes orbitales atomiques pour les atomes Cs, Sr et X (X=C, Si, Ge, Sn), respectivement, et la densité d'états totale (Total Density of States, TDOS) des composés XC₂Sr (X=C, Si, Ge, Sn) en spin haut et en spin bas. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies. Il est clair à partir de ces figures que les quatre composés ont un caractère magnétique très prononcé; ceci est visible grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires.

Les quatre composés présentent également un pseudo gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états des spins haut, les valeurs sont représentées dans le tableau. IV.4. Un pic est présent dans les états de spin bas au niveau de Fermi, ceci confère au matériau une polarisation très importante au niveau de Fermi.

Pour l'approximation GGA-mBJ, si nous comparant les DOS avec les structures de bandes (fig.IV.12-15), nous observons que les six bandes les plus basses dans la gamme d'énergie à partir de [-2,34, -1,81, -1,68, et -1,67 eV] à [0,76, 0,56, 0,58, et 0,50 eV], pour les deux canaux de spin, proviennent principalement des états *p* des atomes C, Si, Ge et Sn respectivement, avec une petite contribution des orbitaux *s*, *p* et *d* des atomes Cs et Sr.

Dans le système actuel, les moments magnétiques apparaissent dans la bande anion *p*. Par conséquent, les bandes *p* localisées des éléments X (C, Si, Ge, et Sn), sont entièrement remplies à l'exception d'une bande vide (trou), pour tous les composés XC₂Sr (X =C, Si, Ge et Sn), cette bande vide (trou) et en effet responsable du moment magnétique de 1 μ_B .

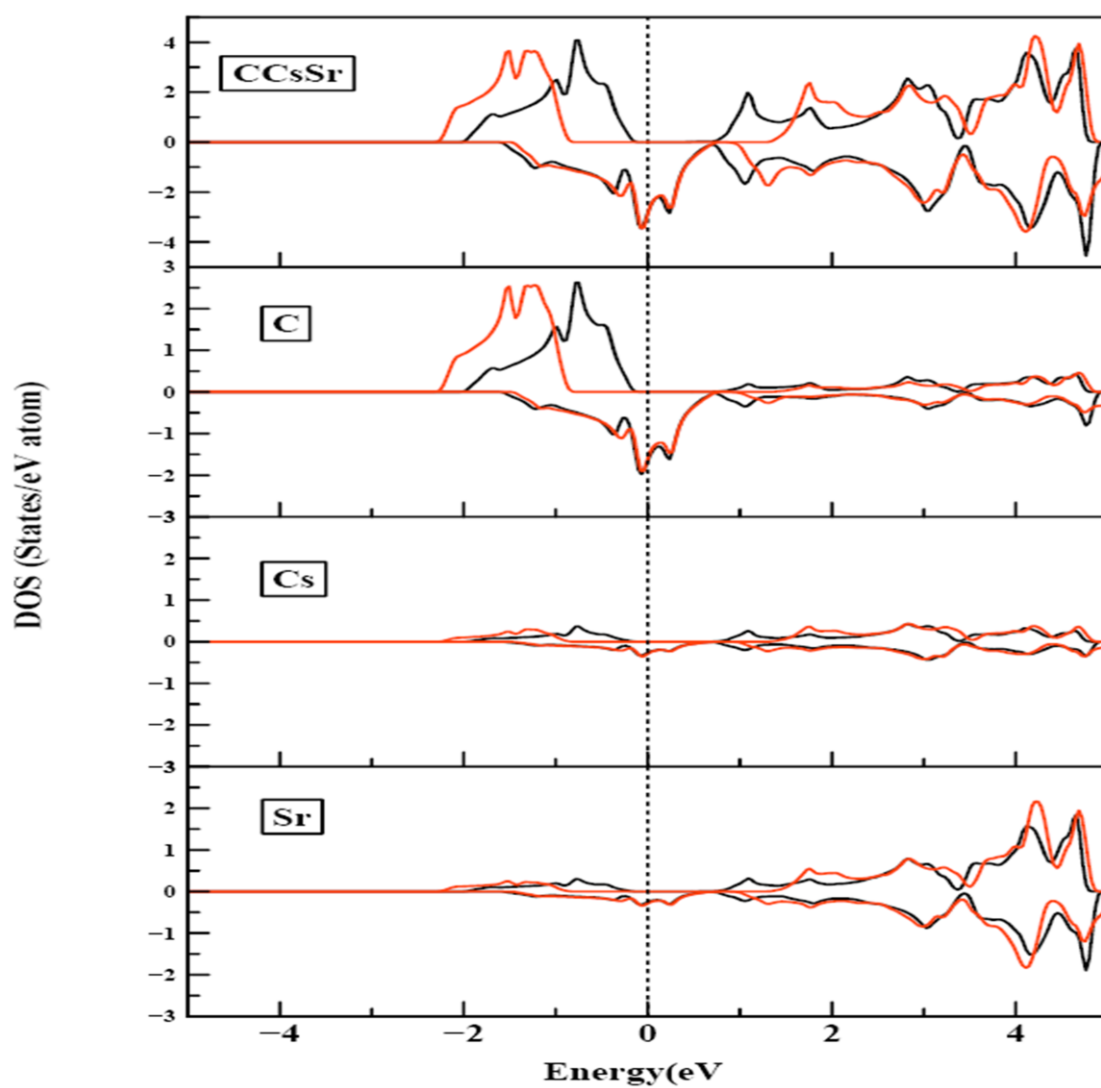


Figure.V.16. Densité d'état électronique Totale et Partielle pour le composé Semi-Heusler CCsSr (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

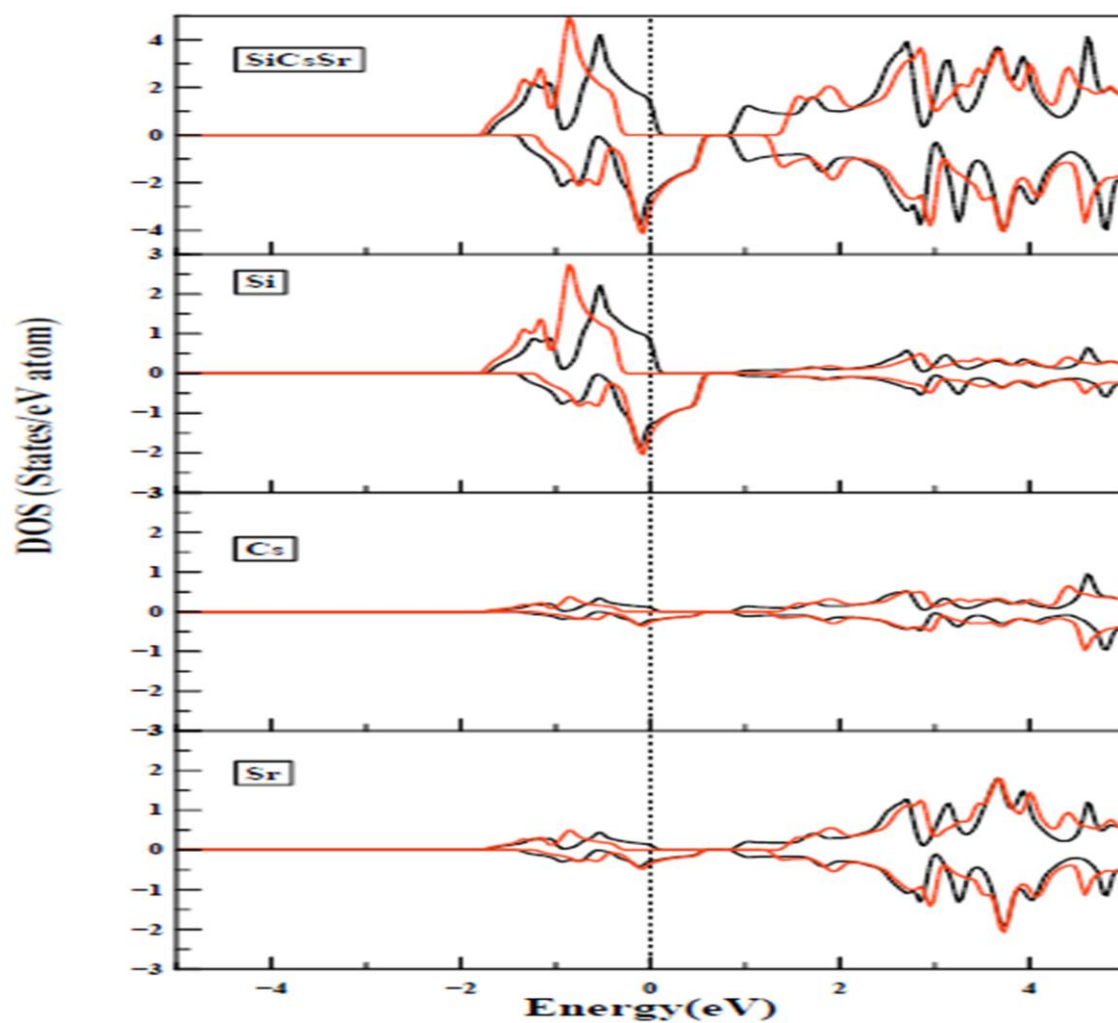


Figure. V.17. Densité d'état électronique Totale et Partielle pour le composé Semi-Heusler SiCsSr (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

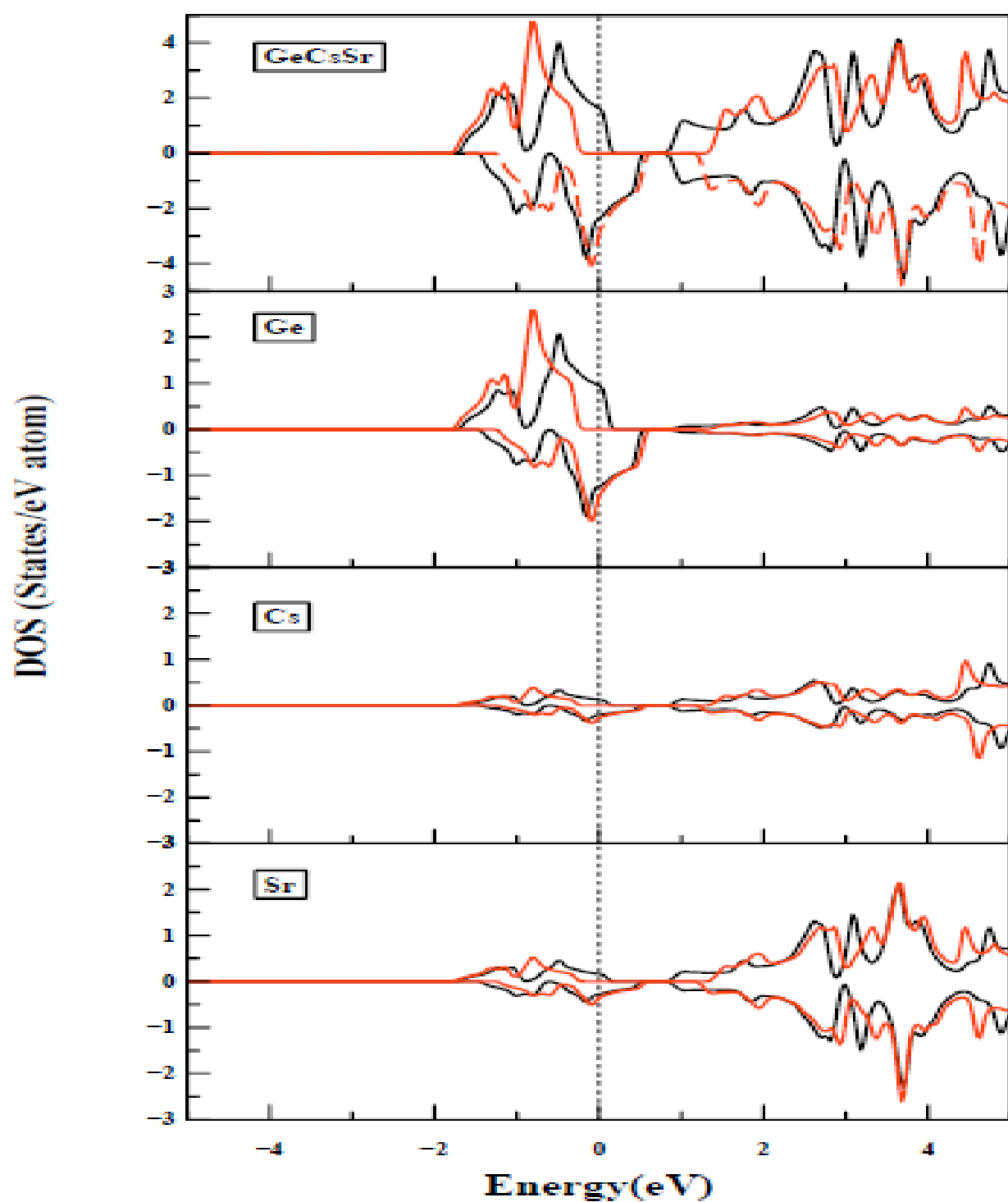


Figure. V.18. Densité d'état électronique Totale et Partielle pour le composé Semi-Heusler GeCsSr (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

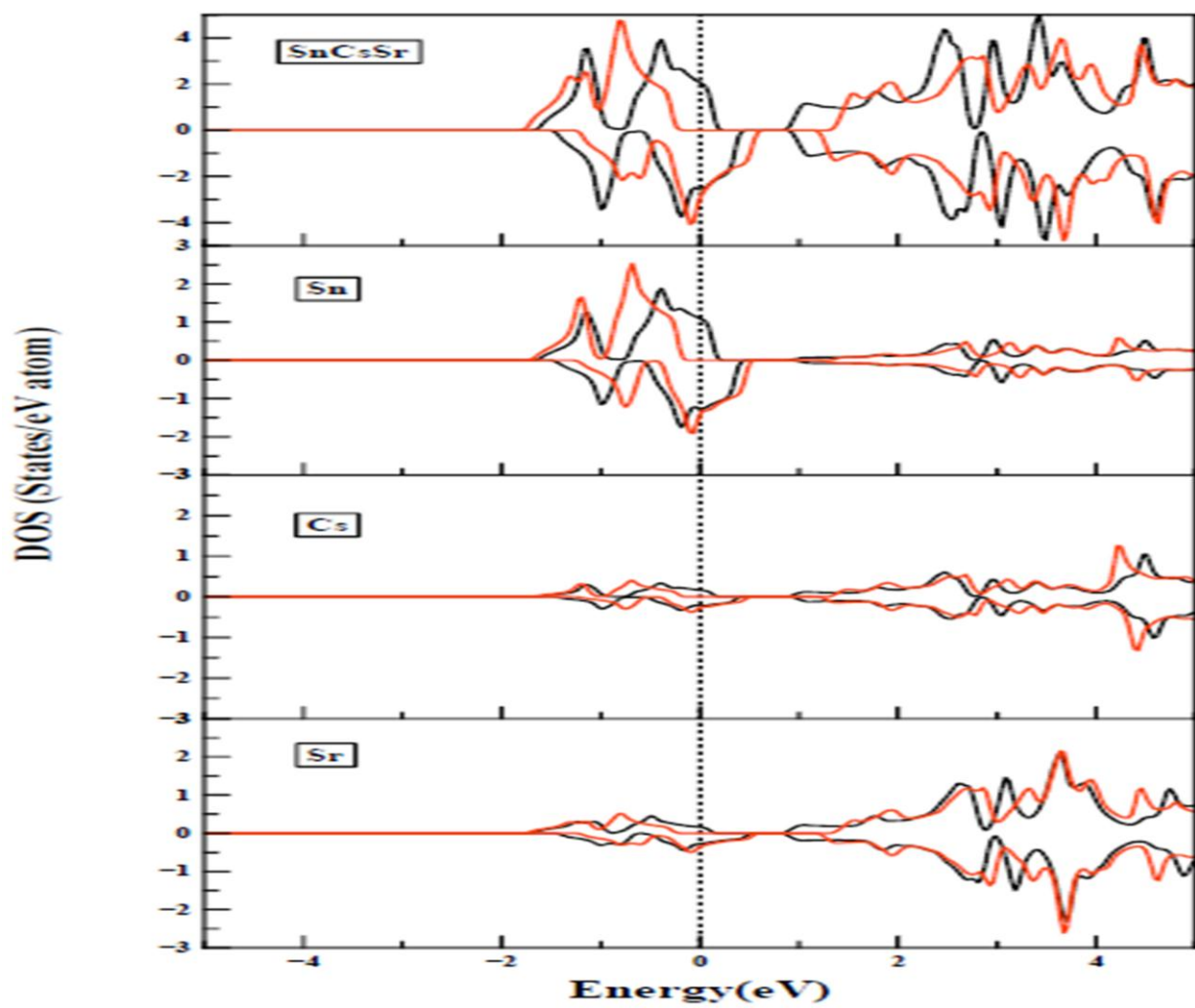


Figure. IV.19. Densité d'état électronique Totale et Partielle pour le composé Semi-Heusler SnCsSr (GGA en Noire et GGA-mBJ en Rouge).

Un matériau magnétique est un matériau qui présente une densité d'états électroniques différente au niveau de Fermi (E_F) pour les électrons de spin « up » et de spin « down ». Pour mesurer cette asymétrie en spin, on définit la polarisation en spin (P) du matériau par la relation (IV.4).

Galanakis et al. [40] ont montrés que dans le cas des alliages Semi-Heusler demi-métalliques avec trois atomes par formule unitaire, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling $M_t = N_v - 18$, où N_v est le nombre total des électrons de valence [41-42].

Si nous suivons la relation précédente, les composés XCsSr ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) qui ont 17 électrons de valence par cellule, leur moment magnétique total par unité de formule doit être $-1 \mu\text{B/f.u.}$

Le tableau.IV-4. Résume les moments magnétiques totaux des composés étudiés, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque élément.

La polarisation de spin $P(E)$ des alliages XCsSr ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{et Sn}$) à une énergie E (en particulier au niveau de Fermi E_F) est en relation avec les densités d'états électroniques DOS dépendant du spin par l'expression (IV.4)

$$P(E_F) = \frac{n \uparrow (E_F) - n \downarrow (E_F)}{n \uparrow (E_F) + n \downarrow (E_F)} \quad (\text{IV.4}).$$

Avec $n \uparrow (E_F)$ et $n \downarrow (E_F)$ sont les valeurs des densités d'états majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi E_F . On peut constater que, pour les alliages étudiés, la polarisation de spin au niveau de Fermi peut atteindre 100% pour les quatre composés XCsSr ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{et Sn}$).

References:

- [1] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 323.
- [2] J. de Boeck, W. van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, G. Borghs, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 342.
- [3] I. Galanakis, Phys. Rev. B 71 (2005) 012413.
- [4] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 20 (1983) 2024.
- [5] R.A. de Groot, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn.Mater.54 (1986) 1377.
- [6] M.I. Katsnelson, V.Yu. Irkhin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, R.A. de Groot, Rev. Mod. Phys. 80 (2008) 315.
- [7] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [8] F. Heusler, Verh DPG 5 (1903) 219.
- [7] Abdelaziz. Lakdja, Habib. Rozale, Adlane. Sayede, Abbes. Chahed, J. Magn. Magn.Mater.354 (2014) 235.
- [8] AbdelazizLakdja, Habib Rozale, Abbes Chahed, Omar Benhelal, J. Alloys Comp. 564 (2013) 8.
- [9] H. Rozale, A. Amar, A. Lakdja, A. Moukadem, A. Chahed, J. Magn. Magn.Mater.336 (2013) 83.
- [10] H. Rozale, A. Lakdja, A. Amar, A. Chahed, O. Benhelal, Comput. Mater.Sci. 69 (2013) 229.
- [11] Y. Xia, V. Ponnambalam, S. Bhattacharya, A.L. Pope, S.J. Poon, T.M. Tritt, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 77.
- [12] B. Alling, S. Shallcross, I.A. Abrikosov, Phys. Rev. B 73 (2006) 064418.
- [13] R.A. de Groot, A.M. van der Kraan, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn.Mater.61 (1986) 330.
- [14] J.H. Wijnngaard, C. Haas, R.A. de Groot, Phys. Rev. B 45 (1992) 5395.
- [15] Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Nature 444 (2006) 347.
- [16] O. Volnianska, P. Boguslawski, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 073202.
- [17] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Sasioglu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, Phys. Rev. B 75 (2007) 174442.
- [18] G.Y. Gao, K.L. Yao, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 082512.
- [19] G.Y. Gao, K.L. Yao, N. Li, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 075501.

- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, in: Karlheinz Schwarz (Ed.), An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [21] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [22] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [23] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83 (2011) 195164.
- [24] H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoen, B. Partoens, J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 205503.
- [25] S.W. Fan, L.J. Ding, K.L. Yao, J. Appl. Phys. 114 (2013) 113905.
- [26] W.X. Feng, D. Xiao, J. Ding, Y.G. Yao, Phys. Rev. Lett. 106 (2011) 061402.
- [27] S.W. Fan, L.J. Ding, Z.L. Wang, K.L. Yao, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 022404.
- [28] S.D. Guo, B.G. Liu, EPL 93 (2011) 47006.
- [29] S.W. Fan, J.H. Dong, L.J. Ding, Z.L. Wang, K.L. Yao, Comput. Mater.Sci. 67 (2013) 83.
- [30] T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, Prog. Solid State Chem. 39 (2011) 50.
- [31] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser, Semicond. Sci. Technol. 27 (2012) 063001.
- [32] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [33] L. Spina, Y.-Z.Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C.Z. Belin, Kristallografiâ 218 (2003) 740.
- [34] H. Nowotny, F. Holub, Monatsh. Chem. 91 (1960) 877.
- [35] M. Tillard, C. Belin, L. Spina, Y.Z. Jia, Solid State Sci. 7 (2005) 1125.
- [36] R. Umamaheswari, D. Vijayalakshmi, G. Kalpana,
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.02.027>
- [37] R. Umamaheswari, M. Yogeswari, G. Kalpana, J. Magn. Magn.Mater.350 (2014) 167.
- [38] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, Phys Rev B 72 (2005) 094409.
- [39] Masaaki Geshi, Koichi Kusakabe, Hitose Nagara, Naoshi Suzuki, Phys. Rev. B 76 (2007) 05443.
- [40] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [41] J. Slater, Phys. Rev., **49**, (1936) 537.
- [42] L. Pauling, Phys. Rev.,**54**, (1938) 899.

Conclusion Générale :

La physique est une science très vaste, qui laisse libre court à l'imagination de l'homme; néanmoins on a réussi à disséquer pas mal de propriétés physiques pour un très grand nombre de matériaux et composés, par le biais de différentes approches et théories. Pour définir n'importe quel système physique, nous sommes confrontés à résoudre l'équation de Schrödinger, qui résume la totalité des propriétés physiques de ce système. Ainsi la meilleure approche utilisée par les physiciens est la DFT, qui est une méthode *ab-initio*, fondée sur les principes de base de la mécanique quantique, et qui s'est révélée fiable et efficace.

C'est pour cette raison que dans ce travail, nous avons effectué nos calculs, concernant nos composés semi-heusler XC_{1b}Sr (X= C, Si, Sn, Ge), dans le cadre de cette théorie on a visé à comprendre les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de ces composés semi-heusler en utilisant la méthode des ondes planes augmentées à potentiel complet plus les orbitales localisées (FP-LAPW + Lo), implantée dans le code Wien2K, qui sert d'outil informatique.

L'objectif dans cette thèse en plus de l'étude des propriétés magnétiques, électroniques et structurales ; était aussi de présenter une nouvelle classe des alliages semi-Heusler, de type XC_{1b}Sr (X= C, Sn, Si, Ge), qui diffère de la famille des alliages heusler classiques qui se composent souvent de deux métaux de transition et un élément du groupe principal ; dans nos nouveaux composés semi-heusler l'élément X est un non métal et Y, Z sont des alcalins et alcalino-terreux, et rappelons que l'étude a été faite en passant par la voie d'exploration : des méthodes des premiers principes.

En premier lieu, on a défini l'agencement correct des positions atomiques dans le cristal. Dans la structure semi-Heusler de type C_{1b}, le composé XC_{1b}Sr adopte trois types d'arrangements possibles, nommé type (1), type (2) et type (3), l'optimisation des structures avec les trois arrangements atomiques inéquivalentes, a été effectuée en minimisant l'énergie totale en fonction de la variation de paramètre de maille, Pour vérifier si le composé XC_{1b}Sr (X = C, Si, Ge et Sn), avec les structures de types (1), (2) et (3), citées ci-dessus, possèdent l'état fondamentale ferromagnétique.

Nous Effectuons aussi les calculs d'énergie totale, pour tous les composés dans la configuration ferromagnétique, non-magnétique et anti-ferromagnétique. Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, les résultats trouvés sur les courbes de la figures (IV-6), indiquent que la structure de type (1), s'avère être énergétiquement la plus stable et favorable, avec un état fondamental ferromagnétique le plus stable (FM), par rapport à tous les autres types. D'où une disposition la plus stable, où C, Si, Ge et Sn occupent les positions (0.0.0) et Cs, Sr occupent les positions (1/4. 1/4. 1/4) et (3/4. 3/4. 3/4).

Les paramètres du réseau à l'équilibre sont calculés, en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, donnée par l'équation de Murnaghan , Les valeurs requises dans Le tableau (IV-3) montrent, que le paramètre de maille croît avec l'augmentation du nombre atomique de l'atome X dans la formule, en conséquence le bulk modulus (le module de compressibilité) diminue, rendant plus faible l'hybridation entre les atomes, et les travaux qu'on trouve dans la littérature, confirment la règle de la variation du paramètre de maille en fonction du rayon atomique, et bien que les paramètres de mailles de nos composés n'existent pas expérimentalement, parce qu'ils restent jusqu'à maintenant de nouveaux composés hypothétiques, mais les valeurs trouvées restent dans les normes et la marge des valeurs normales trouvées pour beaucoup d'autres composés semi-heusler cités dans la littérature.

Les propriétés magnétiques, structurales électroniques des composés semi-Heusler semi métalliques XC₂Sr (X = C, Si, Ge et Sn), ont été étudiés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées Linéarisées, avec un potentiel complet - plus les orbitales localisés, qui est en fait une méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), mise en œuvre dans le code WIEN2k.

Nous avons adopté aussi l'approximation du gradient généralisé (GGA), et l'approximation du gradient généralisé plus le potentiel Becke Johnson modifié (GGA + mBJ) , pour le potentiel d'échange et corrélation. Le potentiel d'échange mBJ, comme un potentiel d'orbitale d'échange et corrélation indépendant, qui ont été très efficaces pour donner suffisamment de précision, sur la largeur des bandes interdites des isolants, des semi-conducteurs sp, les oxydes des métaux de transition 3d, et les isolants topologique ; et pour l'amélioration des gaps demi métalliques des matériaux demi métalliques.

Tous les systèmes sont avérés ferromagnétiques-HM avec un écart moitié métallique de 0,87, 0,32, 0,26, et 0,20 eV, pour XC₂Sr (X = C, Si, Ge et Sn), respectivement, les moments magnétiques apparaissent dans l'anion (bande-P). Par conséquent, l'anion (bande-P) localisée est complètement rempli, à l'exception de l'un des trous pour tous les composés est responsable des moments magnétiques de 1 μ_B .

L'étude de ces composés hypothétiques, et leurs propriétés ferromagnétiques et demi métalliques, prédits pour l'application dans une vaste surface dans la nouvelle technologie de la spintronique. Donc ce travail ouvre des perspectives en sciences des matériaux pour l'intégration de nouveaux alliages semi heusler ferromagnétiques et demi métalliques, qui représentent des matériaux très intéressants efficaces pour l'élaboration de dispositifs magnéto-électroniques ; en fin le fait intéressant, et le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est-à-dire comme par exemple un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers pour cent, peut être atteint par deux techniques différentes :

La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques demi-métalliques, ainsi que des métaux ferromagnétiques demi-métalliques, tels que les composés Heusler ; et l'application dans de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs), les appareils à magnétorésistance géante (GMR), et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs.

