

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES Exactes
SIDI BEL ABBES

BP 89 SBA 22000-ALGERIE

TEL/FAX 048-77-66-20

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

M^{elle} CHERIFI AMINA

Pour obtenir le

DIPLOME DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

*Intitulé de la formation : Concepts Théoriques et Techniques de Modélisation
en Sciences des Matériaux*

Intitulée

***ETUDE DE PREMIER-PRINCIPES DES MATÉRIAUX
INTERMÉTALLIQUES***

Devant le Jury composé de :

Président :	M ^r ROZALE Habib	Professeur à l'université de SBA
Directeur de Thèse :	M ^r BENHELAL Omar	Professeur à l'université de SBA
Examineurs :	M ^{me} MESRI Dalila	MCA à l'université de SBA
	M ^{me} RIANE Houaria	MCA à l'université de Mascara
	M ^r MANSOUR Omar	MCA à l'université de Djelfa

Année Universitaire 2017/2018

Résumé :

Dans ce travail de thèse, nous avons réalisé des calculs de premier principe par la méthode FP-LAPW insérée dans le code Wien2K et en utilisant l'approximation GGA pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation et on a rajouté aussi le terme Hubbard U dans l'étude des propriétés des Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si . Les résultats électroniques ont révélé que ces deux composés possèdent un caractère demi métallique qui se distingue par un comportement métallique des bandes dans les spins majoritaires et la présence d'un gap d'énergie indirect selon la direction ($\Gamma - X$) dans les spins minoritaires. Ces composés sont ferrimagnétiques étant donné qu'ils possèdent un moment magnétique total entier non nul par respect à la règle de Slater-Pauling et avec un taux de polarisation en spin de 100%. On s'est également intéressé aux propriétés élastiques pour déterminer la stabilité de ces deux Heusler.

Abstract:

In this work, we have performed first principle calculations by means of FP-LAPW method inserted in the Wien2K code using GGA approximation for the treatment of exchange and correlation potential plus Hubbard potential in order to study Heusler Mn_2RuSi and Mn_3Si properties. The results revealed that these compounds have a half metallic character identified by a metallic behavior within majority spin channel and the presence of an indirect band gap at minority spin channel according to ($\Gamma - X$) direction. These Heusler compounds are ferrimagnetic since they hold an integer non zero magnetic moment with respect to Slater-Pauling rule and a spin polarization ratio of 100%. We were also interested to study elastic properties in the purpose to determine the stability of these Heusler materials.

ملخص :

في هذه الأطروحة ، قمنا باستعمال المبادئ الأولية باستعمال طريقة FP-LAPW و كذا الطريقة التقريبية التدرج المعمم التقريبي GGA زائد معامل U (Hubbard) من أجل دراسة خصائص المكونين Heusler Mn_2RuSi & Mn_3Si . النتائج أظهرت أن هذين المكونين يمتازان بخاصية (نصف معدن) و التي تترجم بوجود سلوك معدني في مجال UP و آخر نصف ناقل داخل مجال DN زيادة عن ذلك يمتاز هذان المكونان بعزم مغناطيسي إجمالي يختلف عن الصفر وهو ما يؤكد خاصية الفير مغناطسية لهذين المكونين قمنا أيضا بدراسة خصائص المرونة لهذين المكونين.

À Omí et à la mémoire de Abí

Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de la Matière condensée et du Développement Durable (LMCDD) à la faculté des Sciences Exactes de l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès.

En premier je remercie Allah de m'avoir donné la force, le courage et la volonté pour venir à bout de ce travail.

Je souhaite ensuite adresser un vif remerciement à mon encadreur Monsieur **BENHELAL Omar**, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès que je respecte énormément et envers qui je suis très reconnaissante, il m'est impératif de le remercier chaleureusement de m'avoir toujours encouragé et aidé dans toutes les circonstances, ces précieux conseils m'ont fort aidé à évoluer et progresser dans mes recherches.

Il me doit aussi de remercier Monsieur **ROZALE Habib**, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, je suis très honorée par sa présence et encore plus de présider ce jury, il est de mon devoir de le remercier pour toutes les réponses qu'il a su donner à mes nombreuses questions toujours avec un grand intérêt et dans la bonne humeur.

À Madame **MESRI Dalila** MCA à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, que j'apprécie, encore une fois très heureuse de la compter comme membre de jury, je lui adresse un grand merci de m'avoir encouragé à terminer ce travail et surtout de me soutenir dans certaines dures épreuves.

Également, je souhaite remercier Madame **RIANE Houaria**, MCA à l'université de Mascara, je suis honorée par sa présence et heureuse qu'elle puisse accepter de lire et d'évaluer ce travail et d'apporter son jugement par la même opportunité.

Je tiens aussi à Remercier Monsieur **MANSOUR Omar**, MCA à l'université de Djelfa d'avoir accepté de faire parti de ce jury mais aussi de partager son avis et recommandations sur ce travail de thèse.

Enfin, j'adresse par la même occasion un vif remerciement à tous les membres du laboratoire LMCDD de Sidi Bel Abbès, dirigé par le Professeur **CHAHED Abbes**, que je souhaite remercier de s'être toujours montrer bienveillant et respectueux à l'égard de tous, sans oublier mon enseignant le Professeur **LAKDJA Abdelaziz**, et je remercie aussi tous mes collègues du laboratoire LMCDD.

Pour terminer, je tiens à remercier toute ma famille de m'avoir toujours soutenu, encouragé et cru en mes compétences, à ma très chère mère tout particulièrement qui m'a tant donné, appris et qui s'est tant sacrifiée pour moi, mais également à mon cher père Allah yerhmah, cet être remarquable et unique qui est toujours vivant en moi et qui veille sur moi, il m'a toujours incité et poussé à aller de l'avant dans mes études, ce travail est tout en son hommage.

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Les Applications Des Heusler

I- Rappel sur les différents types de magnétisme	6
II- Généralités sur les Heusler	8
III- Application Des Composés Heusler en Spintronique	11
III.1- Introduction à la Spintronique	11
III.1.1- La Magnéto-électronique	12
III.1.2- Efficacité d'injection de spin	13
III.1.3- Application des Heusler en Spintronique	15
IV.1- Origine du gap dans les composées Full-Heusler	19
IV.2- Règle de Slater-Pauling	19
Références	22

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

I- Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)	29
I.1- Résolution de l'équation de Schrödinger	29
I.2- Comment résoudre un système à plusieurs électrons ?.....	29
I. 3- Approximation de Born-Oppenheimer	30
I.4- Le Principe variationnel	31
I.5- Approximation de Hartree	32
I.6- Approximation de Hartree-Fock	33
I.7- L'approximation de Thomas-Fermi	35

II- Fondement de la Théorie de la Densité Fonctionnelle	35
II.1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn	36
II.2- Equations de Kohn et Sham	37
II.3- Systèmes à spins polarisés	40
II.4- Approximation de la Densité Locale (LDA)	41
II.5- Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	41
II.6- Emploi du terme Hubbard	42
II.7- Méthode du Pseudopotentiel	42
III- Introduction à la Méthode LAPW	44
III.1- Base des fonctions d'onde et forme du potentiel	44
III.2- Théorème de Bloch	46
III.3- Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	47
III.4- Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées.....	49
III.5- Méthode APW +lo.....	52
IV- Le code Wien2K.....	53
Références	57

Chapitre III : Résultats & Discussions

I- Les intermétalliques Os₂Si₃ et Ru₂Si₃	59
II- Présentation des matériaux	61
III- Détails de calcul	64
III.1- Propriétés structurales	67
III.2- Propriétés électroniques	81
III.2.1- Structure de bande électronique	81
III.2.2- Densité d'états	89
III.2.3- Densité de charge électronique	92
III.2.4- Structure de Fermi	94
III.3- Propriétés magnétiques	98
III.4- Propriétés élastiques	100
Références	103
Conclusion	106

Liste Des Tableaux

Tableau III.1	<i>Configuration électronique des éléments chimiques constituant les Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si</i>	65
Tableau III.2	<i>Valeurs des R_{MT} pour les composés Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si</i>	65
Tableau III.3	<i>Valeurs des énergies totales et énergies de formation du Mn_2RuSi et Mn_3Si dans les trois configurations magnétiques NM, FM et FERRI en considérant les deux structures types Cu_2MnAl et Hg_2CuTi en employant l'approximation GGA et GGA+U</i>	69
Tableau III.4	<i>Paramètres structuraux calculés à l'équilibre « constante de réseau a, module de compressibilité B et sa dérivée première B' » des Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si en employant l'approximation GGA et GGA+U</i>	70
Tableau III.5	<i>Valeurs calculées des indices de Miller (hkl), distances inter réticulaires d (Å), valeurs absolues du facteur de structure F ainsi que ses parties réelles et imaginaires, angles de diffraction 2θ en degrés et l'intensité I du Mn_2RuSi.....</i>	75
Tableau III.6	<i>Valeurs calculées des indices de Miller (hkl), distances inter réticulaires d (Å), valeurs absolues du facteur de structure F ainsi que ses parties réelles et imaginaires, angles de diffraction 2θ en degrés et l'intensité I du Mn_3Si.....</i>	76
Tableau III.7	<i>Valeurs des indices de Miller (hkl), distances inter réticulaires d (Å), angles de diffraction 2θ en degrés et l'intensité I du Mn_2RuSi et Mn_3Si suivant A.Jain et al.....</i>	76
Tableau III.8	<i>Valeurs des gaps énergétiques E_g et E_{HM} des Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si en employant l'approximation GGA+U comparés à d'autres valeurs théoriques</i>	83
Tableau III.9	<i>Valeurs des moments magnétiques totales, partielles des atomes (Mn1, Mn2, Mn3 et Ru) et de la région interstitielle des Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si respectivement données en μ_B en employant l'approximation GGA+U</i>	99

Tableau III.10 *Valeurs des constantes élastiques C_{ij} , modules de cisaillement (G_H , G_R et G), module de compressibilité B , coefficient de Poisson γ , module de Young Y ainsi que l'anisotropie A des Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si données en GPa en employant l'approximation GGA+U* 101

.....

Liste Des Figures

Figure I.1	Alignement parallèle des spins à gauche et antiparallèle à droite.....	7
Figure I.2	Eléments chimiques du tableau périodiques (X, Y et Z) désignés à former les alliages Heusler	8
Figure I.3	Représentation des structures cubiques Full Heusler ($L2_1$) et demi-Heusler ($C1_b$)	9
Figure I.4	Structure de bande pour un matériau demi-métallique.....	10
Figure I.5	Illustration des dispositifs de base pour la spintronique, (a) des multicouches GMR et (b), un dispositif TMR	16
Figure I.6	Courbe de Slater-Pauling représentant le moment magnétique total en fonction du nombre d'électron de valence total (N_v) pour les alliges Full-Heusler	20
Figure II.1	Résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham	39
Figure II.2	Représentation schématique de la pseudo-fonction d'onde et du pseudopotentiel	43
Figure II.3	Les différents traitements des termes d'énergie cinétique, du potentiel et des fonctions d'ondes	45
Figure II.4	Division de la cellule unitaire en région muffin-tin et région interstitielle	48
Figure II.5	(a) potentiel Muffin-tin ; (b) potentiel total	50
Figure II.6	comparaison d'une pseudo-fonction d'onde, d'une pseudodensité électronique et d'un pseudopotentiel aux mêmes quantités issues d'un potentiel complet comme dans la méthode FP-LAPW	51
Figure II.7	Structure des programmes du code Wien2K	56

Figure III.1	Arrangement périodique des atomes (Ru et Si) dans la maille orthorhombique de type Pbcn du composé Ru_2Si_3	59
Figure III.2	Structure de bande du Ru_2Si_3 (GGA et GGA+ mBJ)	60
Figure III.3	Structure de bande du Os_2Si_3 (GGA et GGA+ mBJ)	61
Figure III.4	Structure cristallographique ordonnée Full-Heusler L_{21} ...	62
Figure III.5	Structure Full-Heusler (L_{21} de type Cu_2MnAl et inverse de type Hg_2CuTi).....	63
Figure III.6	Structure Heusler type Hg_2CuTi des composés Mn_2RuSi et Mn_3Si, les flèches en rouge représentent l'orientation des spins.....	64
Figure III.7	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Heusler Mn_2RuSi par l'approximation GGA+U	68
Figure III.8	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le l-Heusler Mn_3Si par l'approximation GGA+U	68
Figure III.9	Principe de visualisation des cônes de diffraction, où chaque raie sur le film correspond à un plan atomique donné	71
Figure III.10	Dépendance de l'intensité I en fonction de l'angle de diffraction 2θ pour le Mn_2RuSi, les bâtonnets verticaux en rouge représentent les positions de Bragg	72
Figure III.11	Dépendance de l'intensité I en fonction de l'angle de diffraction 2θ pour le Mn_3Si, les bâtonnets verticaux en rouge représentent les positions de Bragg	73
Figure III.12	Comparaison entre nos résultats de l'intensité T en fonction de 2θ et ceux de A.Jain et al. pour le Mn_2RuSi.....	74
Figure III.13	Comparaison entre nos résultats de l'intensité T en fonction de 2θ et ceux de A.Jain et al. pour le Mn_3Si.....	75
Figure III.14	Dépendance de la dispersion f', f'' et du coefficient d'absorption massique μ_m en fonction de la longueur d'onde λ et de l'énergie E pour le Mn dans le Mn_2RuSi	78

Figure III.15	Dépendance de la dispersion f', f'' et du coefficient d'absorption massique μ_m en fonction de la longueur d'onde λ et de l'énergie E pour le Si dans le Mn_2RuSi	78
Figure III.16	Dépendance de la dispersion f', f'' en fonction de la longueur d'onde λ pour le Ru dans le Mn_2RuSi	79
Figure III.17	Dépendance du coefficient d'absorption massique μ_m en fonction de l'énergie E pour le Ru dans le Mn_2RuSi.....	79
Figure III.18	Dépendance de la dispersion f', f'' et du coefficient d'absorption massique μ_m en fonction de la longueur d'onde λ et de l'énergie E pour le Mn dans le Mn_3Si	80
Figure III.19	Dépendance de la dispersion f', f'' et du coefficient d'absorption massique μ_m en fonction de la longueur d'onde λ et de l'énergie E pour le Si dans le Mn_3Si	80
Figure III.20	Zone de Brillouin primitive	81
Figure III.21	Structure de bandes du Mn_2RuSi avec GGA et GGA+U dans l'état ferromagnétique (structure type Hg_2CuTi).....	84
Figure III.22	Structure de bandes du Mn_2RuSi avec GGA et GGA+U dans l'état ferrimagnétique (structure type Hg_2CuTi).....	84
Figure III.23	Structure de bandes du Mn_3Si avec GGA et GGA+U dans l'état ferrimagnétique (structure type Cu_2MnAl).....	85
Figure III.24	Structure de bandes du Mn_3Si avec GGA et GGA+U dans l'état ferrimagnétique (structure type Hg_2CuTi).....	85
Figure III.25	Variation du domaine de la demi-métallicité ferrimagnétique du Mn_2RuSi en fonction du paramètre de maille	86
Figure III.26	Variation du domaine de la demi-métallicité ferrimagnétique du Mn_3Si en fonction du paramètre de maille	87
Figure III.27	Variation du pourcentage de polarisation du Mn_2RuSi et du Mn_3Si en fonction du paramètre de maille	87
Figure III.28	Variation du moment magnétique total μ du Mn_2RuSi et Mn_3Si en fonction du paramètre de maille	88
Figure III.29	Représentation de la densité d'états totale TDos et partielles PDos du Mn_2RuSi par l'approximation GGA+U. Les flèches symbolisent les spins up et down respectivement	89

Figure III.30	<i>Représentation de la densité d'états totale TDos et partielles PDos du Mn_3Si par l'approximation GGA+U. Les flèches symbolisent les spins up et down respectivement</i>	90
Figure III.31	<i>Contours de la densité de charge totale pour le Mn_2RuSi</i>	92
Figure III.32	<i>Contours de la densité de charge totale pour le Mn_3Si</i>	93
Figure III.33	<i>Largeurs des bandes dans les spins majoritaires dans le Mn_2RuSi</i>	95
Figure III.34	<i>Largeurs des bandes dans les spins minoritaires dans le Mn_2RuSi</i>	95
Figure III.35	<i>Largeurs des bandes dans les spins majoritaires dans le Mn_3Si</i>	96
Figure III.36	<i>Largeurs des bandes dans les spins minoritaires dans le Mn_3RuSi</i>	96
Figure III.37	<i>Surfaces de Fermi des bandes 22, 23, 24 et 25 des spins majoritaires du composé Mn_2RuSi</i>	97
Figure III.38	<i>Surfaces de Fermi des bandes 21, 22, et 23 des spins majoritaires du composé Mn_3Si</i>	97

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

L'humanité a connue d'innombrables progrès technologiques ces derniers siècles. En passant de l'électronique basée sur le contrôle de courants de charges, électrons de charge négative et trous de charge positive; mettant ainsi en jeu certains composants tels que les amplificateurs, filtres ou encore microprocesseurs; vers un nouveau concept appelé l'électronique de spin, ou spintronique, domaine émergent qui projette d'utiliser le spin des électrons comme un degré de liberté supplémentaire pour générer des fonctionnalités nouvelles et modernes.

Par ailleurs, la physique avec ses différentes branches est une science munie de lois et règles qui viennent proposer des solutions aux mystères de notre espace qui s'étalent sur quatre dimensions où le temps s'avère être une notion primordiale. Par conséquent, la physique quantique est un moyen qui nous permet de comprendre les différentes propriétés de la matière dans une échelle microscopique, et décrire par ce fait les interactions entre les atomes et les électrons comme l'ont prouvé les pionniers de cette discipline; Schrödinger, Heisenberg et Dirac.

Aussi, les simulations numériques sont des moyens qui nous permettent de mettre en œuvre toutes ces connaissances des théories physiques et de les appliquer dans un contexte informatique. Parmi elles, nous citons les méthodes dites *ab-initio* (ou de premiers principes). Depuis des décennies; la DFT (théorie de la densité fonctionnelle) [1, 2], élaborée par Hohenberg et Kohn dans les années soixante, est le procédé le plus utilisée en physique de la matière condensée pour calculer les différentes propriétés électroniques des systèmes physiques.

Des systèmes physiques; l'homme en a connu une grande variété : métaux, isolants, supraconducteurs ou encore semi-conducteurs, tous ces matériaux ont beaucoup amélioré la qualité de notre vie depuis des années. Sans doute, les semi-conducteurs ont révolutionné le monde de la physique grâce à leurs propriétés exceptionnelles, ainsi l'électronique a pris son essor grâce à leurs propriétés spécifiques. Les semi-conducteurs, se sont rapidement substitués aux composants classiques, en rapportant par ce fait plusieurs avantages essentiels parmi eux nous citons: une diminution de la consommation d'énergie, une rapidité accrue de fonctionnement, la miniaturisation et la fiabilité des dispositifs électroniques ainsi que leurs interactions particulières avec la lumière ; leurs photosensibilité avec les ondes lumineuses, leurs permet de les convertir en courant électrique. Par contre, les semi-conducteurs photoémetteurs ou électroluminescents convertissent la puissance électrique en lumière. La première application pratique de ces matériaux date de 1879, avec la photoconduction du Sélénium (conductibilité assurée seulement lorsque le matériau est éclairé). Par conséquent, c'est de par leurs propriétés que les semi-conducteurs se sont classés en tête du podium des éléments responsables dans la fabrication de nouveaux gadgets technologiques tels que les smartphone, smart TV ou encore smart watch et beaucoup d'autres. Cependant avec le développement technologique dans lequel nous vivons ainsi que l'avènement de nouvelles techniques et découvertes scientifiques telle que la nanotechnologie, les scientifiques ont découvert de nouveaux éléments encore plus prometteurs à titre d'exemple, les nanotubes de carbone.

Par ailleurs nous nous sommes intéressés dans un travail ultérieur aux intermétalliques à base de métaux de transition (Osmium et Ruthénium) ainsi que le Silicium, précisément le Os_2Si_3 et le Ru_2Si_3 . Ainsi nous avons étudié leurs propriétés structurales, électroniques et optiques. Ces semi-conducteurs à gap direct, se sont révélés de bons candidats en optoélectronique. En revanche nous

n'avons pas exploité les propriétés magnétiques de ces éléments. De ce fait on a souhaité explorer une autre classe de composés intermétalliques qui contiennent des éléments de transition (y compris le Ruthénium) en plus du Silicium, en tenant compte cette fois ci des propriétés magnétiques. Cette classe de matériaux est celle des Heusler.

La famille des Heusler (Full et Half) a su attirer l'attention des chercheurs ces dernières années en raison de leurs caractéristiques uniques qui mettent en valeur le spin de l'électron au lieu de sa charge et ouvrir ainsi de nouvelles portes, celles du magnétisme et plus exactement la spintronique. Les matériaux de type Full-Heusler X_2YZ sont des alliages intermétalliques qui ont été découverts par Friedrich Heusler au début du XXème siècle. Leur principale caractéristique était alors d'être un alliage ferromagnétique sans qu'aucun de leurs constituants ne le soit (le premier matériau était composé de Cu, Mn et Al ; le Cu_2MnAl). Cet état magnétique est dû à un arrangement et une distribution particulière de certains atomes qui joue un rôle majeur sur leurs propriétés physiques.

Une classe d'alliages Heusler encore plus prometteuse que celle des alliages ferromagnétiques; les Heusler ferrimagnétiques à base de Manganèse a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type Mn_2YZ , où $Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$, pour sa part Z représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique [3-6]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables dans des applications magnéto-électroniques [7]. Ceci est principalement dû à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires.

Parmi les alliages Heusler de type Mn_2YZ , nous avons le composé Mn_2VAl qui fut le premier à être proposé comme un demi-métal ferrimagnétique (HMF) et a été étudié en détail expérimentalement et théoriquement [8].

Pour cette raison, on a décidé dans ce travail de nous intéresser à cette classe de matériaux prometteuse et attirante, en sélectionnant de ce fait deux composés, le Mn_2RuSi et le Mn_3Si .

Notre travail est ordonné comme suit : le premier chapitre de cette thèse sera entièrement dédié à la famille des Heusler ainsi que leurs applications, dans le deuxième chapitre nous présentons la méthode de calculs utilisée, la DFT ainsi que les approximations employées, à savoir la GGA et GGA+U, on parlera également du code de calcul utilisé, Wien2K [9]. Finalement, nous exposons dans le dernier chapitre nos résultats trouvés concernant les différentes propriétés étudiées en l'occurrence structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des deux composés Heusler; nous concluons bien évidemment ce travail par une conclusion.

Références:

- [1]: P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 B864, **(1964)**.
- [2]: W. Kohn and L.J. Sham. Phys. Rev, 140:B1133, **(1965)**.
- [3]: S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77, 74702, **(2008)**.
- [4]: H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, J. Magn. Magn. Mater. 320, 421, **(2008)**.
- [5]: S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. Condense. Matter. 18 6171, **(2006)**.
- [6]: H. Z. Luo, H. W. Zh5ang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H. B. Xu, J. Appl. Phys. 103, 083908, **(2008)**.
- [7]: W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today 54, 39, **(2001)**.
- [8] : S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, J. Phys. Soc. Jap. 53, 2718, **(1984)**.
- [9]: P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. 59, 399, **(1990)**.

Chapitre I
Les Applications
des Heusler

I- Rappel sur les différents types de magnétisme :

Etant donné que les Heusler sont de bons candidats pour la spintronique en grande partie grâce au spin de certains éléments les constituant et qui est à l'origine du magnétisme issu de ces composés ; on clôture ce chapitre par un bref historique sur le magnétisme et ses différents types.

L'histoire du magnétisme date depuis la découverte du Fer, une époque ainsi très ancienne. Ce phénomène physique se traduit par deux effets primordiaux, le concept de champ et le moment magnétique. Tel expliqué dans la physique quantique, le magnétisme trouve son origine essentiellement dans :

- 1- les propriétés des électrons, ainsi leurs états quantiques de spin sont largement responsables du magnétisme (magnétisme de spin).
- 2- le magnétisme orbitalaire provenant du mouvement des orbitales des électrons autour du noyau de l'atome.
- 3- le moment nucléaire qui n'est autre que le magnétisme du noyau lui-même, notamment mis en évidence dans les techniques d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire.

Le magnétisme est donc produit par des charges électriques en mouvement. La force agissant sur ces charges, dite force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique.

De façon générale, le magnétisme dans les matériaux provient essentiellement des éléments de transition qui contiennent des états *d* partiellement remplis ou encore des éléments de terres rares possédant des couches *f* elles aussi partiellement remplis. Autre forme de magnétisme

découverte récemment dans les Heusler par les chercheurs, est issu des trous (charges fictifs).

Les moments magnétiques d'atomes différents interagissent entre eux, de façon directe par ce qu'on appelle l'interaction dipolaire, mais aussi et surtout par des effets plus subtils que l'on appelle interaction d'échange, produisant une énergie d'interaction entre les moments magnétiques des deux atomes. Il existe deux types d'interactions: l'interaction ferromagnétique qui favorise la configuration où les deux moments magnétiques sont parallèles, ainsi un matériau ferromagnétique possède un moment permanent macroscopique qui est la somme de tous les moments magnétiques de ses atomes (qui sont tous parallèles) ; et l'interaction antiferromagnétique qui favorise l'état où les deux moments sont antiparallèles (alternativement dans un sens puis dans l'autre), un matériau antiferromagnétique par conséquent, se comporte globalement comme un paramagnétique puisque son moment global (la somme des moments magnétiques atomiques ou aimantation) est nul en l'absence d'un champ appliqué.

De plus, on qualifie de ferrimagnétique, une substance antiferromagnétique dans laquelle les différents sous-réseaux, ne se compensent pas exactement, de sorte qu'il en résulte une aimantation spontanée. Un tel arrangement magnétique peut exister lorsque les sous-réseaux ne sont pas identiques du fait que le nombre d'atomes de chaque sous-réseaux est différent et/ou qu'ils sont constitués d'atomes différents (et des moments différents).

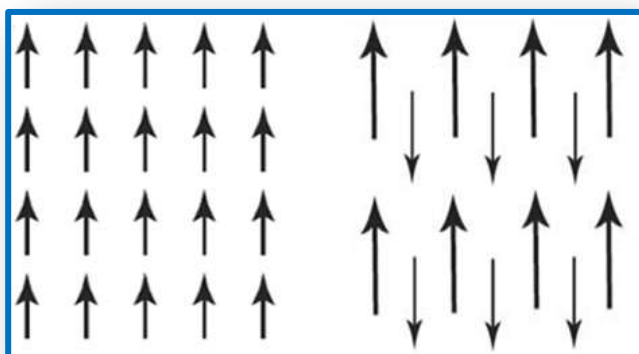


Figure I.1 : Alignement parallèle des spins à gauche et antiparallèle à droite.

II- Généralités sur les Heusler :

Dans ce travail on porte notre attention à la famille des Heusler et on s'intéresse plus particulièrement aux deux composés, Mn_7RuSi et Mn_3Si .

En 1903, le chimiste Allemand Fritz Heusler découvre que l'alliage Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique bien qu'aucun de ses constituants ne soit magnétique en lui-même [1-2]. C'est ainsi que fut découverte une nouvelle famille de composés, les « Heusler ».

Cette classe de matériaux remarquable compte maintenant plus de 1000 composés connus sous le nom de Heusler. Nous distinguons deux types de composés; demi Heusler (Half-Heusler) ayant pour nomenclature XYZ et les Full-Heusler (avec une formule générale X_2YZ) où l'élément le plus électropositif se place au début de la formule, il peut être un métal de transition, un terre rare ou un élément du groupe principal (en vert sur le tableau de la figure I.1), l'élément le plus électronégatif se place par contre en dernier (Z) il représente un élément des groupes III, IV ou V.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Y				X						Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pd	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure I.2 : *Eléments chimiques du tableau périodiques (X, Y et Z) désignés à la formation des alliages Heusler.*

C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le Manganèse (Mn) qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [3].

Ces composés ont été largement étudiés expérimentalement et théoriquement au cours de ces dernières décennies. La plupart de ces travaux se sont concentrés sur les composés Heusler à base de Cobalt (Co).

Ces alliages Heusler démontrent un caractère demi-métallique découvert en premier par de Groot et al en 1983[4] en particulier pour le composé demi-Heusler NiMnSb qui cristallise dans la structure $C1_b$ (structure $L2_1$ où un des réseaux X est remplacé par du vide) (Fig I.3).

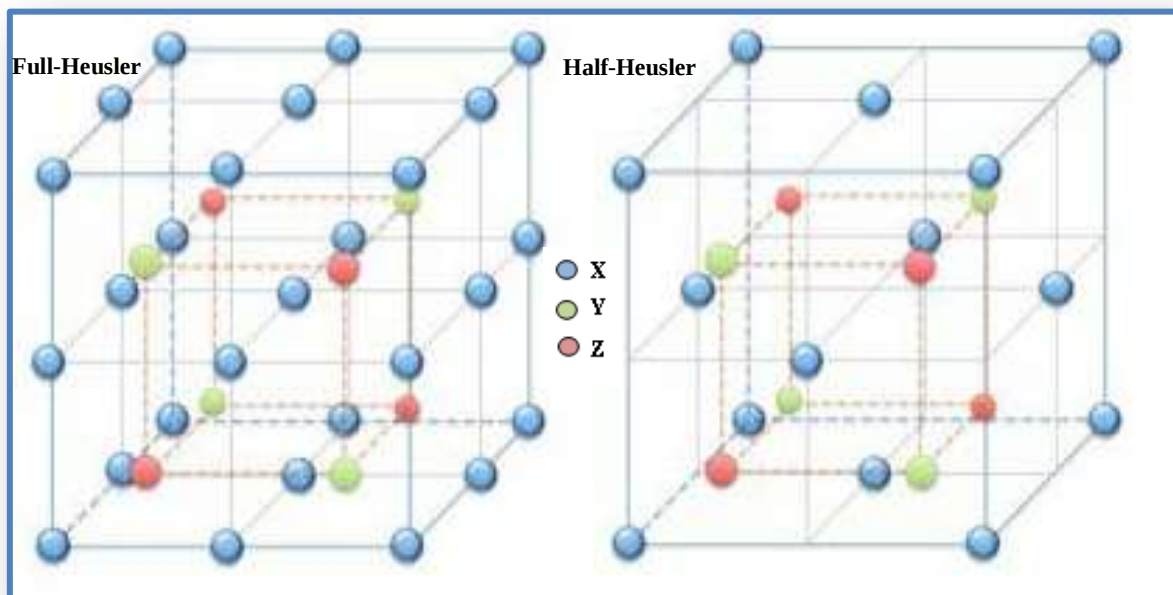


Figure I.3 : Représentation des structures cubiques Full Heusler ($L2_1$) et demi-Heusler ($C1_b$).

Cette demi-métallicité se manifeste par la présence d'un caractère métallique selon une direction de spin et d'un caractère semi-conducteur selon l'autre direction. Expérimentalement, cette caractéristique a été confirmée par l'absorption infrarouge [5] et par annihilation de positron résolue en spin [6, 7]. Cependant, elle n'est pas conservée pour des couches minces où les polarisations en spin est seulement de 58 % et 50 % ont tous deux été obtenues

par Soulen et al. [8], Mancoff et al. [9] ainsi que par Sicot et al [10,11]; quant à Zhu et al. [12] ont observé un taux de polarisation de 40 % pour des films polycristallins par photoémission résolue en spin. En 2002, Galanakis et al. [13, 14] ont prédit le même caractère pour les Full-Heusler. De plus, le comportement ferromagnétique demi-métallique de ces matériaux Heusler a permis d'enrichir les recherches dans le domaine de la spintronique [15]. Ces derniers montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires et révèlent par conséquent un taux de polarisation en spin de 100% ($p=1$), ce paramètre peut ainsi être calculé selon la formule suivante [16]:

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

Où $N_{\uparrow}(E_F)$ représente la densité d'états électronique au niveau de Fermi pour les électrons de spins majoritaires (up), et $N_{\downarrow}(E_F)$ la densité d'états électronique au niveau de Fermi pour les électrons de spins minoritaires (dn) (Fig. I.3).

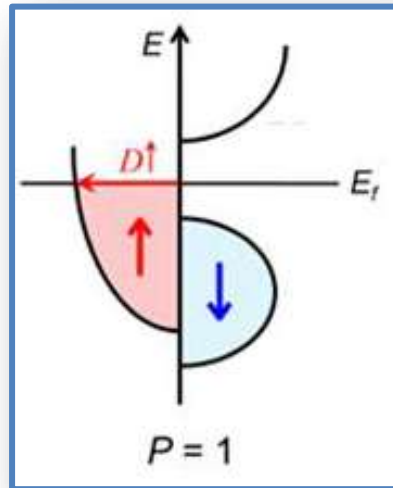


Figure I.4 : Structure de bande pour un matériau demi-métallique [17].

Par conséquent, si ces matériaux demi-métalliques révèlent une polarisation en spin de 100%, ils envisageant ainsi de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

III- Application des composés Heusler en Spintronique :

III.1- Introduction à la Spintronique :

Alors que l'électronique conventionnelle exploite la charge de l'électron pour traiter et/ou transmettre l'information, un effet quantique intrinsèque n'est alors pas utilisé dans ce cadre là; le spin de l'électron.

La spintronique est une branche de la science qui traite le degré de liberté du spin en plus ou à la place de la charge de l'électron dans le but de stocker, traiter et/ou transmettre l'information. Ainsi, en tenant compte du spin, cela rajoute des fonctionnalités prometteuses à celle de l'électronique des semi-conducteurs conventionnelles, à savoir la non-volatilité des informations même en absence de courant (énergie), une vitesse de traitement des données plus élevée, une consommation d'énergie plus faible et des densités d'intégration plus élevées au-delà de la limite de la taille fondamentale actuelle [18, 19].

A partir des travaux de pionniers comme ceux de Mott [20, 21] qui ont conçu les bases du transport en spin polarisé ou encore ceux de Jullière [22] qui a prouvé que le courant de tunnel pourrait rester polarisé en spin en dehors du régime ferromagnétique; la science de la spintronique repose sur les résultats obtenus dans les domaines de la physique diversifiés, tels que le magnétisme, la physique des semi-conducteurs, l'optique, la supraconductivité et tant d'autres [23]. Cependant, l'efficacité et le potentiel d'utiliser le spin de l'électron dans le contexte de l'électronique a d'abord été établi en 1988 avec la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) [24, 25] dans laquelle une grande variation de

résistance électrique a été observée dans les multicouches ultra-fines de matériaux magnétiques sous l'application d'un champ magnétique. Peu de temps après, en 1990, un transistor par effet de champ de spin (SPIN-FET : Field Effect Transistor) a été proposé, pour la première fois, comme un dispositif semi-conducteur à base de spin actif dans lequel le degré de liberté du spin des porteurs de charge est utilisé pour traiter l'information numérique [26].

D'autres découvertes remarquables qui ont démontré l'utilité des semi-conducteurs en tant que sources et porteurs d'information sont celles d'Ohno et ses collaborateurs 1996 sur les semi-conducteurs ferromagnétiques [27] et celles d'Awschalom et Kikkawa en 1999 [28] qui se basent sur la cohérence de spin atteignant des échelles de temps en nanoseconde pour les semi-conducteurs II - VI et III-V.

L'étude de la spintronique implique l'étude de : la génération de polarisation de spin, le transport de spin, la dynamique des spins et la relaxation des spins dans les systèmes à l'état solide [29].

III.1.1- La Magnéto-électronique :

La magnétorésistance géante (GMR) à côté de la magnétorésistance à effet tunnel (TMR) et la mémoire magnéto-résistive à accès aléatoire (MRAM), sont basées sur des effets magnéto-résistifs, cette technologie est traditionnellement appelée magnéto-électronique, du fait qu'elle fait intervenir conjointement la charge et le spin de l'électron, avec pour application principale, détecter et stocker les informations [19]. Les applications réussies de la magnéto-électronique comprennent des capteurs de champ magnétique, largement utilisés comme tête de lecture dans les disques durs et le développement des MRAM, qui combine non volatilité et une vitesse de lecture / écriture plus rapide et une endurance illimitée [30].

La génération d'une population en spin non équilibrée ainsi que le transport de courant polarisé en spin sont des phénomènes essentiels dans le fonctionnement de n'importe quel dispositif magnéto-électronique. Les méthodes classiques de génération de polarisation de spin sont optiques et électriques; Ainsi, pour des dispositifs avec des applications pratiques, l'injection de spin électrique est préférée.

III.1.2- Efficacité d'injection de spin :

Des expériences antérieures d'injection de courant polarisé en spin à partir de métaux ferromagnétiques vers des semi-conducteurs se sont avérées infructueuses [31-33]. Schmidt et al. [34] ont soutenu que, dans le régime de transport diffusif, pour obtenir une accumulation de spin mesurable dans le semi-conducteur, le rapport de conductivité de l'élément ferromagnétique à celui du semi-conducteur doit être inférieur ou égale à 1 ($\sigma_{FM}/\sigma_{SC} \leq 1$). Lorsque ce rapport est supérieur à 1, il est appelé (problème de désaccord de la conductivité, « conductivity mismatch problem ») (ou le problème de désaccord de résistivité, « the resistivity mismatch problem »), puisque la source FM (ferromagnétique) elle-même se comporte comme un puit électronique, en raison d'une résistance beaucoup plus faible par rapport au semi-conducteur, pour toute accumulation de spin à l'interface. Ce désaccord de résistivité peut être surmonté en utilisant des semi-conducteurs ferromagnétiques appropriés ou des demi-métaux ferromagnétiques (avec une polarisation de spin à 100%). Rashba a proposé [35] que ce problème de déséquilibre pourrait être contourné en appliquant une barrière tunnel appropriée entre l'élément ferromagnétique et le semi-conducteur.

L'injection de spin dans le canal (channel) semi-conducteur a été mesurée avec une grande variété de sources ferromagnétiques. Bien que les mesures

basées sur FM / SC aient généré une efficacité d'injection de spin de 40% [33, 36, 37], des études basées sur des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ont donné une efficacité légèrement meilleure [38].

Par l'insertion d'une barrière d'oxyde mince comme le MgO à l'interface FM / SC, des gains d'efficacité d'injection de spin jusqu'à 70% ont été atteints [39]. Bien que le désaccord entre le Fe et le semi-conducteur soit l'un des principaux facteurs de la diminution de l'efficacité d'injection de spin, le remplacement du Fe par un DMS a permis de surmonter cette limite. Cependant, cette approche est limitée par la faible température de Curie ($<150^{\circ}\text{C}$) dans les semi-conducteurs ferromagnétiques typiques comme le $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [38]. L'insertion de barrières en tunnel comme le MgO a surmonté les limites citées, mais cette approche a également eu des lacunes, à savoir l'augmentation de la consommation d'énergie dans le dispositif en raison du transport électrique inefficace à travers la barrière du tunnel d'oxyde et l'augmentation des complications de la fabrication de l'appareil.

Il existe très peu d'études qui ont mesuré le taux de courants polarisé en spin injectés à partir des Heusler vers les semi-conducteurs [40-43]. L'injection de spin la plus élevée mesurée jusqu'à présent avec une efficacité légèrement supérieure à 50% est celle du Co_2FeSi comme source [41]. Le désordre atomique et la diffusion des impuretés magnétiques sont considérés comme les caractéristiques dominantes responsables de la réduction de l'efficacité de l'injection de spin dans l'interface Heusler (demi-métallique) / SC.

III.1.3- Application des Heusler en Spintronique :

En 1986, P. Grünberg [44] et A. Fert [45] ont découvert l'effet « GMR » (la magnéto-résistance géante) dans les multicouches et sandwichs magnétiques ce qui a révolutionné le domaine de la technologie de l'information, et leurs a valu le prix Nobel de physique en 2007.

Nous sommes aujourd'hui, dans notre vie quotidienne, en contact avec la spintronique, par exemple : une de ces applications se manifeste dans un disque dur où l'on utilise des vannes de spin basées sur l'effet GMR. Dans une telle vanne de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, le cas inverse se produit si elles sont alignées antiparallèlement. Un exemple d'un tel système Fe-Cr-Fe multicouche est présenté sur la figure I.5 (a), [45]. En appliquant un champ magnétique, la résistivité de ces empilements peut être diminuée. En fonction de l'épaisseur des couches d'espacement qui comporte du Chrome, l'échange entre les couches de couplage de Fer passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (anti-parallèle). Les mesures de la résistivité électrique montrent qu'un échange antiferromagnétique conduit à une forte résistance, qui peut être modifiée en appliquant des champs magnétiques externes.

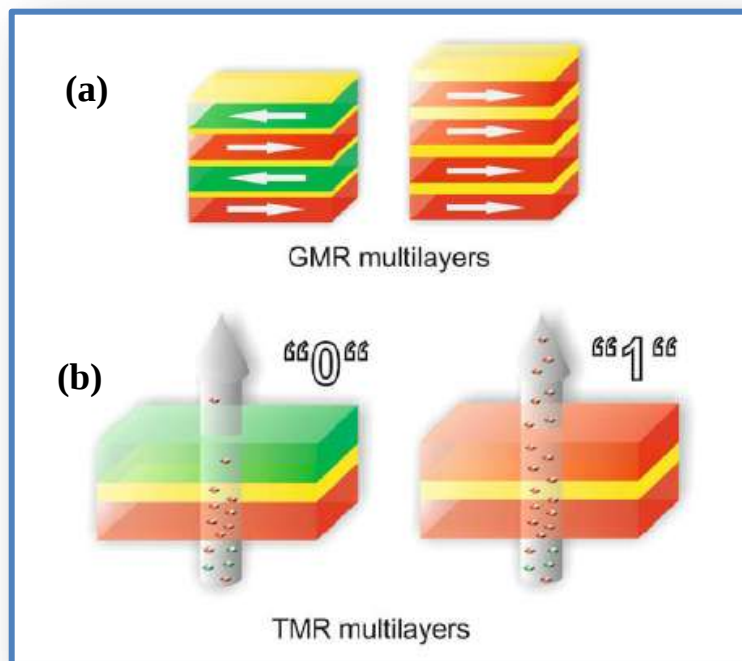


Figure I.5 : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique, (a) des multicouches GMR et (b) dispositif TMR.

La résistivité diminue lorsque la configuration de l'aimantation dans les couches voisines du Fe est changée de l'état antiparallèle à l'état parallèle. Les électrons orientés en spin des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. À condition que l'épaisseur de la couche intermédiaire soit inférieure à la longueur de cohérence, l'électron arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine, portant toujours son orientation de spin initiale. Dans le cas des couches ferromagnétiques couplées de Fe, nous avons une forte probabilité pour que l'électron entre dans la couche adjacente, grâce à l'orientation de spin correspondante. Si le couplage d'échange est antiferromagnétique, les électrons sont fortement dispersés à l'interface, résultant en une résistance élevée. Le pourcentage de magnétorésistance d'une multicouche Fe-Cr-Fe atteint 79% à 4 degrés Kelvin et 20% à la température ambiante pour des systèmes avec une couche Cr d'épaisseur 9 Å [45].

D'autre part, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constitué d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. En fait, IBM a introduit ces appareils en 1997 [46]. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current perpendicular to plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current in plane). La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants. Une vanne de spin est constituée de deux couches ferromagnétiques prenant en sandwich une couche mince de métal non magnétique. L'une des couches magnétiques est épinglée par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est libre, c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques. Les vannes de spin GMR ont conduit à une augmentation extraordinaire de la densité de stockage, mais l'ère de la GMR a été vite remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin, le développement de cette nouvelle technologie a donner naissance à des vitesses d'exécutions incroyablement élevées. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnétorésistance par un facteur de 10 par rapport aux vannes de spin GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques ou appareils à magnétorésistance tunnel, Fig. I.5 (b) [47].

Le but ultime de la spintronique repose sur un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance qui dépasse le cent pour cent. Ainsi, une des techniques possibles consiste à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques demi-métalliques ainsi que les métaux ferromagnétiques demi-métalliques, tels que les composés Heusler, particulièrement ceux à base

de Co_2 , intensément étudiés en raison de leur fort potentiel comme de nouveaux électrodes dans des dispositifs spintroniques pour les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) [48, 49-54], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [55-58] et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [59].

Aujourd'hui les composés Heusler à base de Co_2 , sont utilisés avec succès comme électrodes ferromagnétiques servant à fournir un courant électrique polarisé en spin dans les jonctions TMR [60, 61, 62]. Des études sur les propriétés structurales et magnétiques des films minces ainsi que des monocristaux du Co_2MnSi ont été réalisées [63, 64] et le composé a été prédit comme étant un bon candidat pour des applications en MTJ (jonctions tunnel magnétiques) [60, 65, 66]. Un taux en TMR élevé de 179 % à température ambiante, et 683 % à 4.2 Kelvin a été rapporté par Ishikawa et al. [60].

Par ailleurs, la famille des Full-Heusler à base de Manganèse, Mn_2YZ a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières décennies, ainsi le composé Mn_2VAl fut le premier exemple étudié théoriquement [67-69] et expérimentalement [70]. De plus, l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des composés Mn_2CoZ ($\text{Z} = \text{Al, Si, Ge, Sn et Sb}$), réalisée par Liu et al. [71], a montré que ces matériaux possèdent un caractère demi-métallique ferrimagnétique ; ils ont aussi synthétisé avec succès les Full-Heusler Mn_2CoZ , avec $\text{Z} = \text{Al, Ga, In, Ge, Sn and Sb}$ et ont confirmé que ces composés cristallisent dans la structure inverse Hg_2CuTi au lieu de la structure type conventionnelle L2_1 . D'autre part, Endo et al. [72], investiguèrent expérimentalement les propriétés structurales et magnétiques de nouveaux alliages Mn_2YZ , où Y est un élément de transition et Z un élément sp , cependant, il existe peu de données théoriques sur les propriétés électroniques de ces alliages.

IV.1- Origine du gap dans les composées Full-Heusler :

I. Galanakis et al. [73] Montrent que l'hybridation des états d entre les atomes des métaux de transition, dans les composés Full-Heusler de type X_2YZ , est essentielle pour la formation du gap au niveau de Fermi. Ils confirment également que l'hybridation des états des spin-up (majoritaires) est différente de celle des états des spin-down (minoritaires) et que le gap n'apparaît que parmi les bandes de ces derniers, tandis que les états des spin-up révèlent un caractère métallique [74]. Ils conclurent que ce gap d'énergie provient essentiellement de l'hybridation des états d des deux atomes X avec les états d de l'atome Y . En revanche les atomes Z (d'états sp) n'interviennent pas dans cette hybridation et donc ne contribuent pas à la formation de ce gap mais plutôt à la stabilité de ces alliages [75].

IV.2- Règle de Slater-Pauling :

Dans les alliages Heusler, le moment magnétique varie de façon régulière en fonction du nombre d'électrons de valence et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé " Slater-Pauling " [73, 76, 77]. Il peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence (N_V) par atome. En général, dans les alliages Full-Heusler demi-métallique avec la formule chimique X_2YZ , la bande minoritaire est occupée par 12 électrons. Si Z_t représente le nombre total d'électrons de valence, et M_t le moment total par unité de formule (mesuré en magnéton de Bohr μ_B), alors Z_t est donné par la somme du nombre d'électrons majoritaires ($n \uparrow$) et minoritaires ($n \downarrow$), tandis que M_t est donné par leur différence :

$$Z_t = n \uparrow + n \downarrow ; \quad M_t = n \uparrow - n \downarrow \quad (I.2)$$

$$\text{D'où,} \quad M_t = Z_t - 2 n \downarrow \quad (I.3)$$

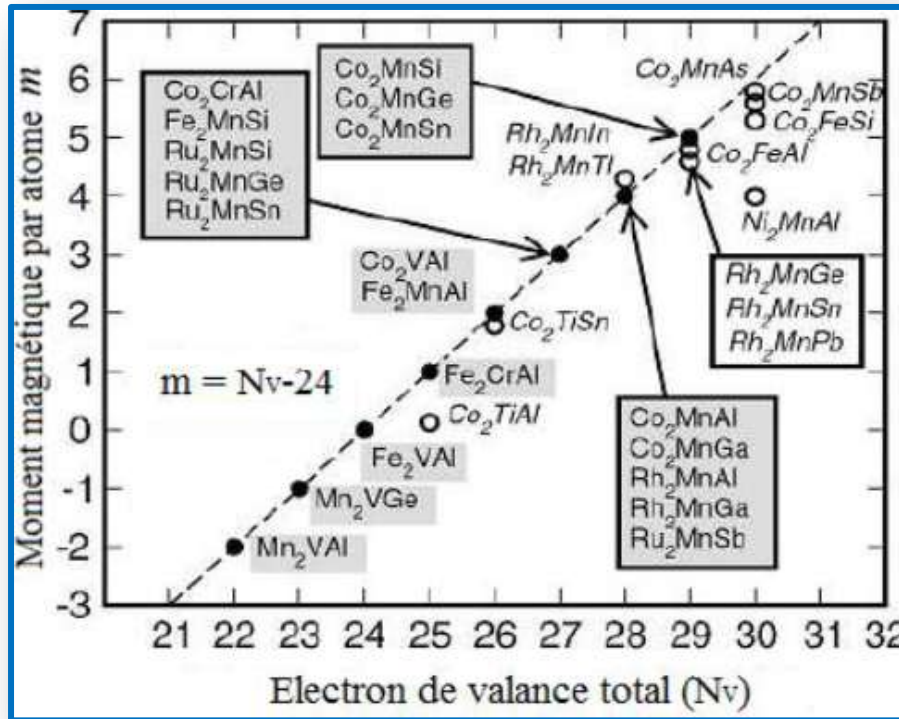


Figure I.6 : Courbe de Slater-Pauling représentant le moment magnétique total en fonction du nombre d'électron de valence total (N_v) pour les alliages Full-Heusler [78].

Etant donnée que dans les alliages Heusler $L2_1$, la bande minoritaires contient 12 électrons de valence donc $n \downarrow = 12$ et le moment magnétique total M_t est donné par :

$$M_t = Z_t - 24 \quad (\text{I.4})$$

Comme montré sur la figure I.6, le moment magnétique total en fonction du nombre total d'électrons de valence suit cette règle de " Slater-Pauling " représentée par la ligne en pointillée sur le graphe pour certains alliages Full-Heusler étudié par I. Galanakis et al [78]. Nous remarquons qu'un certains nombre d'alliages Full-Heusler symbolisés par des points noirs sur ce même graphe, obéissent à cette règle de Slater-Pauling. Nous apercevons aussi que le moment magnétique augmente de $1\mu_B$ lorsque le nombre d'électrons de valence augmente de 1 dans ces alliages. Alors que les composés qui s'écartent légèrement de la ligne en pointillée ne suivent pas exactement cette règle.

En outre, un comportement ferrimagnétique est également observé dans les composés Mn_2YZ avec un nombre d'électrons de valence différent de 24. Dans le cas d'une structure Heusler inverse, possédant un atome Mn situé dans un site du réseau à coordination octaédrique, le moment magnétique local du Mn est fortement localisé (règle de Kübler) et peut être partiellement compensé par les atomes se trouvant dans les positions des atomes X [79].

Références :

- [1]: Heusler F, Starck W, Haupt E. Verh DPG;5:220-3, (1903).
- [2]: Heusler F. Verh DPG; 5:219, (1903).
- [3]: K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy. Journal of the Physical Society of Japan, 19:1494–1495, (1964).
- [4]: R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.
- [5]: M. M. Kirillova, A. A. Makhnev, E. I. Shreder, V. P. Dyakina, and N. B. Gorina, Phys. Status Solidi B 187, 231 (1995).
- [6]: K. E. H. M. Hanssen and P. E. Mijnen, Phys. Rev. B 34, 5009 (1986).
- [7]: K. E. H. M. Hanssen, P. E. Mijnen, L. P. L. M. Rabou, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. B 42, 1533 (1990).
- [8]: 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, 85 (1998).
- [9]: F. Mancoff, B. Clemens, E. Singley, and D. Basov, Phys. Rev. B 60, R12565 (1999).
- [10]: P. Turban, S. Andrieu, E. Snoeck, B. Kierren, and C. Teodorescu, J. Magn. Magn. Mater. 240, 427 (2002).
- [11]: M. Sicot, P. Turban, S. Andrieu, a. Tagliaferri, C. De Nadai, N. B. Brookes, F. Bertran, and F. Fortuna, J. Magn. Magn. Mater. 303, 54 (2006).
- [12]: W. Zhu, B. Sinkovic, E. Vescovo, C. T. Tanaka, and J. Moodera, Phys. Rev. B 64, 060403 (2001).
- [13]: I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 134428 (2002).
- [14]: I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 174429 (2002).

- [15]: R. A. de Groot and F. M. Mueller, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. **(1983)**.
- [16]: M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, “Magnétorésistance géante et électronique de spin.” *Techniques de l’Ingénieur l’expertise technique et scientifique de référence*, 10-Nov-**(2002)**.
- [17]: Hanife Tuzcuoglu, Thèse de Doctorat, « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl », Université Paris 13, Décembre **(2014)**.
- [18]: D. D. Awschalom, R. E. Buhrman, J. E. Daughton, S. von Molner, and M. L. Roukes, *Spin Electronics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston, **(2004)**.
- [19]: S. Bandyopadhyay and M. Cahay, “Introduction to Spintronics”, CRC Press, **(2008)**.
- [20]: N. F. Mott, The Electrical Conductivity of Transition Metals, *Proc. Roy. Soc. Lond. A: Math. Phys. Engg. Sci.* 153(880), 699–717 **(1936)**.
- [21]: N. F. Mott, The Resistance and Thermoelectric Properties of the Transition Metals, *Proc. Roy. Soc. Lond. A: Math. Phys. Engg. Sci.* 156(888), 368–382 **(1936)**.
- [22]: M. Jullière, Tunneling between ferromagnetic films, *Phys. Lett. A* 54(3), 225–226 **(1975)**.
- [23]: I. Žutic, J. Fabian, and S. D. Sarma, Proposal for a spin-polarized solar battery, *Appl. Phys. Lett.* 79(10), 1558 **(2001)**.
- [24]: M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472–2475 **(1988)**.

- [25]: G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Phys. Rev. B* 39, 4828–4830 **(1989)**.
- [26]: S. Datta and B. Das, Electronic analog of the electro-optic modulator, *Appl. Phys. Lett.* 56, 665–667 **(1990)**.
- [27]: H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs, *Appl. Phys. Lett.* 69(3) **(1996)**.
- [28]: D. D. Awschalom and J. M. Kikkawa, *Nature* 397(6715), 139–141 **(1999)**.
- [29]: I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, Spintronics: Fundamentals and applications, *Rev. Mod. Phys.* 76 (April), 323–410 **(2004)**.
- [30]: J. kerman, Toward a Universal Memory, *Science* 308(5721), 508-510 **(2005)**.
- [31]: P. R. Hammar, B. R. Bennett, M. J. Yang, and M. Johnson, Observation of Spin Injection at a Ferromagnet-Semiconductor Interface, *Phys. Rev. Lett.* 83, 203-206, **(1999)**.
- [32]: F. Monzon and M. Roukes, Spin injection and the local Hall effect in InAs quantum wells, *J. Magn. Mag. Mater.* 198 - 199, 632-635 **(1999)**.
- [33]: H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H.-P. Schönherr, and K. H. Ploog, Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs, *Phys. Rev. Lett.* 87, 016601 **(2001)**.
- [34]: G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees, Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor, *Phys. Rev. B* 62, R4790-R4793 **(2000)**.

- [35]: E. I. Rashba, Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem, *Phys. Rev. B* 62, R16267-R16270 (2000).
- [36]: A. T. Hanbicki, B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou, and A. Petrou, Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1240 (2002).
- [37]: J. Strand, B. D. Schultz, A. F. Isakovic, C. J. Palmstr_m, and P. A. Crowell, Dynamic Nuclear Polarization by Electrical Spin Injection in Ferromagnet- Semiconductor Heterostructures, *Phys. Rev. Lett.* 91, 036602 (2003).
- [38]: D. D. Awschalom, Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, and H. Ohno, *Nature* 402(6763), 790-792 (1999).
- [39]: G. Salis, R. Wang, X. Jiang, R. M. Shelby, S. S. P. Parkin, S. R. Bank, and J. S. Harris, Temperature independence of the spin-injection efficiency of a MgO-based tunnel spin injector, *Appl. Phys. Lett.* 87(26), (2005).
- [40]: X. Y. Dong, C. Adelman, J. Q. Xie, C. J. Palmstr_m, X. Lou, J. Strand, P. A. Crowell, J.-P. Barnes, and A. K. Petford-Long, Spin injection from the Heusler alloy Co_2MnGe into $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{AsGaAs}$ heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 86(10), 102107 (2005).
- [41]: M. Ramsteiner, O. Brandt, T. Flissikowski, H. T. Grahn, M. Hashimoto, J. Herfort, and H. Kostial, $\text{Co}_2\text{FeSi/GaAs}/(\text{Al}, \text{Ga})\text{As}$ spin light-emitting diodes: Competition between spin injection and ultrafast spin alignment, *Phys. Rev. B* 78, 121303 (2008).
- [42]: C. D. Damsgaard, M. C. Hickey, S. N. Holmes, R. Feidenhans'l, S. O. Mariager, C. S. Jacobsen, and J. B. Hansen, Interfacial, electrical, and spin-injection properties of epitaxial Co_2MnGa grown on $\text{GaAs}(100)$, *J. Appl. Phys.* 105(12) (2009).
- [43]: K. Kasahara, Y. Baba, K. Yamane, Y. Ando, S. Yamada, Y. Hoshi, K. Sawano, M. Miyao, and K. Hamaya, Spin accumulation created electrically in

an n-type germanium channel using Schottky tunnel contacts, J. Appl. Phys. 111(7) **(2012)**.

[44]: P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Phys Rev Lett 57, 2442, **(1986)**.

[45]: M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, Phys Rev Lett 61, 2472, **(1988)**.

[46]: P. Ball, Nature 404, 918, **(2000)**.

[47]: J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, Annu Rev Mater 29, 381, **(1999)**.

[48]: K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, Jpn J Appl Phys 42 L419, **(2003)**.

[49]: S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, Appl Phys Lett 85 79, **(2004)**.

[50]: H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, Jpn J Appl Phys 43, L984, **(2004)**.

[51]: T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto. Appl Phys Lett 89, 192505, **(2006)**.

[52]: S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, J Phys D Appl Phys 42, 195004, **(2009)**.

[53]: T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, J Phys D Appl Phys 42, 084015, **(2009)**.

[54]: C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, Appl Phys Lett 94, 142504, **(2009)**.

[55]: K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, Appl Phys Lett 88, 222504, **(2006)**.

[56]: T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y.K. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, Appl Phys Lett 93, 122507, **(2008)**.

[57]: Y. Sakuraba, T. Iwase, S. Mitani, K. Takanashi, Appl Phys Lett 94 012511, **(2009)**.

- [58]: K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, J Appl Phys 105, 07E905, (2009).
- [59]: K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, Appl Phys Lett 94, 222501, (2009).
- [60]: T. Ishikawa, S. Hakamata, K.-i. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. J. Appl. Phys., 103:07A919, (2008).
- [61]: N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsunashi, and S. Sugimoto. Appl. Phys. Lett., 94:162504, (2009).
- [62]: T. Ishikawa, H.-x. Liu, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. Appl. Phys. Lett., 95:232512, (2009).
- [63]: M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claessen, and V. G. Harris. Phys. Rev. B, 66:104429, (2002).
- [64]: W. H. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L. I. Chelaru, J. Wang, F. Lu, J. Barthel, H. L. Meyerheim, and J. Kirschner. Phys. Rev. B, 71:144416, (2005).
- [65]: Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota. Appl. Phys. Lett., 88:192508, (2006).
- [66]: S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi, and Y. Ando. Appl. Phys. Lett., 93:112506, (2008).
- [67]: S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, J. Phys. Soc. Jpn. 53 2718, (1984).
- [68]: R. Weht, W.E. Pickett, Phys. Rev. B 60 13006, (1999).
- [69]: C. Jiang, M. Venkatesan, J.M. D, Solid State Commun. 10 118, (2001).
- [70] : H. Itoh, T. Nakamichi, Y. Yamaguchi, N. Kazama, Trans. Jpn. Inst. Met. 24 265, (1983).
- [71] : G.D. Liu, X.F. Dai, H.Y. Liu, J.L. Chen, Y.X. Li, Gang Xiao, G.H. Wu, Phys. Rev. B 77, 014424 (2008).

- [72]: K. Endo, T. Kanomata, H. Nishihara, K.R.A. Ziebeck J. Alloys Compd. **510**, 1 (2012).
- [73]: I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, “Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. **(2002)**.
- [74]: Galanakis¹, I., Dederichs, P.H.: *Phys. Rev. B* 66, 134428 **(2002)**.
- [75]: K. Munira, J. Romero, and W. H. Butler, Achieving perpendicular anisotropy in half-metallic Heusler alloys for spin device applications, *J. Appl. Phys.* 115, 17B731 **(2014)**.
- [76]: J. Slater, “The Ferromagnetism of Nickel,” *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr. **(1936)**.
- [77]: L. Pauling, “The Nature of the Interatomic Forces in Metals,” *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec. **(1938)**.
- [78]: I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, “Electronic structure and Slater– Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar.**(2006)**.
- [79]: Thèse de Doctorat, “ETUDE THÉORIQUE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES, ÉLECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER ”, ZENASNI Hocine, Université de Tlemcen, **(2013)**.

Chapitre II
*Théorie de la Densité
Fonctionnelle*

I- Théorie de la Densité Fonctionnelle :

I.1- Résolution de l'équation de Schrödinger :

Un système physique peut comprendre de un jusqu'à plusieurs atomes ; à leurs tours ces atomes peuvent contenir un électron ou plus. Dans le cas le plus simple, celui d'un système qui ne compte qu'un seul électron tel que l'Hydrogène, la résolution de l'équation de Schrödinger est assez facile à résoudre. Cette équation s'écrit donc :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II.1})$$

Le potentiel entre le proton et l'électron est donné par le potentiel coulombien :

$$V(r) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \text{ où } r \text{ est la distance entre le proton et l'électron.}$$

I.2- Comment résoudre un système à plusieurs électrons ?

La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [1] :

$$H\Psi(\{r_i\},\{R_I\}) = E\Psi(\{r_i\},\{R_I\}) \quad (\text{II.2})$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particule $(\{r_i\},\{R_I\})$ où l'ensemble $\{r_i\}$ contient les variables décrivant la position des électrons, et $\{R_I\}$ celles décrivant la position des noyaux, H est l'hamiltonien du système.

Dans l'équation (I.1), E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre Ψ . Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(r, R) \quad (\text{II.3})$$

Où T_e et T_N sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, V_{ee} et V_{NN} sont les opérateurs d'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux, V_{Ne} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons :

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2, \quad T_N(R) = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I^A \nabla_I^2, \quad V_{ee}(r) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|},$$

$$V_{NN}(R) = \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|r_I - r_J|}, \quad V_{Ne}(r, R) = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}.$$

Où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck, m la masse d'un électron, M la masse du noyau et Z sa charge.

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permet d'obtenir toutes les informations sur le système qui sont compris dans sa fonction d'onde. La solution à cette équation devient compliquée pour un système à N-corps. Ainsi, plusieurs approximations ont été développées pour trouver une solution exacte ou qui s'approche le plus de l'expérience, l'une des premières est celle de Born-Oppenheimer.

I.3- Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation [2], constitue une première simplification à la résolution de l'équation de Schrödinger, étant donné que la masse des électrons est nettement inférieure à celle des noyaux, tandis que leur vitesse de déplacement est distinctement supérieure à celle des noyaux, ainsi cette approximation voit le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme

statiques. Par conséquent, les termes liés à l'énergie cinétique des noyaux et aux interactions noyaux-noyaux peuvent être négligés ($T_N, V_{NN} = 0$).

L'hamiltonien électronique peut s'écrire comme :

$$H_{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} . \quad (\text{II.4})$$

C'est-à-dire :

$$H = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{Ne}(r, R) \quad (\text{II.5})$$

Dans le système des unités atomiques, la masse de l'électron m , le module de sa charge $|e|$ et la constante réduite de Planck sont toutes posées égales à l'unité. Cela permet de simplifier l'écriture de l'hamiltonien électronique qui devient alors :

$$H_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} . \quad (\text{II.6})$$

Néanmoins, la résolution de l'équation de Schrödinger demeure très complexe dans la plupart des cas et requiert généralement d'autres types d'approximations basées sur les théories de champ moyen dans lesquelles les électrons sont considérés comme indépendants.

I.4- Le Principe variationnel :

On remarque que dans le cas des systèmes poly-électroniques, nous obtenons des hamiltoniens qui dépendent des operateurs mathématiques reposant sur des termes d'interactions électron-électron, ce qui rend difficile la résolution de l'équation de Schrödinger, ainsi il faut utiliser des techniques à principe variationnel à la place de ces outils mathématiques.

Ce principe a été appliqué dans la mécanique quantique initialement par Feynman et Hibbs [3] qui ont montré que pour des états stationnaires :

$$\delta \frac{\Psi^* H \Psi}{\Psi^* \Psi} = 0 \quad (\text{II.7})$$

C'est-à-dire que la valeur moyenne de l'énergie est un extremum pour le système physique réel. Ainsi pour obtenir la fonction d'onde du système à l'état fondamental (Ψ_{fond}), on cherche à trouver l'énergie correspondante (E_{fond}) qui obéit à ce principe variationnel, on a ainsi l'inégalité suivante :

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \geq E_0 \quad (\text{II.8})$$

I.5- Approximation de Hartree :

Hartree exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques [4]. L'équation de Schrödinger s'écrit alors dans ce cas :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{\text{eff}}(r_i) \right] \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i) \quad (\text{II.9})$$

Dans cette dernière équation, le premier terme représente l'énergie cinétique et $V_{\text{eff}}(r)$ est le potentiel effectif que subit l'électron. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (II.9) possède une solution. Par ailleurs, ce potentiel doit aussi tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_{e-N}(r_i) = - \sum_I \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \quad (\text{II.10})$$

et de l'action des autres électrons. De plus, dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge $\rho(r_j)$.

Aussi, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r_j)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H(r) = \sum_{i \neq j} \int |\phi_j(r_j)|^2 \frac{1}{|r_j - r_i|} d^3 r_j \quad (\text{II.11})$$

Ce potentiel est appelé potentiel de Hartree.

Enfin le potentiel effectif est exprimé comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_{e-N}(r) + V_H(r) \quad (\text{II.12})$$

L'équation (II.9) peut ainsi s'écrire :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i \neq j} \int |\phi_j(r_j)|^2 \frac{1}{|r_j - r_i|} d^3 r_j - \sum_I \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \right] \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i) \quad (\text{II.13})$$

L'énergie calculée dans l'approximation de Hartree est plus petite que celle du système réel d'une valeur appelée énergie d'échange. Cette dernière exprime le fait de permuter entre deux électrons de même spin, (l'antisymétrie de la fonction d'onde) [5], car les électrons sont des fermions et ils obéissent donc à la statistique de Fermi-Dirac [6-7].

I.6- Approximation de Hartree-Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N-corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{II.14})$$

dans laquelle ont été interverties les positions des électrons a et b, comme l'annonce le second postulat de la mécanique quantique.

Ainsi, l'approximation de Hartree ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli et donc du déterminant de Slater. De ce fait, une nouvelle approximation a vu le jour, celle de Hartree-Fock [8], très utilisée dans le cas des atomes et molécules. Pour cause en 1930, Slater et Fock ont introduit l'antisymétrisation de la fonction d'onde.

Dans cette méthode on cherche à déterminer la fonction d'onde de l'état fondamental sous forme d'un déterminant « **déterminant de Slater [9]** » construit sur des fonctions d'ondes individuelles, ces dernières sont en fait inconnues et la méthode consiste à les déterminer de manière à minimiser l'énergie totale. Par conséquent, la fonction d'onde électronique est dans ce cas introduite en tenant compte des propriétés d'antisymétrisation de la fonction d'onde multiélectronique et du principe d'exclusion de Pauli :

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{s}_1, \vec{r}_2\vec{s}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\vec{s}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{s}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{s}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{s}_{Ne}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{s}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{s}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{Ne}\vec{s}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{s}_1) & \Psi_{Ne}(\vec{r}_2\vec{s}_2) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}\vec{s}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Où $\vec{s}$ représente le spin de l'électron.

Cependant, la méthode Hartree-Fock ne permet pas de retrouver l'énergie exacte, car elle part du principe qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent, c'est-à-dire que l'électron baigne dans un champ moyen créé par les autres électrons. Cette représentation est certes éloignée de la réalité, mais elle permet déjà de servir de base à la résolution du problème à N-corps. Ainsi, l'énergie trouvée par cette approximation (E_{HF}) reste supérieur à

celle de l'état fondamental réelle (E_{GS} , GS : ground state). Cette différence d'énergie est appelée énergie de corrélation et est négative par définition :

$$E_C = E_{GS} - E_{HF} \leq 0 \quad (\text{II.16})$$

I.7- L'approximation de Thomas-Fermi :

Thomas [10] et Fermi [11] ont introduit une méthode approximative variationnelle. Cette méthode a pour but d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité $\rho(r)$. L'énergie de l'état fondamental ainsi que la densité sont obtenue par minimisation.

II- Fondement de la Théorie de la Densité Fonctionnelle :

Avant que la (DFT) ne soit établie, d'autres méthodes et approximations ont proposées l'emploi d'une forme approchée de la fonction d'onde poly-électronique, ce qui équivaut, dans le cas des systèmes à N particules, à résoudre une équation de Schrödinger faisant intervenir 3N variables spatiales (cas de l'approximation de Hartree-Fock). Le changement de variable proposé dans le cadre de la DFT permet une simplification majeure du problème. Grâce à cette nouvelle description, le système à résoudre ne dépend plus de 3N variables, mais uniquement des 3 variables spatiales.

La théorie de la densité fonctionnelle a été développée en 1964, suite à un théorème de Hohenberg et Kohn [12]. Ultérieurement, Kohn et Sham ont rendu possible les applications de la DFT [13]. Dans leurs formalisme, ils font intervenir une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction) dans la quelle est introduite une énergie dite d'échange-corrélation permettant d'apporter une correction à l'énergie totale qui peut s'exprimer à l'aide de la densité électronique, ce qui permet de l'utiliser à la place de la fonction d'onde dans le cas d'un système à plusieurs électrons.

La densité électronique est une fonction positive dépendante uniquement des 3 directions de l'espace, qui s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. Son expression permet ainsi de connaître les régions où les électrons se trouvent le plus souvent. Pour ses contributions décisives à la DFT, le physicien Walter Kohn a été honoré par le prix Nobel de chimie en 1998 [14].

La densité électronique, notée $\rho(r)$ s'écrit :

$$\rho(r) = n \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_n \quad (\text{II.17})$$

II.1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la DFT repose sur deux théorèmes essentiels, démontrés par Hohenberg et Kohn [12] :

Le Premier théorème de Hohenberg et Kohn établit que le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ est complètement déterminé par la densité $\rho(r)$ de l'état fondamental. En conséquence, l'hamiltonien du système, la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques qui en découlent sont également déterminés. En particulier, l'énergie électronique du système E est une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.18})$$

Le deuxième théorème transpose à la densité électronique le principe variationnel établi pour la fonction d'onde : il stipule que la fonctionnelle énergie est minimale pour la distribution spatiale de la densité électronique à l'état fondamental.

La fonctionnelle $E[\rho(r)]$ est généralement explicitée comme une somme des contributions de l'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ et des énergies d'interaction $V_{e-e}[\rho(r)]$ entre électrons d'une part, et des électrons avec le potentiel « externe » nucléaire $V_{ext}[\rho(r)]$ d'autre part :

$$E[\rho(r)] = \underbrace{T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)]}_{F_{HK}[\rho(r)]} + V_{ext}[\rho(r)] \quad (II.19)$$

Où la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho(r)]$ est universelle dans le sens où elle reste la même pour les atomes, les molécules et les solides et ne dépend que du système électronique.

II.2- Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [15] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif de N électrons, dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

Les équations de Kohn et Sham permettent d'obtenir la densité de charge et l'énergie de l'état fondamental, seulement si l'on connaît de manière exacte la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$. Ainsi, ils ont transféré tout ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} :

$$E_{xc} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{ind}) = \underbrace{T_{el}^{dep}}_{\text{Energie cinétique}} + \underbrace{V_{el-el}^{ncla}}_{\text{Potentielle non classique}} \quad (II.20)$$

Les équations de Kohn et Sham se présentent comme suit :

- La première équation donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(r) \longrightarrow V^{\text{eff}} [r] = V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{\text{xc}} \quad (\text{II.21})$$

- La deuxième équation utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les φ_i :

$$V^{\text{eff}} [\rho(r)] \longrightarrow \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{\text{eff}} [\rho(r)] \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.22})$$

- La dernière équation montre comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\varphi_i(r) \longrightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.23})$$

Le potentiel effectif (V^{eff}) tel qu'il est cité par le premier théorème comprend les termes suivants :

$$V^{\text{eff}} = V_{\text{H}} + V_{\text{xc}} + V_{\text{ext}} \quad (\text{II.24})$$

Où V_{H} est le potentiel de Hartree; $V_{\text{H}} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$ (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),

V_{ext} est le potentiel externe et V_{xc} qui est le potentiel d'échange et corrélation définit par :

$$V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \quad (\text{II.25})$$

Kohn et Sham ont établi que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques. Dans cette procédure auto-cohérente, on commence par une estimation initiale de la densité de charge $\rho_0(r)$, ce qui permet d'évaluer le potentiel effectif. La résolution des équations de Kohn et Sham de type :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{\text{eff}} \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II.26})$$

nous permettra d'obtenir les orbitales de Kohn et Sham sur la base desquelles une nouvelle densité de charge est calculée. Cette opération est répétée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

On propose sur la figure qui suit un schéma de la procédure auto-cohérente.

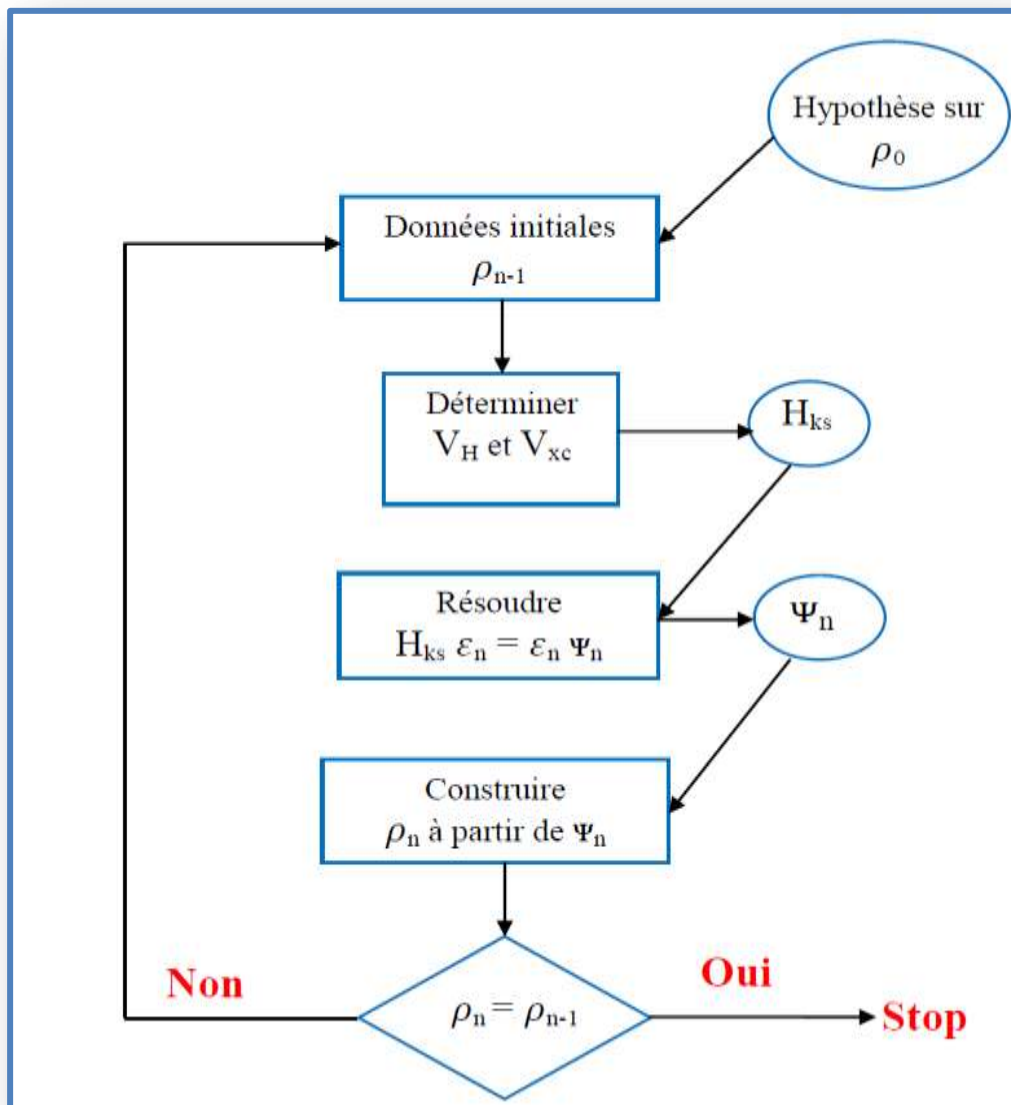


Figure II.1 : Résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham [15].

II.3- Systèmes à spins polarisés :

Nous avons considéré dans nos calculs la polarisation de spin. Ainsi, la densité électronique est décomposée en deux ; spin up et down et une nouvelle variable est définie : la densité d'aimantation $m(\vec{r})$. L'énergie totale du système devient alors une fonctionnelle de ces deux densités :

$$E[\rho, m] = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{II.27})$$

Ainsi, les termes d'énergie coulombienne demeurent des fonctionnelles de la densité totale. Par contre, l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation deviennent fonctionnelles des deux densités de spin.

$$[V_H(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}) + V_{xc,\sigma}(\vec{r}) + T_s(\vec{r})] \Psi_{\sigma j}(\vec{r}) = \varepsilon_{j\sigma} \Psi_{\sigma j}(\vec{r}) \quad (\text{II.28})$$

Où σ est l'indice de spin ($\pm \frac{1}{2}$) et est définit comme :

$$\sigma = \sum_N \Psi_{j\sigma}^*(\vec{r}) \Psi_{\sigma j}(\vec{r}) \quad (\text{II.29})$$

Dans ce cas le potentiel d'échange et corrélation est donné par :

$$V_{xc,\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})} \quad (\text{II.30})$$

Bien que la DFT s'est révélée une théorie efficace en proposant de minimiser l'énergie du système en faisant ainsi appel à la seule donnée qui est la densité, elle est néanmoins incapable d'estimer avec exactitude ce terme d'échange et corrélation qui reste inconnu. Ainsi il est indispensable d'utiliser d'autres approximations pour pouvoir déterminer ce terme d'échange et corrélation.

II.4- Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Dans l'approximation LDA [16], la contribution à l'énergie d'échange et corrélation de chaque volume infinitésimal appartenant à l'espace $d\mathbf{r}$ est la valeur qu'elle peut prendre si la totalité de l'espace était rempli de gaz d'électrons homogène avec la même densité que pour l'espace $d\mathbf{r}$. Ainsi, Kohn et Sham ont proposé un développement pour l'énergie E_{xc} sous la forme :

$$E_{xc} [\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} [\rho(r)] dr + \int [\rho(r)]^2 \varepsilon_{xc} [\rho(r)] dr + \dots \quad (\text{II.31})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc} [\rho(r)]$ est purement locale :

$$\varepsilon_{xc} [\rho(r)] = \varepsilon_{\text{homogène}} [\rho(r)] \quad (\text{II.32})$$

Pour les systèmes incluant le spin, on considère la LSDA (S pour spin), la fonctionnelle d'échange et corrélation s'écrit donc :

$$\varepsilon_{xc} [\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} [\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] dv \quad (\text{II.33})$$

II.5- Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Dans cette approximation, non seulement les fonctions d'échange-corrélation dépendent de la densité en chaque point de l'espace mais aussi de son gradient, afin de traiter les régions où la fluctuation est grande. L'énergie d'échange et corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{xc} [\rho(r)] = \int f [\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.34})$$

Il existe plusieurs versions de la GGA : Perdew et al. (1992) [17] et Perdew et al. (1996) [18], Perdew et Wang [19] et Perdew [20]. Meta-GGA introduite par Tao al en 2003 et GGA-WC introduite par Wu-Cohen en 2006.

II.6- Emploi du terme Hubbard :

Au sein de systèmes présentant des électrons f ou même d fortement localisés, l'interaction coulombienne de répulsion est telle que les approximations GGA ou LDA seules ne suffisent pas à traiter correctement les effets de corrélation, ce qui mène à une description plus au moins erronée des propriétés électroniques du système. Il convient dans ce cas d'ajouter un terme, dit terme d'Hubbard [21] énoncé par Mott-Hubbard, au potentiel effectif de l'atome considéré : on parle alors de LDA+U ou de GGA+U.

Dans le cas de l'approximation GGA+U telle employée dans nos calculs, le terme d'échange et de corrélation est donné comme suit :

$$E_{xc}^{GGA+U} = E_{xc}^{GGA} + E_{ee} - E_{dc} \quad (\text{II.35})$$

E_{dc} est appelé terme (double counting), car les contributions de l'énergie pour ces orbitales localisées déjà inclus dans l'approximation GGA (ou LDA) ne doivent pas être doublement compté.

II.7- Méthode du Pseudopotentiel :

La méthode des pseudopotentiels consiste à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques (électrons de cœur) inertes appelés pseudopotentiel. Ainsi, ce dernier tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur.

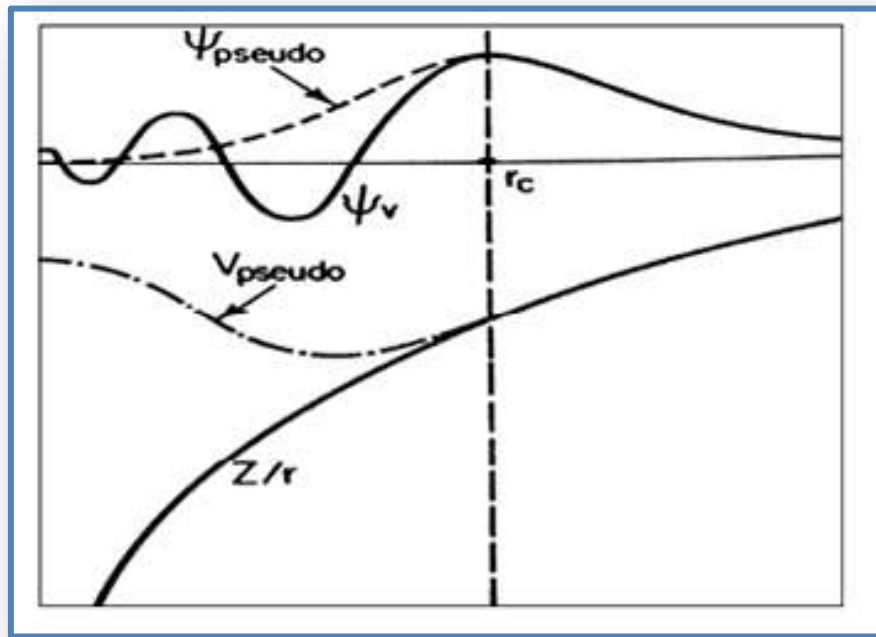


Figure II.2 : Représentation schématique de la pseudo-fonction d'onde et du pseudopotentiel.

Les fonctions d'onde relativement oscillantes dans la région du cœur et les coefficients utilisés dans cette méthode pour assurer l'orthogonalité de l'onde plane aux états du cœur peuvent être utilisées pour construire un potentiel orthogonal. Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du cœur. Et on obtient par effet d'annulation un potentiel faible ou "pseudo potentiel" (figure. II.2). Au-delà de la région du cœur, délimitée par r_c , les pseudo-fonctions d'onde doivent être identiques aux fonctions d'onde de valence. Cette méthode fut appliquée notamment pour le calcul des structures électroniques des solides et liquides, les interactions électron-phonon, les vibrations des réseaux, et bien d'autres.

III- Introduction à la Méthode LAPW :

III.1- Base des fonctions d'onde et forme du potentiel :

Une méthode est définie par sa base de façon générale. Les différentes méthodes utilisées en physique et en chimie pour la détermination des structures électroniques, s'intéressent principalement au type du potentiel utilisé, la densité électronique et surtout aux orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham qui sont données par :

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{i,\alpha} \Phi_{\alpha} \quad (\text{II.36})$$

Où Φ_{α} sont les fonctions de base et les $c_{i,\alpha}$ sont les coefficients de développement [22]. Etant donné que la DFT traite l'énergie totale des systèmes comme étant variationnelle, la solution self consistante des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $c_{i,\alpha}$, pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Cette dernière est réécrite en utilisant les valeurs propres ε_i .

Les trois méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont :

LMTO : méthodes des orbitales Muffin-Tin linéarisées (Linear Muffin-Tin Orbital),

FP-LAPW : méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet/total (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves),

PW/PP, pseudopotentiels (déjà cité dans la section précédente) qui utilisent des ondes planes comme fonctions de bases (Plane Waves/ Pseudopotential).

La figure (II.3) résume les différentes méthodes et bases utilisées pour étudier un système et déterminer ses différentes propriétés [23].

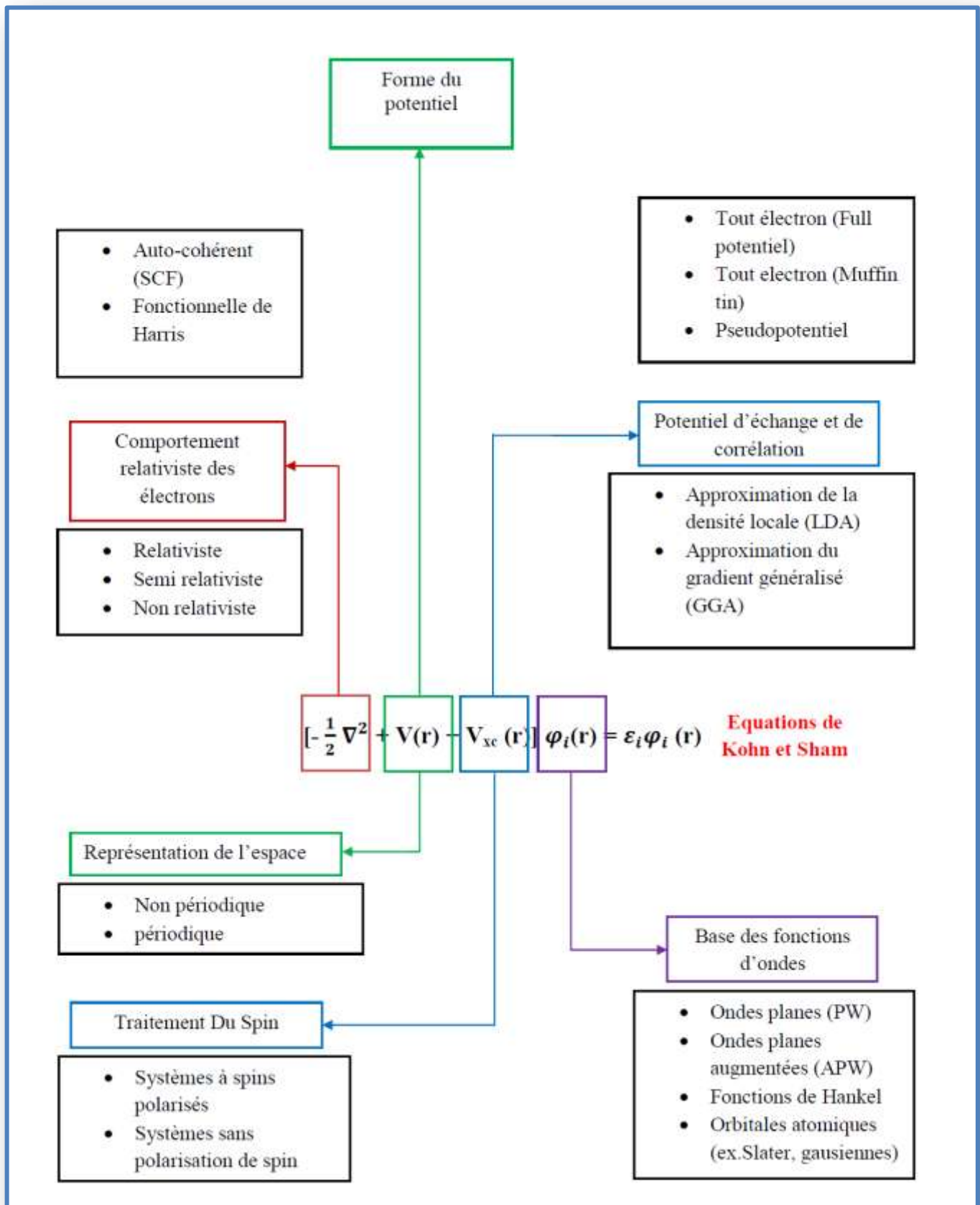


Figure II.3 : Les différents traitements des termes d'énergie cinétique, du potentiel et des fonctions d'ondes.

III.2- Théorème de Bloch :

Ce théorème autorise le traitement d'un très grand nombre de particules au sein d'un solide en réduisant le problème en une maille unitaire parfaite ; le cristal étudié est obtenu simplement en reproduisant cette maille de façon périodique, par translation suivant les trois directions de l'espace. En termes mathématiques, si l'on appelle $V(r)$ le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, une définition d'un réseau cristallin impose :

$$V(r+R) = V(r) \quad (\text{II.37})$$

Où R est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace. Ainsi, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers des points du réseau.

Il est donc facile de généraliser le théorème de Bloch dans l'espace tridimensionnelle.

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (\text{II.38})$$

Dans lesquelles le potentiel cristallin $V(r)$ a la périodicité du cristal, portant le nom de « **fonctions de Bloch** » et sont de la forme [24]:

$$\Psi_{n,k}(r) = e^{ikr} u_{n,k}(r) \quad (\text{II.39})$$

où la fonction $u_{n,k}(r)$ est périodique pour les translations du réseau direct :

$$u_{n,k}(r + R) = u_{n,k}(r) \quad (\text{II.40})$$

l'indice k représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande. De ce fait toute fonction continue normalisée peut être développée en une somme d'ondes planes pondérées formant une base. La fonction périodique $u_{n,k}(r)$ peut par conséquent être décomposée en onde planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_K C_K^n e^{i K r} \quad (\text{II.41})$$

où K et Ω représente respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation.

Le nombre de vecteurs de base ne peut pas être infini, on se limite généralement à tous les vecteurs K avec $K \leq K_{\max}$, qui revient à prendre une sphère de rayon $K_{\max}$ centrée à l'origine de l'espace réciproque.

L'énergie de l'électron libre correspondante à $K_{\max}$ est spécifiée, et est appelée l'énergie de coupure (cut-off) introduit dans les calculs:

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 K_{\max}^2}{2m_e} \quad (\text{II.42})$$

III.3- Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) :

Slater développa la méthode APW (Augmented Plane Wave) [25]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

La cellule primitive (figure II.4), est divisée en deux régions :

- Des sphères concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs de rayons muffin-tin R
- Une région interstitielle

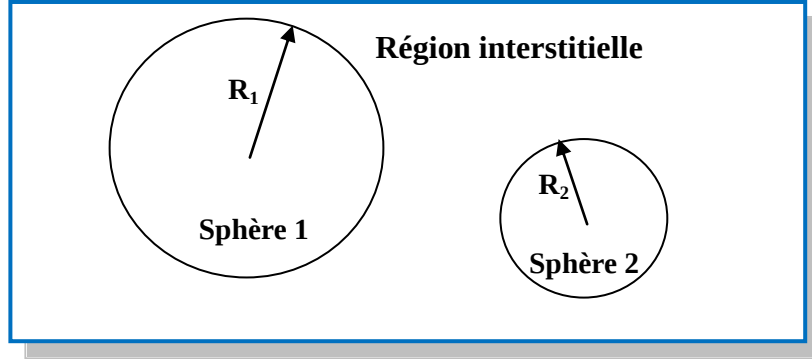


Figure II.4 : Division de la cellule unitaire en région muffin-tin et région interstitielle.

- La première région est constituée de sphères qui ne se chevauchent pas, elle possède une base comprenant des solutions radiales de l'équation de Schrödinger de la forme : $\frac{1}{\sqrt{v}} \sum_K C_K e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}$
- La région interstitielle par contre est décrite par des ondes planes : $\sum_{l,m} A_{lm} U_l^m$

Où v est le volume de la cellule

r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, A_{lm} et C_K sont des coefficients d'expansion, $\vec{k}$ est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), et $\vec{K}$ vecteur de l'espace réciproque.

et u_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie de linéarisation E_l : (V : composante sphérique du potentiel)

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (\text{II.43})$$

Les fonctions radiales définies par l'équation (II.43), sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Slater justifie le choix particulier des fonctions en notant que les ondes

planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Pour assurer la continuité des fonctions d'ondes (planes et radiales) à la surface de la sphère, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_K des ondes planes existantes dans les régions interstitielles pour éviter ainsi le problème de l'asymptote. Par conséquent, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW.

III.4- Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées :

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

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{II.44})$$

Les fonctions d'ondes s'écrivent comme suit :

$$\begin{cases} \sum_{l,m} [A_{lm} U_l^m + B_{lm} \dot{u}_l] Y_{lm} \text{ (région sphérique)} \\ \frac{1}{\sqrt{v}} \sum_K C_K e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \text{ (région interstitielle)} \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la

méthode APW. En général, si u_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{u}_l$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas.

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

L'avantage de la méthode LAPW dans sa version potentiel complet (Figure II.5) est qu'elle va au-delà de l'approximation Muffin-tin, le potentiel n'est pas essentiellement sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale.

Les fonctions (FP-LAPW) par contre, sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. C'est fondamentalement la méthode LAPW utilisée dans un potentiel total.

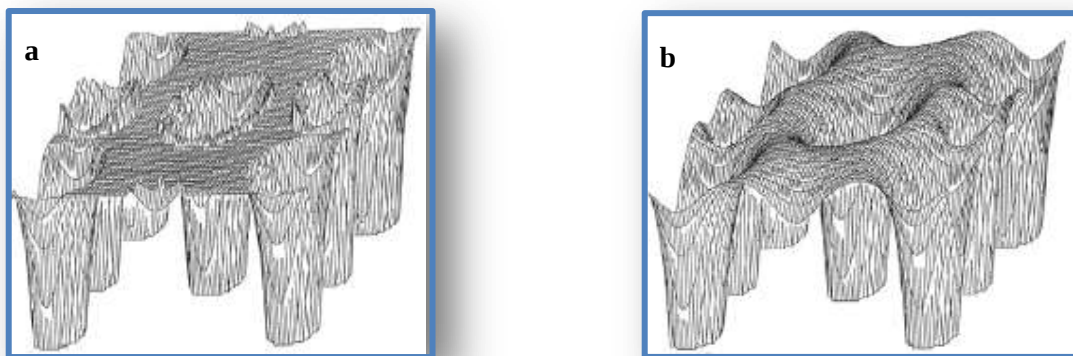


Figure II.5 : (a) potentiel Muffin-tin ;(b) potentiel total.

Ainsi la méthode FP-LAPW, se révèle une méthode appropriée pour le traitement des propriétés physique des matériaux étant donné qu'elle offre une description totale du potentiel et des fonctions d'onde ; mais aussi en raison de la base qui la compose qui est une base mixte, cette dernière a l'avantage d'unir des fonctions localisées autour des sites atomiques et des fonctions délocalisées entre les atomes.

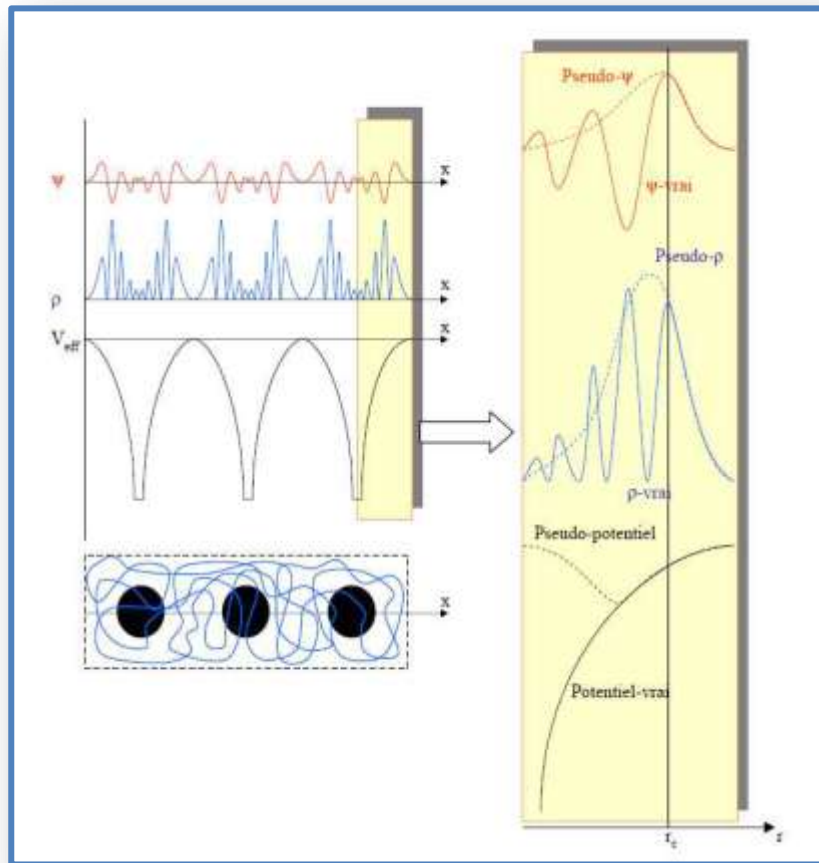


Figure II.6 : comparaison d'une pseudo-fonction d'onde, d'une pseudodensité électronique et d'un pseudopotential aux mêmes quantités issues d'un potentiel complet comme dans la méthode FP-LAPW.

III.5- Méthode APW +lo :

Cette méthode correspond à une base indépendante de l'énergie mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très

faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle a été développée par Sjöstedt, Nordström et Singh [26], en apportant ainsi une amélioration à la méthode LAPW+LO [27] qui correspond à l'utilisation d'une autre catégorie de base notées « LO »; cette alternative permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie par l (moment angulaire) et m (moment magnétique) donnés et également pour un atome α' donné :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_S = [A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_{LO})] Y_{lm} \\ \Phi_I = 0 \end{array} \right. \quad (\text{II.46})$$

(S pour sphérique, I pour interstitielle)

Au-delà du traitement des états semi-cœur, ces orbitales locales « LO » peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

Dans le cas de la méthode APW+lo par contre, nous avons des orbitales APW, plus des orbitales locales de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_S = [A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l)] Y_{lm} \\ \Phi_I = 0 \end{array} \right. \quad (\text{II.47})$$

Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de k et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles à la limite de la sphère et normalisées. Ainsi

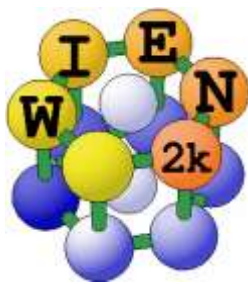
les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues à la limite de la sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_{MT} \cdot K_{max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base qui permet de diminuer le temps de calcul par rapport à la méthode LAPW+LO.

Nous avons ainsi opté pour la méthode FP-LAPW dans nos calculs via le code de simulation Wien2K (gouverné par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT)) très utilisé par la communauté des physiciens de nos jours, vu les diverses propriétés physiques que ce code nous permet d'exploiter pour une gamme de matériaux assez large et variée.

IV- Le code Wien2K :

Une première version du code WIEN à vu le jour en 1990 [28] par l'équipe du Professeur Peter Blaha de l'université de Vienne en Autriche. Ce code est basé sur les principes de la méthode FP-LAPW. Par la suite ce package a subi de nombreux modifications qui vont en parallèle avec le progrès connu par le



système d'exploitation Linux adapté pour ce genre de code. Par conséquent de nouvelles versions ont été introduites : WIEN93, WIEN95 et WIEN97. Désormais la version la plus récente disponible est le Wien2K [29] disponible pour le calcul des propriétés physiques des solides et cristaux; tels que : structurales, électronique, magnétiques et bien d'autres.

Les avantages de cette nouvelle version est la rapidité du calcul (en tenant compte de la taille des systèmes), l'universalité mais aussi les fonctionnalités que cette version offre à son utilisateur tel que l'interface « w2web ».

Ainsi, pour obtenir les propriétés souhaitées d'un système donné, il faut tout d'abord commencer son calcul par une initialisation qui comprend les étapes suivantes :

- **NN** : un programme qui permet de calculer les distances entre proches voisins ce qui mène à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **SGROUP** : calcul les points de symétrie ainsi que le group d'espace de la structure introduite.
- **SYMMETRY** : génère les opérations de symétrie du group spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **LSTART** : un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (i.e, comme des états de valence ou de cœur avec ou sans orbitales locales). Il est demandé à ce niveau de spécifier la fonctionnelle d'échange et de corrélation (e.g : LDA, LSDA ou GGA) ainsi que l'énergie de séparation entre les états de valence et les états de cœur.
- **KGEN** : génère une maille k dans la zone de Brillouin (ZB) en spécifiant le nombre de points k dans toute la zone de Brillouin.
- **DSTART** : génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et est répété jusqu'à ce que le critère de convergence (charge et énergie par exemple) soit atteint. Ce cycle est composé des programmes suivants :

- **LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité de départ issue de la superposition des densités électroniques de tous les atomes de la cellule unité (clmsum). Ce sous-programme calcul ainsi le potentiel externe (la somme des potentiels de coulomb et d'échange et corrélation) en considérant toute la densité électronique comme entrée dans le prochain sous program : LAPW1.
- **LAPW1** : calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres en résolvant les équations de Kohn et Sham.
- **LAPW2** : calcul les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** : calcul les états du cœur et leurs densités.
- **MIXER** : mélange les densités d'entrée et de sortie.

Une fois la convergence vérifiée, d'autres propriétés peuvent être calculées comme la structure de bande ou encore la densité de charge, ceci grâce à d'autres programmes insérés dans le code Wien2K.

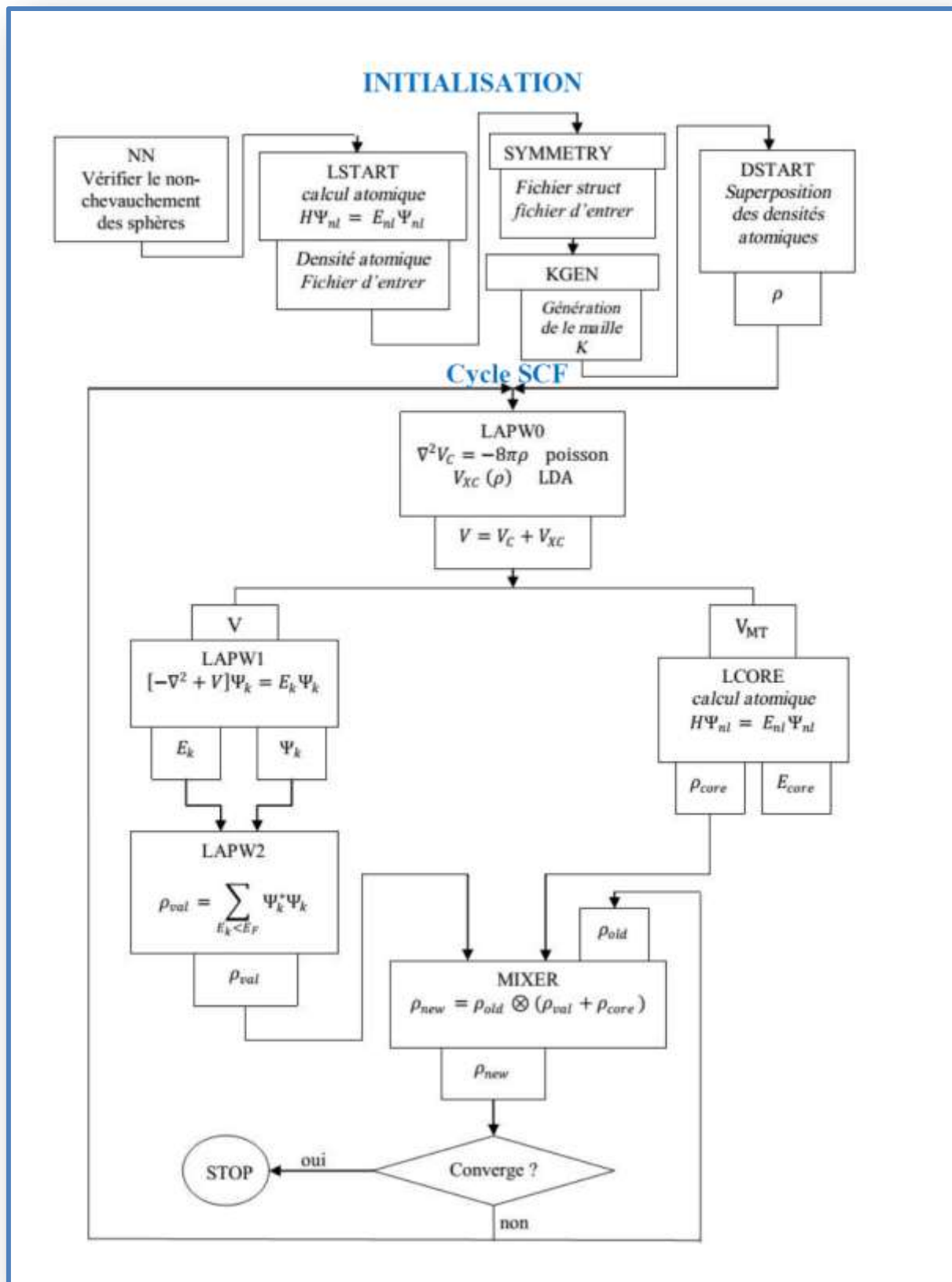


Figure II.7 : Structure des programmes du code Wien2K.

Références:

- [1]: E. Schrödinger, An Adulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys. Rev.* 28, 1049, **(1926)**.
- [2]: Born, M. and J.R. Oppenheimer, *On the Quantum Theory of Molecules*. *Annalen der Physik* (Leipzig), **84**: p. 457, **(1927)**.
- [3]: R. Feynman and Hibbs. *Quantum mechanics and path integral*. Ed. Mc Graw-Hill, **(1965)**.
- [4]: D. R. Hartree. *Combridge Philos. Soc*, 89 :24, **(1928)**.
- [5]: C.C. Tannoudji, B.Diu, F. ; Laloe, *Mécanique quantique II*, Hermann, **(1986)**.
- [6]: Fermi, Enrico, "Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico". *Rendiconti Lincei*, (On the Quantization of the Monoatomic Ideal Gas); **3**: 145–9, **(1926)**.
- [7]: Dirac, Paul A. M. , "On the Theory of Quantum Mechanics". *Proceedings of the Royal Society, Series A*. **112** (762): 661–77, **(1926)**.
- [8]: V. Fock. *Combridge Philos. Soc*, 89 :24, **(1928)**.
- [9]: J.C Slater, *Phys. Rev*, 34, 1293 **(1929)** ; 38, 38, **(1931)**.
- [10]: L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23, 542, **(1926)**.
- [11]: E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73, **(1928)**.
- [12]: P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 B864, **(1964)**.
- [13]: W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev*, 140 :B1133, **(1965)**.
- [14]: W. Kohn, *Rev. Mod. Phys*, **71**, 1253, **(1999)**.
- [15]: Cottenier, S., *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction.*, Institut voor Kern- en Stralingsfysica: Leuven, **(2002)**.
- [16]: J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385, **(1951)**.

- [17]: S. H. Vosko K. A. Jackson C. Fiolhais J. P. Perdew, J. A. Chevary. Phys. Rev, B 46 :6671, **(1992)**.
- [18]: S. Burke J. P. Perdew and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett, 77 :3865, **(1996)**.
- [19]: J. P. Perdew and Y. Wang. Phys. Rev, B 33 :8800, **(1986)**.
- [20]: J. P. Perdew. electronic Structure of Solids. Academie Verlag, Berlin,11, **(1991)**.
- [21]: Anisimov, V.I., J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*. Physical Review B, **44**(3): p. 943-954, **(1991)**.
- [22]: D.Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW method*, **(1994)**.
- [23]: E.Wimmer, computational materials design: a perspective for atomistic approaches, J. Computer-Aided Materials Design, Vol. 1, **(1993)**.
- [24]: « Physique des électrons dans les solides », Henri Alloul, Éditions de l'École Polytechnique, Septembre, **(2007)**.
- [25]: J.C. Slater. Phys. Rev, 51:846, **(1937)**.
- [26]: Nordström Sjöstedt and Singh. Solid State Commun, 114 :15, **(2000)**.
- [27]: D.Singh. Phys.Rev.B, 43 :6388, **(1991)**.
- [28]: P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey, *Comp. Phys. Comm.* **59** 339, **(1990)**.
- [29]: P. Blaha, K. Schwarz, J.Luitz, Wien2K, A Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, **(2001)**.

Chapitre III
Résultats & Discussion

I- Les intermétalliques Os_2Si_3 et Ru_2Si_3

Les siliciures Os_2Si_3 et Ru_2Si_3 appartiennent à la classe des matériaux appelée (chimney-ladder). Les phases Nowotny Chimney Ladder (NCL) [1] sont une série de structures intermétalliques de type T_tE_m formées par les éléments de métaux de transition T et les éléments E appartenant aux colonnes 3 et 4 du tableau périodique [2,3]. Ces deux siliciures cristallisent dans une structure orthorhombique de type $pbcn$ (figure III.1).

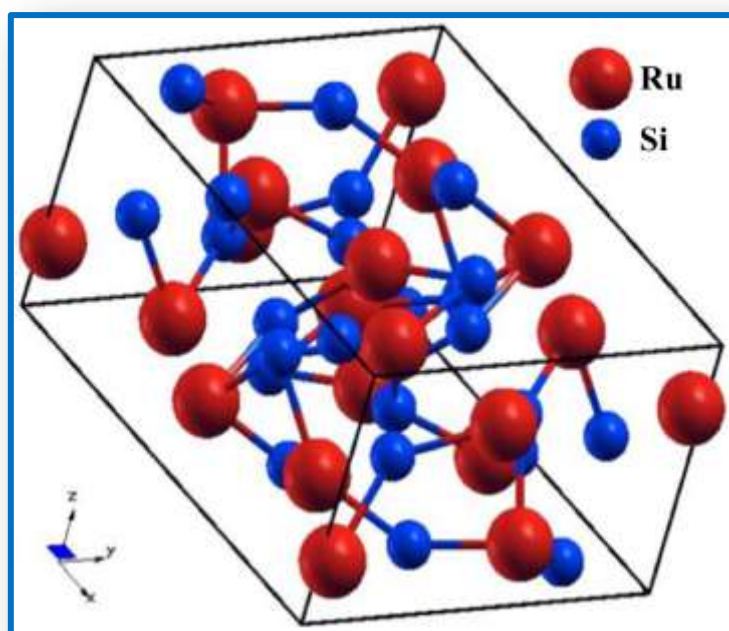


Figure III.1 : Arrangement périodique des atomes (Ru et Si) dans la maille orthorhombique de type $Pbcn$ du composé Ru_2Si_3 .

L'étude des propriétés de ces deux siliciures Os_2Si_3 et Ru_2Si_3 ont été effectués en utilisant la méthode FP-LAPW injectée dans le code Wien2K [4]. Nous avons ainsi examiné les propriétés structurales de ces deux composés en employant les deux approximations LDA (approximation de la densité locale) et GGA (approximation du gradient généralisé) de Perdew, Burke et Ernzerhof

[5], en revanche pour l'étude des propriétés électroniques nous avons rajouté la fonctionnelle de Becke et Johnson modifiée mBJ [6] en plus des deux approximations citées. Les résultats ont révélé que ces siliciures présentaient un caractère semi-conducteur à gap direct comme montré sur les figures III.2 et III.3.

Par ailleurs les propriétés optiques nous ont permis de calculer grand nombre de paramètres tels que les coefficients d'absorption et réflexion ou encore l'indice de réfraction. Nous sommes arrivés à la conclusion que les deux siliciures Os_2Si_3 et Ru_2Si_3 sont de bons candidats en optoélectronique surtout dans le domaine du rouge. Plus de détails sont illustrés dans le mémoire de Master intitulé « Etude Théorique Des Propriétés Physiques Des Composés Inter-Métalliques Ru_2Si_3 et Os_2Si_3 Par La Méthode FP-LAPW ». De plus, le composé Os_2Si_3 a fait l'objet d'une publication internationale acceptée en Février 2016 (mentionnée à la fin de ce manuscrit).

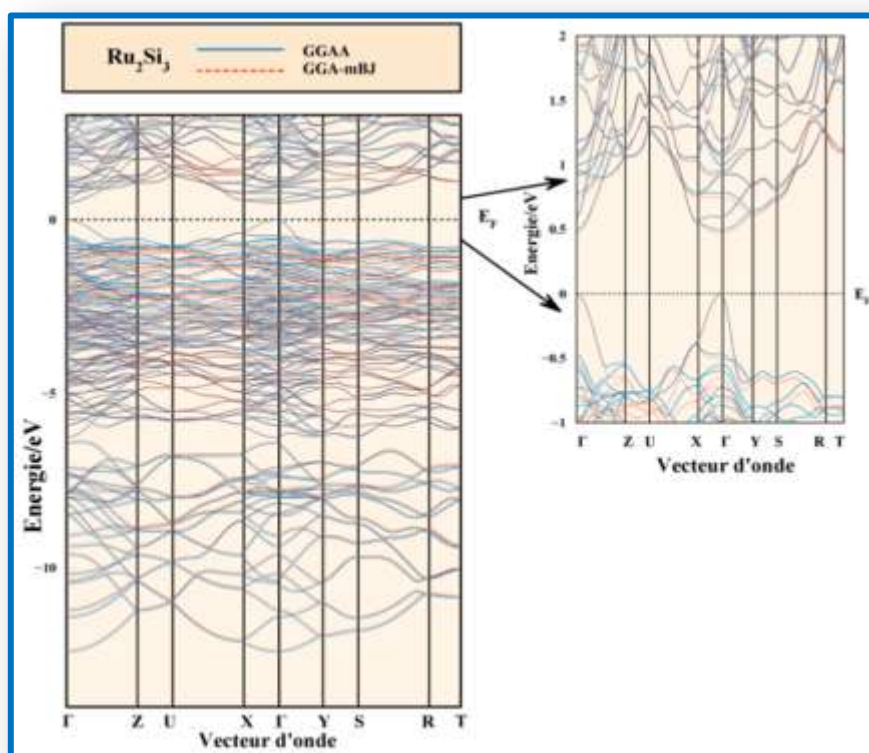


Figure III.2 : Structure de bande du Ru_2Si_3 (GGA et GGA-mBJ).

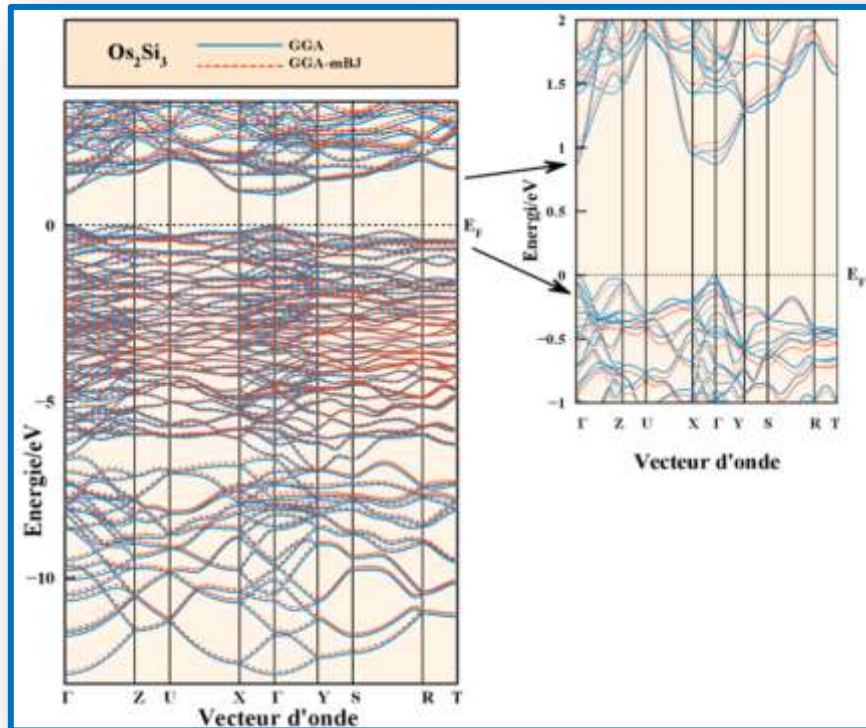


Figure III.3: Structure de bande du Os_2Si_3 (GGA et GGA-mBJ).

II- Présentation des matériaux

Dans cette thèse nous avons décidé de focaliser notre axe de recherche cette fois ci en exploitons les propriétés magnétiques d'une autre famille d'intermétalliques ; les Heusler, qui comporte des éléments tels que le Ruthénium et le Silicium contenus dans les siliciures déjà étudié et cités au début de ce chapitre.

La suite de ce chapitre est dédiée à la présentation d'une recherche théorique, des résultats trouvés ainsi que leur interprétations, réalisée sur deux composés Heusler le Mn_2RuSi et le Mn_3Si . Nous avons ainsi opté pour une méthode de premier principes ou *ab-initio* qui n'utilise que les constantes de

réseau comme paramètres d'entrées mais qui assure tout de même une précision dans le calcul des propriétés désirées d'un certain matériau.

Aussi, on a employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus les orbitales locales (FP-LAPW+lo) dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Comme cité dans le premier chapitre, les composés Heusler se distinguent par deux sous familles ; les Full-Heusler et les Half-Heusler (demi-Heusler).

Les Full-Heusler possèdent la nomenclature suivante : X_2YZ , X et Y sont tous deux généralement des éléments de transition, le Z par contre appartient aux colonnes III, IV ou V du tableau de Mendeleïev (voir figure III.4). Les Heusler cristallisent dans une maille cubique (deux réseaux cubiques à faces centrées imbriqués l'un dans l'autre). Les trois différents éléments chimiques s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques de Wyckoff différents. L'atome X se trouve sur les sites c , l'atome Y sur les sites b et l'atome Z sur les sites a de la structure $L2_1$ dans le cas des Full-Heusler.

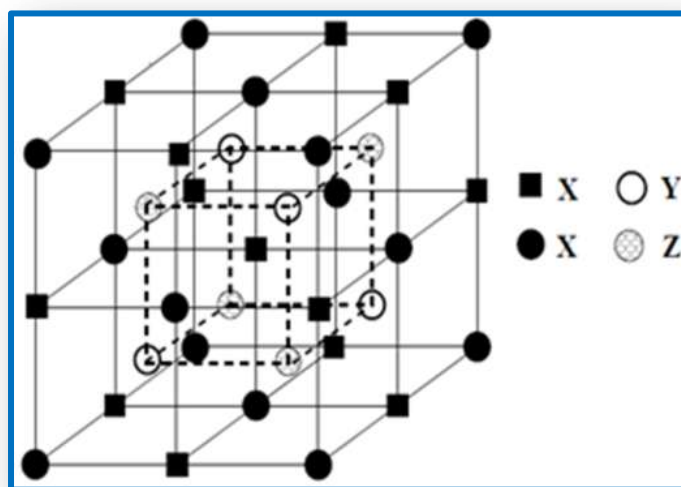


Figure III.4 Structure cristalllographique ordonnée Full-Heusler $L2_1$.

Les alliages Full-Heusler cristallisent dans deux types de structures (Fig. III.5). La structure prototype Cu_2MnAl avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ($N^\circ 225$) [7-10] où les atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et Z sont situés aux positions 4a ($0, 0, 0$) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) respectivement [11, 12] ; la deuxième structure Hg_2CuTi appelée structure inverse cristallise sous le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ ($N^\circ 216$) [12], dans ce cas, l'atome Y est plus électronégatif et contient un nombre de valence supérieur par rapport à l'atome X [13], les atomes Y et X se situent respectivement sur les positions 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4a ($0, 0, 0$) ; 4c ($1/4, 1/4, 1/4$), l'atome Z par contre se positionne sur le site 4d ($3/4, 3/4, 3/4$).

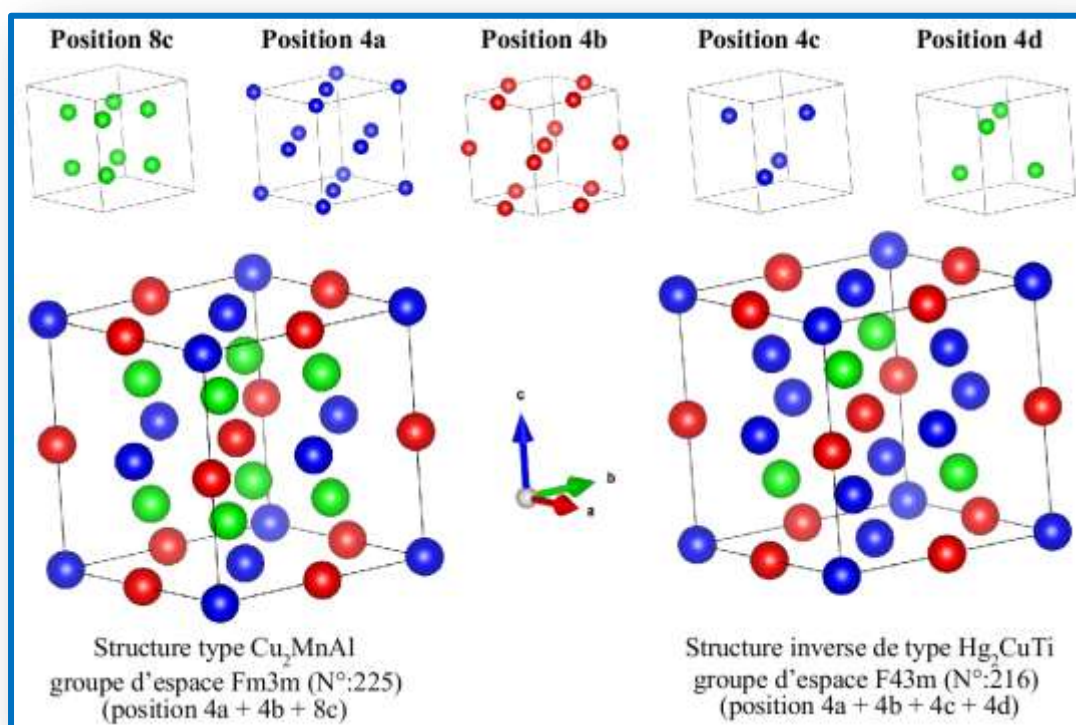


Figure III.5: Structure Full-Heusler

($L2_1$ de type Cu_2MnAl et inverse de type Hg_2CuTi)

On a choisi d'utiliser la structure type Hg_2CuTi pour les deux matériaux Heusler qui font l'objet de cette étude comme le montre la figure (III.6). Dans cette dernière, on distingue qu'il y'a deux types de Manganèse (Mn1 et Mn2) dans le cas du composé Mn_2RuSi et trois dans le Mn_3Si (Mn1, Mn2 et Mn3).

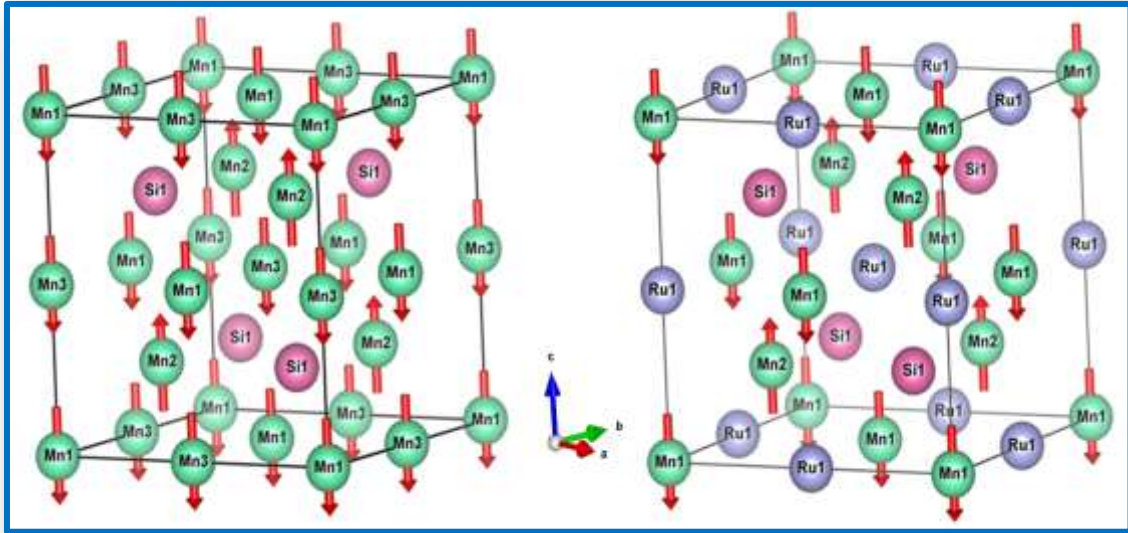


Figure III.6: Structure Heusler type Hg_2CuTi des composés Mn_2RuSi et Mn_3Si , les flèches en rouge représentent l'orientation des spins.

III- Détails de calcul :

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode FP-LAPW+lo insérée dans le code Wien2K [14]. Le potentiel d'échange et corrélation a été traité en employant l'approximation du gradient généralisé GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof [15]. Par ailleurs, les fonctions de base, les densités électroniques ainsi que les potentiels sont étendus en combinaison linéaire d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques (sphères muffin-tin) avec une énergie de coupure (cut-off), $l_{\max}=10$, la région interstitielle en revanche est estimée en série de Fourier. Autre paramètre de convergence, le produit $R_{\text{MT}}*K_{\max}$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin) utilisé afin d'obtenir la convergence

des valeurs propres, est égale à 7, où les fonctions d'ondes dans la région interstitielle y sont étendues en ondes planes. Également, dans nos calculs, l'énergie de séparation entre les états de cœur et ceux de la valence a été estimée à -6 Ry. Le tableau suivant illustre la configuration électronique des différents éléments chimiques des matériaux étudiés.

Élément chimique	Nombre atomique Z	Etats de cœur et semi-cœur	Etats de valence
Ru	44	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$	$5s^1 4d^7$
Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$4s^1 3d^6$
Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^2$

Tableau III.1: Configuration électronique des éléments chimiques constituant les Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si .

Le choix des rayons muffin-tin R_{MT} , est de telle sorte que les sphères muffin-tin se touchent mais qu'elles ne se chevauchent pas, ainsi les valeurs des R_{MT} pour chaque atome sont mentionnées dans le tableau III.2. L'intégration des points spéciaux k sur la zone de Brillouin a été effectuée suivant le schéma de Monkhorst et Pack [16]. Nous avons pris un nombre de points égal à 4000, qui par la suite s'est réduit à 120 dans la zone irréductible de Brillouin.

Composé	R_{MT}		
	Ru	Mn	Si
Mn_2RuSi	2.35	2.35	1.94
Mn_3Si	/	2.30	1.89

Tableau III.2: Valeurs des R_{MT} pour les composés Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si .

D'autre part, l'état ferrimagnétique choisi dans nos calculs dans le cas du Mn_2RuSi , se caractérise par un alignement des spins des atomes Mn1 vers le bas (dn) et ceux des atomes Mn2 vers le haut (up) tandis que le Ru et le Si n'ont pas été polarisés comme il est montré sur la figure III.6. Alors que, dans le cas du Mn_3Si , les spins des atomes Mn1 s'alignent vers le bas (dn), ceux des atomes Mn2 vers le haut (up) et finalement on a choisi un alignement des spins vers le bas (dn) pour les atomes Mn3, le Si quant à lui n'a pas été polarisé (figure III.6).

Déterminer toute propriété physique pour n'importe quel système indépendamment de sa taille, revient impérativement à étudier en premier son état fondamental c'est-à-dire chercher son énergie minimale; ainsi la première étape de tout calcul consiste à faire une optimisation structurale suivant un procédé itératif qui prend fin lorsque le calcul de l'énergie totale converge à moins de 1mRy; ainsi 22 itérations ont été suffisantes pour les deux Heusler.

Les constantes du réseau à l'équilibre thermodynamique sont calculées en ajustant l'énergie totale en fonction du volume via l'équation de Murnaghan [17] donnée par :

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

Le module de compressibilité B est déterminé par :

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

L'énergie totale est calculée selon la relation suivante :

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

Où V est le volume de la maille, V_0 le volume d'équilibre à l'état fondamental, B le module de compressibilité (Bulk modulus), et B' sa première dérivée par rapport au volume.

III.1- Propriétés structurales :

Dans un calcul de premier principes (*ab-initio*), l'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental, qui vers la suite vont nous permettre de connaître d'autres propriétés physiques importantes.

Dans un premier temps, on est amené à calculer l'énergie totale des deux systèmes en faisant varier le volume suivant sa compression et sa dilatation, dans le but de déterminer les paramètres du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité ainsi que sa première dérivée ; ceci en employant l'approximation du gradient généralisé GGA et GGA+U [18] (où U représente le paramètre Hubbard). Les courbes d'optimisation des deux composés Heusler sont montrées sur les figures III.7 et III.8. Comme exposé sur ces dernières, nous avons considéré les trois configurations magnétiques NM (non magnétique), FM (ferromagnétique) et FERRI (ferrimagnétique) dans les structures types Cu_2MnAl (groupe d'espace 225) et Hg_2CuTi (groupe d'espace 216). Par comparaison il est clair que le Mn_2RuSi est plus stable dans la structure type inverse Hg_2CuTi , de plus les deux configurations magnétiques FM et FERRI se révèlent très voisines de par leurs énergies tel qu'il est montré sur le tableau III.3. Par contre en ce qui concerne le Mn_3Si , on remarque qu'il est stable dans les deux structures types, toutefois on constate que cet élément est plus stable dans l'état ferri que ferromagnétique (tableau III.3).

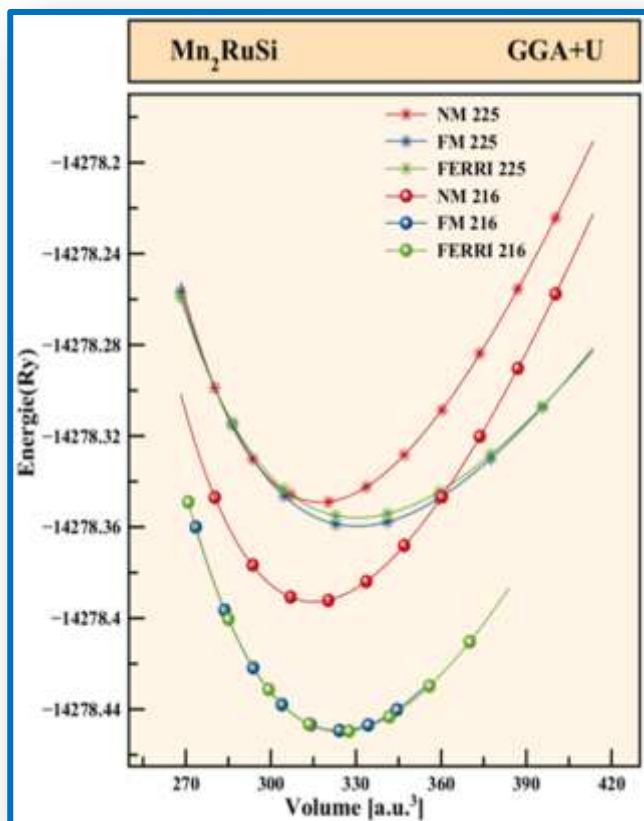


Figure III.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Full-Heusler Mn_2RuSi par l'approximation GGA+U.

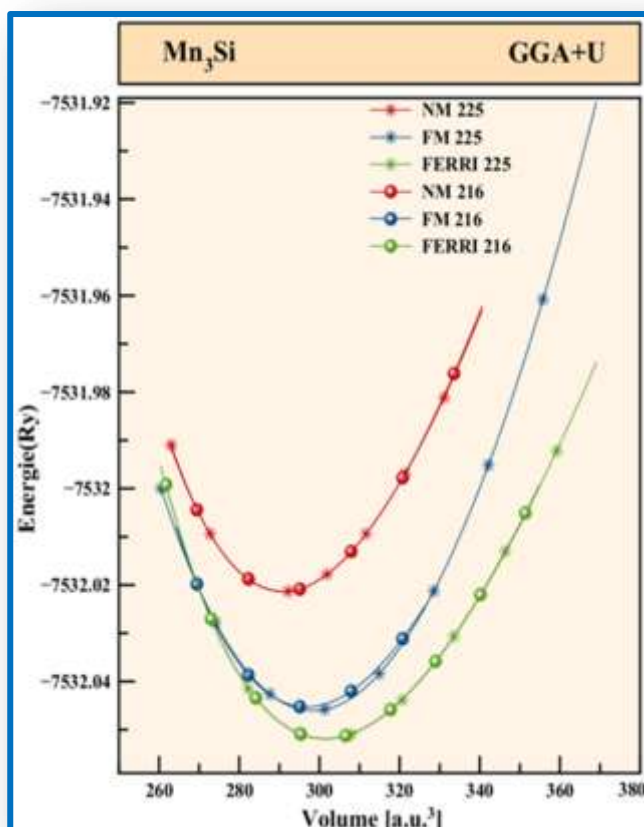


Figure III.8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Full-Heusler Mn_3Si par l'approximation GGA +U.

			a (Å)		E _{tot} (Ry)		E _f (Ry)	
	Structure type		F43m (216)	Fm3m (225)	F43m (216)	Fm3m (225)	F43m (216)	Fm3m (225)
Mn₂RuSi	NM	GGA	5.718	5.731	-14278.392	-14278.349	-2.42	-2.38
		GGA+U	5.769	5.807	-14278.449	-14278.343	-1.49	-1.39
	FM	GGA	5.769	5.806	-14278.449	-14278.359	-1.49	-1.40
		GGA+U	5.769	5.807	-14278.448	-14278.343	-1.70	-1.45
	FERRI	GGA	5.770	5.806	-14278.449	-14278.355	-1.70	-1.46
		GGA+U	5.770	5.806	-14278.449	-14278.355	-1.70	-1.46
Mn₃Si	NM	GGA	5.566	5.566	-7532.021	-7532.021	-2.39	-2.39
		GGA+U	5.604	5.604	-7532.045	-7532.045	-1.19	-1.19
	FM	GGA	5.603	5.613	-7532.045	-7532.046	-1.19	-1.19
		GGA+U	5.603	5.613	-7532.045	-7532.046	-1.19	-1.19
	FERRI	GGA	5.632	5.632	-7532.051	-7532.051	-1.26	-1.26
		GGA+U	5.643	5.632	-7532.053	-7532.051	-1.26	-1.26

Tableau III.3: Valeurs des énergies totales et des énergies de formation du Mn₂RuSi et Mn₃Si dans les trois configurations magnétiques NM, FM et FERRI en considérant les deux structures types Cu₂MnAl et Hg₂CuTi et en employant l'approximation GGA et GGA+U.

Nous rapportons également dans le tableau (III.3) les valeurs des énergies de formations E_f en Rydberg pour les deux matériaux Mn₂RuSi et Mn₃Si. Cette grandeur nous informe sur la possibilité de synthétiser un composé expérimentalement, elle est donnée par la relation suivante :

$$E_f^{X_2MnSi} = E_{total}^{X_2MnSi} - (2 * E_X^{bulk} + E_{Mn}^{bulk} + E_{Si}^{bulk}) \quad (III.4)$$

Où X représente les éléments de transition Ru et Mn.

Si cette valeur est négative nous pouvons ainsi conclure qu'un élément donné est bien réalisable expérimentalement. Ainsi nous avons trouvé des valeurs de l'énergie de formation négatives pour les deux Heusler tel qu'il est noté sur le tableau III.3. Nous constatons que les valeurs des énergies de formation de la structure type Hg₂CuTi sont plus stables que ceux de la structure type Cu₂MnAl en ce qui concerne le Mn₂RuSi, en revanche les énergies de formation du Mn₃Si sont identiques dans les deux structures.

Les valeurs des paramètres structurales calculés pour les deux composés sont rassemblées dans le tableau III.4, où nous constatons une légère augmentation de la valeur du paramètre de maille lorsque nous utilisons la

GGA+U au lieu de la GGA dans le cas des deux composés. Par ailleurs dans le cas du Mn_2RuSi , la valeur trouvée du paramètre de réseau en employant la GGA+U est sous estimée par rapport à l'expérience de 0.96% seulement; cependant elle est surestimée de 0.47% par rapport à la valeur théorique trouvée dans la référence [20] et sous estimée d'un pourcentage de 1.73% par rapport au résultat trouvé dans la référence [21] où les auteurs ont utilisé le code Wien2K et de 0.53% par rapport à la valeur trouvée dans la même référence via le code KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) [22, 23]. Nous pouvons ainsi relever un très bon accord entre nos résultats et ceux de la littérature ainsi que et de l'expérience.

D'un autre coté, pour le Mn_3Si nous observons que la valeur du paramètre de maille calculée est légèrement sous estimée de 1.38% par rapport à l'expérience, on note également un très bon accord avec les valeurs théoriques indiquées par les références [25] et [26].

		a (Å)	B (GPa)	B'
Mn₂RuSi	Nos cals.			
	GGA	5.769	227.81	5.48
	GGA+U	5.770	229.59	5.21
	Exp.			
	[19]	5.826		
	Autres cals.			
Mn₃Si	[20]	5.743	262.63	5.01
	[21]	5.801		
	[21]	5.870		
	Nos cals.			
	GGA	5.632	220.52	4.88
	GGA+U	5.643	222.38	4.87
Mn₃Si	Exp.			
	[24]	5.722		
	Autres calcs.			
	[25]	5.65		
	[26]	5.63		

Tableau III.4: Paramètres structurales calculés à l'équilibre « constante de réseau a , module de compressibilité B et sa première dérivée B' » des Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si en employant l'approximation GGA et GGA+U.

Autre technique pour vérifier la stabilité d'un matériau donné expérimentalement, la diffraction par rayons X; elle est considérée maintenant comme une des plus puissantes et plus souples techniques analytiques pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons. Grâce aux technologies modernes, elle peut permettre d'identifier rapidement les phases cristallisées présentes dans l'échantillon étudié par comparaison avec les diagrammes de référence de très nombreux composés (aujourd'hui plus de 100 000 diagrammes de poudre sont recensés dans les diverses banques de données) [27].

Ainsi dans cette étude, et pour approfondir les calculs sur les propriétés structurales nous avons choisi de bombarder les deux échantillons étudiés théoriquement en utilisons les rayons X de type (Cu : $\text{K}\alpha_1$) de longueur d'onde $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) dont le principe de fonctionnement est illustré sur la figure ci-dessous :

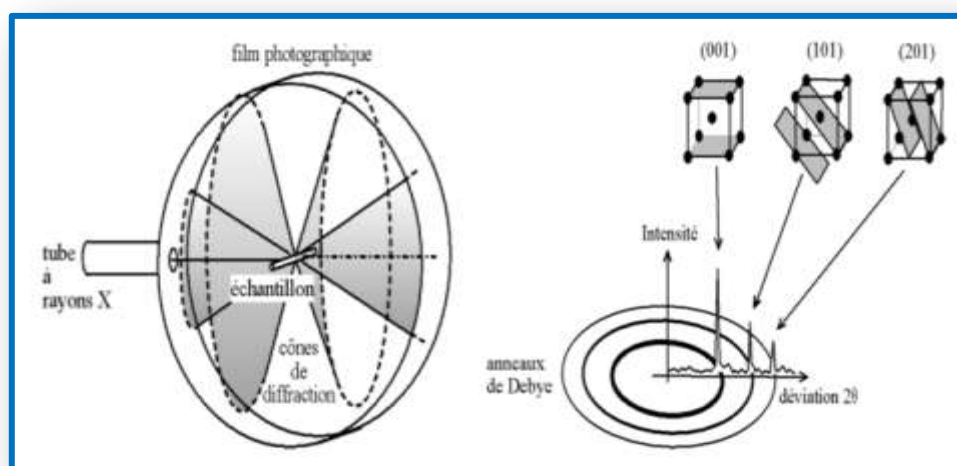


Figure III.9: Principe de visualisation des cônes de diffraction, où chaque raie sur le film correspond à un plan atomique donné.

Par conséquent nous rapportons dans les figures III.10 et III.11, la dépendance de l'intensité I par rapport à l'angle de diffraction 2θ des deux matériaux Heusler dans leurs état ferrimagnétique. L'intensité du signal

lumineux diffracté est importante à analyser. En effet, elle dépend de la nature des atomes et de leurs positions suivant le facteur de structure :

$$F_{cal,hkl} = \sum_{atome\ j} f_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right) e^{-B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (III.5)$$

avec x_j , y_j , z_j , les coordonnées de l'atome j dans la maille, $f_j(\sin\theta/\lambda)$, le facteur de forme de l'atome j , qui varie en fonction de l'angle de Bragg θ ; il est égal au numéro atomique Z de l'atome lorsque le faisceau de rayons X n'est pas dévié ($\theta = 0$), car l'ensemble du cortège électronique de l'atome participe à la diffraction. L'intensité I mesurée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure et permet de déterminer la nature atomique des éléments chimiques et leur position dans la maille ; il est donc possible de caractériser entièrement le motif cristallin.

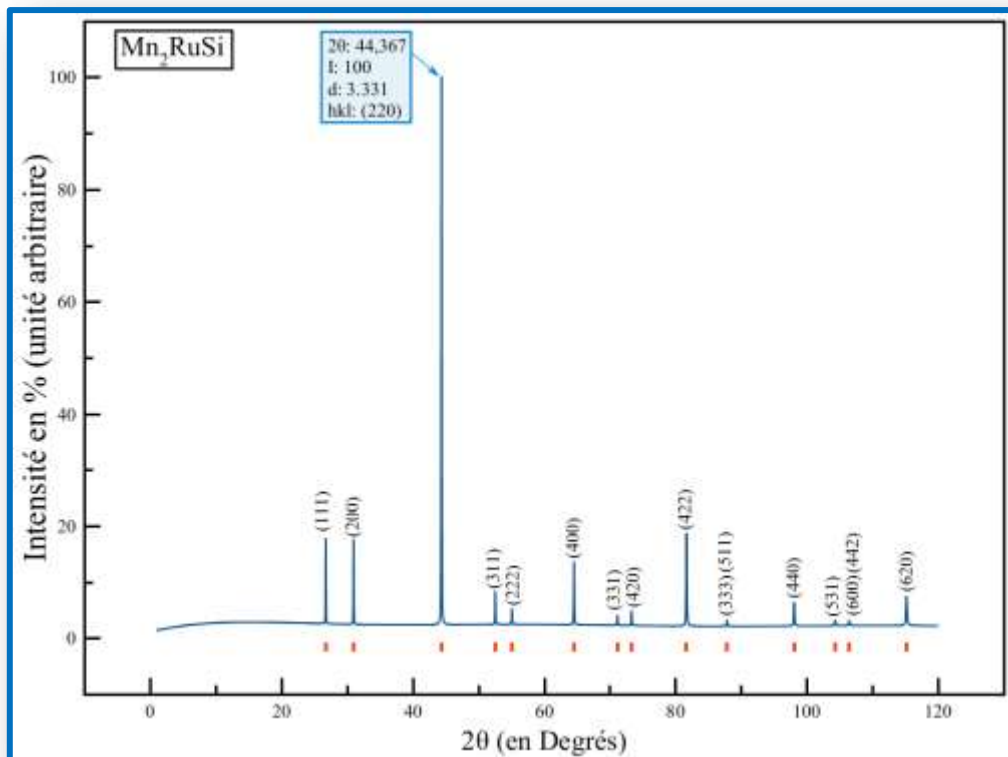


Figure III.10 : Dépendance de l'intensité I en fonction de l'angle de diffraction 2θ pour le Mn_2RuSi , les bâtonnets verticaux en rouge représentent les positions de Bragg.

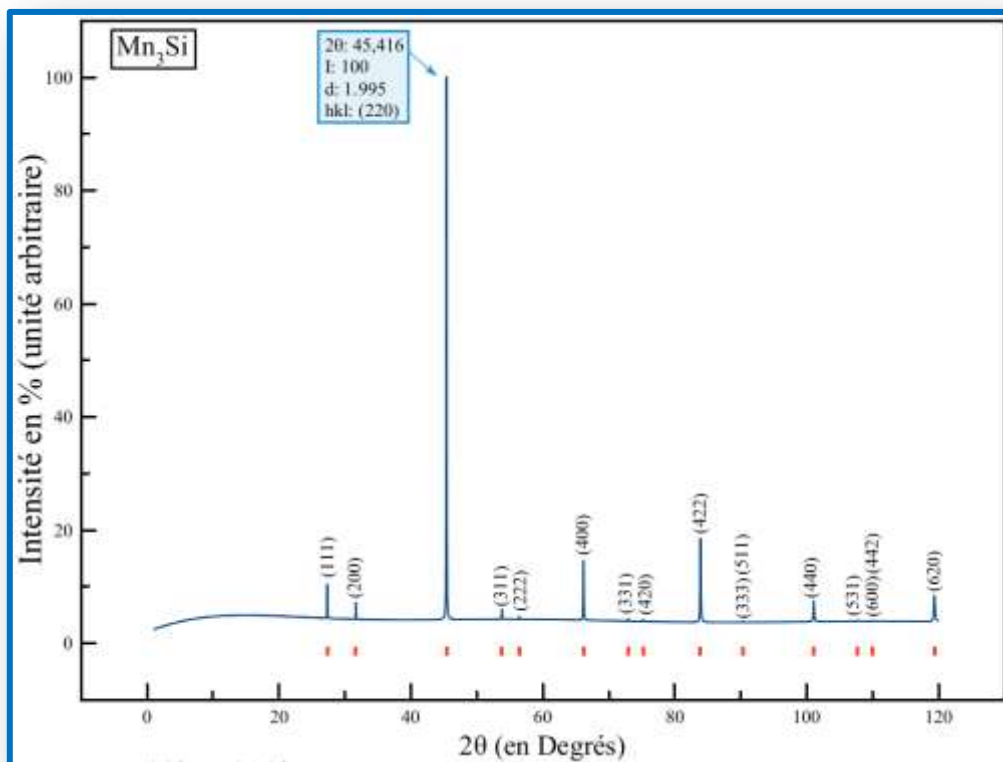


Figure III.11 : Dépendance de l'intensité I en fonction de l'angle de diffraction 2θ pour le Mn_3Si , les bâtonnets verticaux en rouge représentent les positions de Bragg.

En remarque que, pour les deux figures, la structure inverse Hg_2CuTi est caractérisée par des réflexions intense du plan réticulaire (220).

D'après l'histogramme de la figure III.12, nos résultats de la dépendance des positions et des intensités des pics observés en fonction de l'angle de diffraction 2θ pour le Mn_2RuSi dans l'état ferrimagnétique concordent parfaitement avec ceux de A. Jain et al [28]. On constate que le pic le plus élevé correspond à une intensité de diffraction de 100% sur le plan (220) avec un angle 2θ égale à $44,36^\circ$ ($44,20^\circ$ pour A. Jain et al).

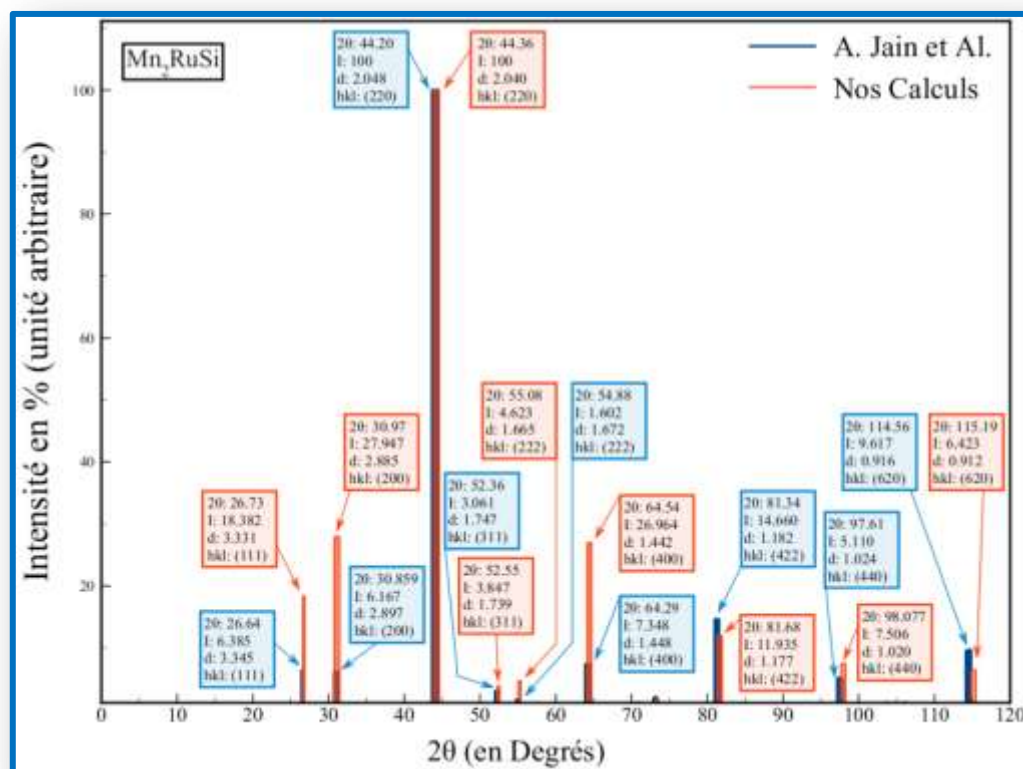


Figure III.12 : Comparaison entre nos résultats de l'intensité I en fonction de 2θ et ceux de A. Jain et al pour le Mn_2RuSi .

On distingue aussi, à partir de l'histogramme de la figure III.13, un excellent accord entre nos valeurs trouvées de la dépendance des positions et des intensités des pics observés en fonction de l'angle de diffraction 2θ pour le Mn_3Si dans l'état ferrimagnétique et ceux de A. Jain et al. On analyse là, également que le pic le plus élevé correspond à une intensité de diffraction à 100% sur le plan (220) pour un angle de diffraction 2θ égale à $45,41^\circ$ ($45,34^\circ$ pour A. Jain et al). Les tableaux III.5 et III.6 donnent plus de détails sur les différents pics observés et leurs facteurs de structures respectifs suivant le plan de diffraction (h k l) considéré, ceux de A. Jain et al sont reportés sur le tableau III.7.

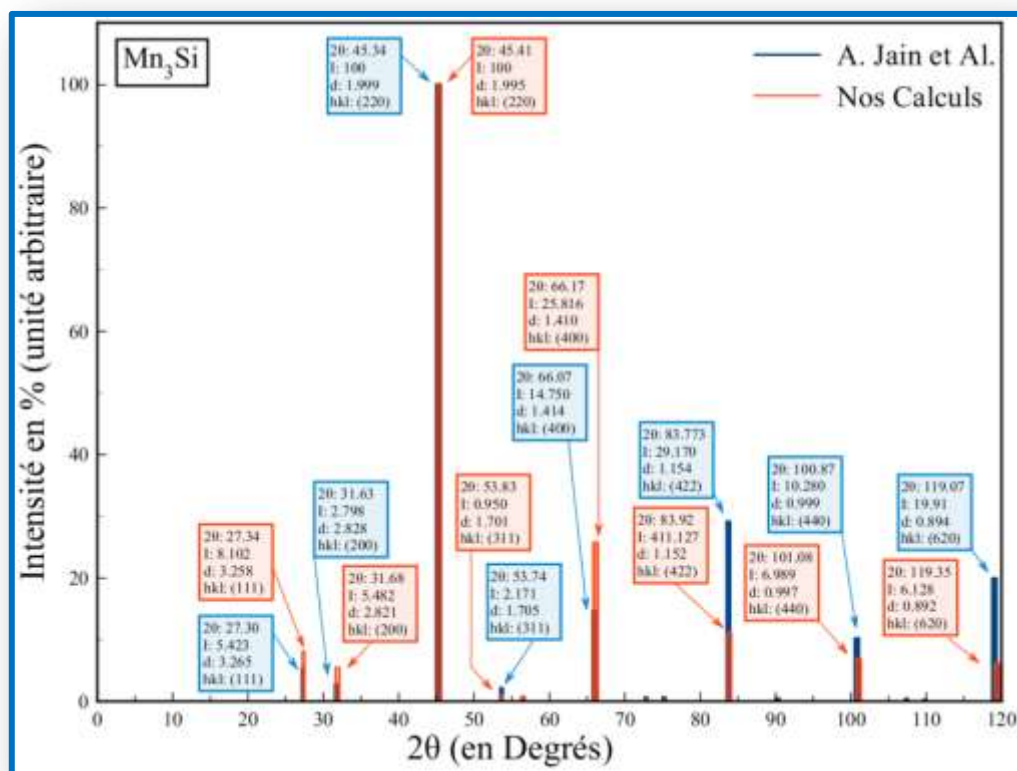


Figure III.13 : Comparaison entre nos résultats de l'intensité I en fonction de 2θ et ceux de A. Jain et al pour le Mn_3Si .

h	k	l	F(real)	F(imag)	F	d (Å)	2θ	Intensité
1	1	1	-59,979204	-37,567219	70,7729	3,331484	26,73749	18,38299
2	0	0	101,429933	11,43542	102,073	2,88515	30,97006	27,94778
2	2	0	284,723764	34,647485	286,824	2,040109	44,36724	100
3	1	1	-63,899733	23,807321	68,1906	1,739811	52,55859	3,84781
2	2	2	78,115765	10,768756	78,8545	1,665742	55,08861	4,62326
4	0	0	224,957334	32,627599	227,311	1,442575	64,54861	26,96444
3	3	1	-38,514184	-20,099053	43,4432	1,323798	71,1663	0,80369
4	2	0	64,069769	10,140957	64,8674	1,290278	73,31071	1,69168
4	2	2	186,217266	30,725469	188,735	1,177858	81,68485	11,93578
3	3	3	-49,977877	12,389463	51,4906	1,110495	87,83972	0,81353
5	1	1	-33,875518	-15,530564	37,2659	1,110495	87,83972	0,42613
4	4	0	158,354202	28,93423	160,976	1,020055	98,07733	7,50654
5	3	1	-45,598836	9,66716	46,6123	0,975359	104,32562	0,63998
6	0	0	48,45488	8,993024	49,2823	0,961717	106,44371	0,7253
4	4	2	48,45488	8,993024	49,2823	0,961717	106,44371	0,7253
6	2	0	137,180225	27,247416	139,86	0,912365	115,19099	6,42308

Tableau III.5 : Valeurs calculées des indice de Miller (hkl), distances inter réticulaire d (Å), valeurs absolues du facteur de structure F ainsi que ses parties réelles et imaginaires, angles de diffraction 2θ en degrés et l'intensité I du Mn_2RuSi .

h	k	l	F(real)	F(imag)	F	d (Å)	2θ	Intensité
1	1	1	9,631099	-35,502483	36,7857	3,25845	27,34829	8,10205
2	0	0	34,100128	9,555804	35,4137	2,8219	31,68225	5,48211
2	2	0	222,716578	32,746828	225,111	1,995385	45,41652	100
3	1	1	-9,044962	25,034949	26,6188	1,70167	53,83036	0,95025
2	2	2	23,939817	8,974249	25,5666	1,629225	56,43233	0,78746
4	0	0	171,906974	30,753895	174,636	1,41095	66,17808	25,81652
3	3	1	8,494496	-17,84201	19,7609	1,294777	73,01474	0,27075
4	2	0	17,166264	8,428087	19,1236	1,261992	75,23417	0,23985
4	2	2	138,904448	28,882249	141,875	1,152036	83,92426	11,1271
3	3	3	-7,977531	13,44249	15,6314	1,08615	90,33957	0,12524
5	1	1	7,977531	-13,44249	15,6314	1,08615	90,33957	0,12524
4	4	0	115,387811	27,124509	118,533	0,997692	101,08174	6,98912
5	3	1	-7,492028	10,722564	13,0807	0,953976	107,69674	0,08832
6	0	0	10,46285	7,433456	12,8346	0,940633	109,95216	0,08684
4	4	2	10,46285	7,433456	12,8346	0,940633	109,95216	0,08684
6	2	0	97,867072	25,473744	101,128	0,892363	119,35778	6,12835

Tableau III.6 : Valeurs calculées des indice de Miller (hkl), distances inter réticulaire d (Å), valeurs absolues du facteur de structure F ainsi que ses parties réelles et imaginaires, angles de diffraction 2θ en degrés et l'intensité I du Mn₃Si.

Indices de Miller			Mn ₃ Si			Mn ₂ RuSi		
h	k	l	d (Å)	2θ	Intensité	d (Å)	2θ	Intensité
1	1	1	3,26587997	27,3073757	5,42371085	3,34581025	26,6428402	6,385171
2	0	0	2,82833502	31,6345389	2,79899672	2,89755667	30,8597342	6,16751248
2	2	0	1,99993487	45,34616	100	2,04888197	44,2048829	100
3	1	1	1,70555019	53,7450011	2,17144825	1,74729242	52,3620079	3,031115
2	2	2	1,63293999	56,3421163	0,61011062	1,67290512	54,880982	1,60259065
4	0	0	1,41416751	66,0685324	14,7500843	1,44877834	64,2972469	7,34810661
3	3	1	1,29772911	72,8903183	0,70355038	1,32949018	70,8815858	1,21904661
4	2	0	1,26486987	75,1046385	0,63203855	1,29582674	73,0146021	1,97382123
4	2	2	1,15466294	83,7731359	29,1705783	1,18292256	81,3409918	14,6601971
3	3	3	1,08862666	90,1705324	0,47849649	1,11527008	87,4567926	0,96138612
4	4	0	0,99996744	100,877669	10,2802177	1,02444099	97,619587	5,11046187
5	3	1	0,95615175	107,466885	0,54636136	0,97955294	103,814313	1,21179253
6	0	0	0,94277834	109,71257	0,33880518	0,96585222	105,912536	1,26613083
6	2	0	0,89439807	119,070857	19,9162165	0,91628787	114,566181	9,61779373

Tableau III.7 : Valeurs des indices de Miller (hkl), distances inter réticulaire d (Å), angles de diffraction 2θ et l'intensités I du Mn₂RuSi et Mn₃Si suivant A. Jain et al.

Le facteur de diffusion atomique, d'un atome donné, varie fortement en module et en phase, dans la région d'un seuil d'absorption de cet atome : c'est le

phénomène de diffusion anormale. Le facteur de diffusion atomique f du diffuseur anormal est alors représenté par un nombre complexe qui dépend de la longueur d'onde du rayonnement incident. On l'écrit sous la forme :

$$f = f^{\circ} + f'(\lambda) + i f''(\lambda) \quad (\text{avec } f^{\circ}, f'(\lambda) \text{ et } f''(\lambda) \text{ réels}) \quad (\text{III.6})$$

Lorsqu'il y a absorption, le rayonnement incident est absorbé par les électrons des couches inférieures qui sont excités vers des états d'énergie plus élevée. Il en résulte un changement de phase entre le rayonnement incident et le rayonnement diffracté. La composante imaginaire du facteur de diffusion, f'' , est reliée au coefficient linéaire d'absorption μ_m , qui peut s'écrire :

$$f''(\lambda) = \frac{1}{2r_0\lambda} \frac{M}{N_A} \frac{\mu_m}{\rho} \quad (\text{III.7})$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, r_0 le rayon classique de l'électron, λ la longueur d'onde du rayonnement, μ_m/ρ le coefficient d'atténuation massique et M la masse atomique de l'élément considéré. D'un autre côté f' est déterminé à partir de la relation de dispersion de Kramers-Kronig :

$$f'(\lambda) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{E' f''(E') dE'}{E^2 - E'^2} \quad (\text{III.8})$$

Les termes $f'(\lambda)$ et $f''(\lambda)$ de diffusion anormale (nommé aussi anormale ou résonnant) deviennent importants lorsque la longueur d'onde incidente est très proche de celle des seuils d'absorption des couches K, L, M.....de l'atome.

les facteurs de diffusion anormales f' et f'' en fonction de la longueur d'onde λ , pour les atomes Mn, Ru et Si constituant nos deux composés, sont représentés sur les figures qui suivent, où sont indiqués les longueurs d'ondes λ des seuils correspondant au « déclenchement » d'un nouveau processus d'absorption, lorsque l'énergie du photon incident devient suffisante pour ioniser une nouvelle couche des états électroniques de l'atome. Dans ces figures, on rapporte aussi le coefficient d'absorption massique, ce dernier indique la probabilité qu'un photon d'être absorbé dans une épaisseur (dx) de matière.

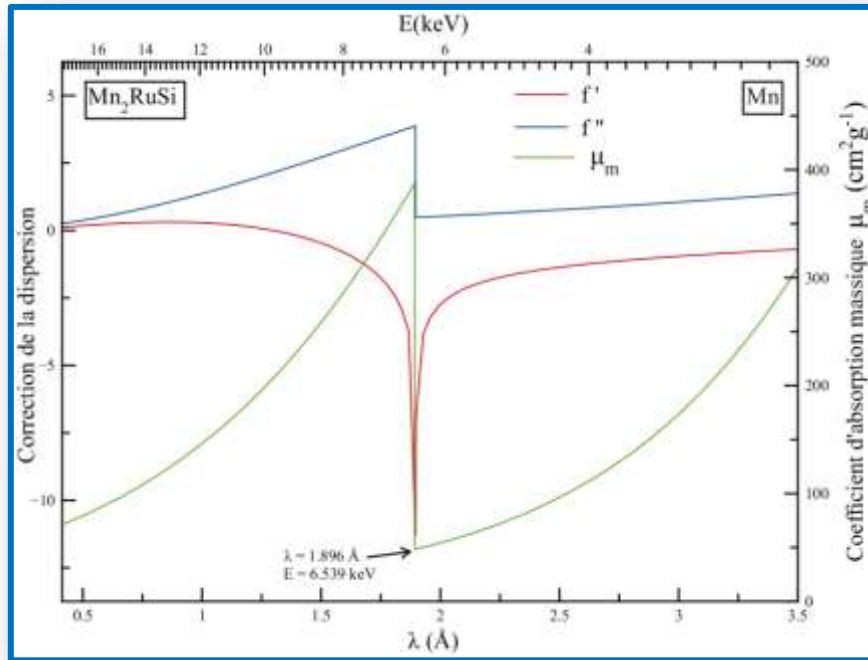


Figure III.14 : Dépendance de la dispersion f' , f'' et du coefficient d'absorption massique μ_m en fonction de la longueur d'onde λ et de l'énergie E pour le Mn dans le Mn_2RuSi .

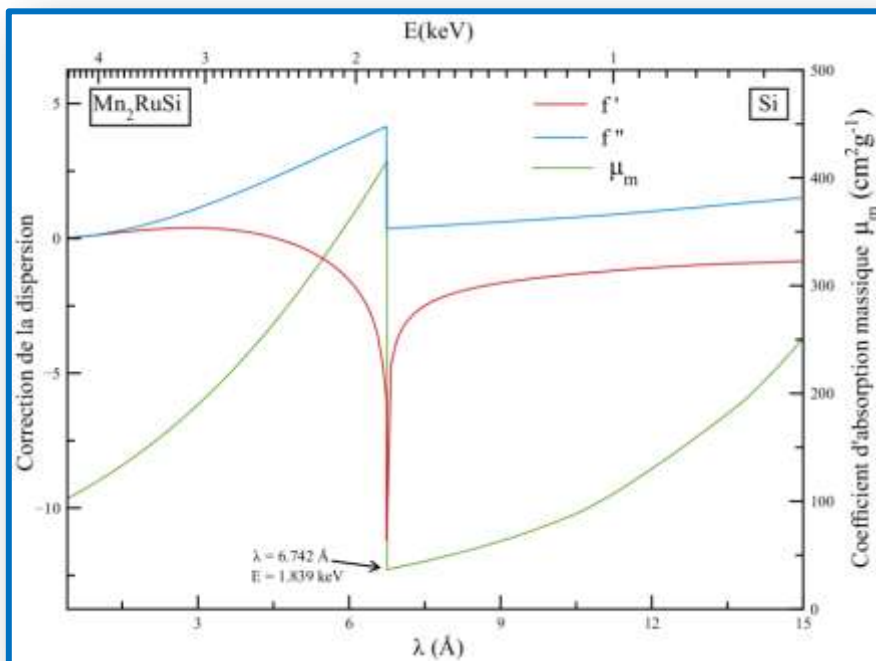


Figure III.15 : Dépendance de la dispersion f' , f'' et du coefficient d'absorption massique μ_m en fonction de la longueur d'onde λ et de l'énergie E pour le Si dans le Mn_2RuSi .

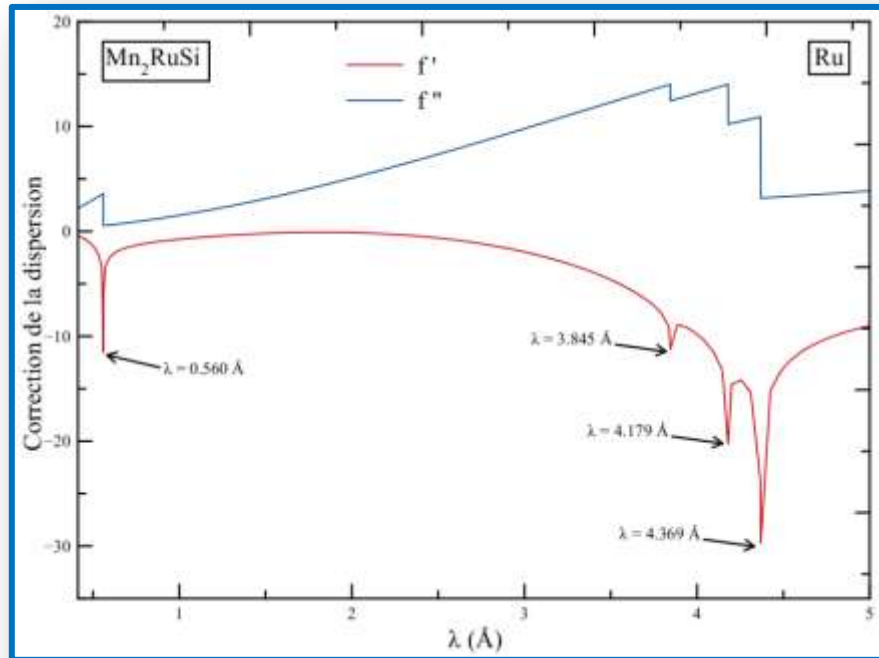


Figure III.16 : Dépendance de la dispersion f' , f'' en fonction de la longueur d'onde λ pour le Ru dans le Mn_2RuSi .

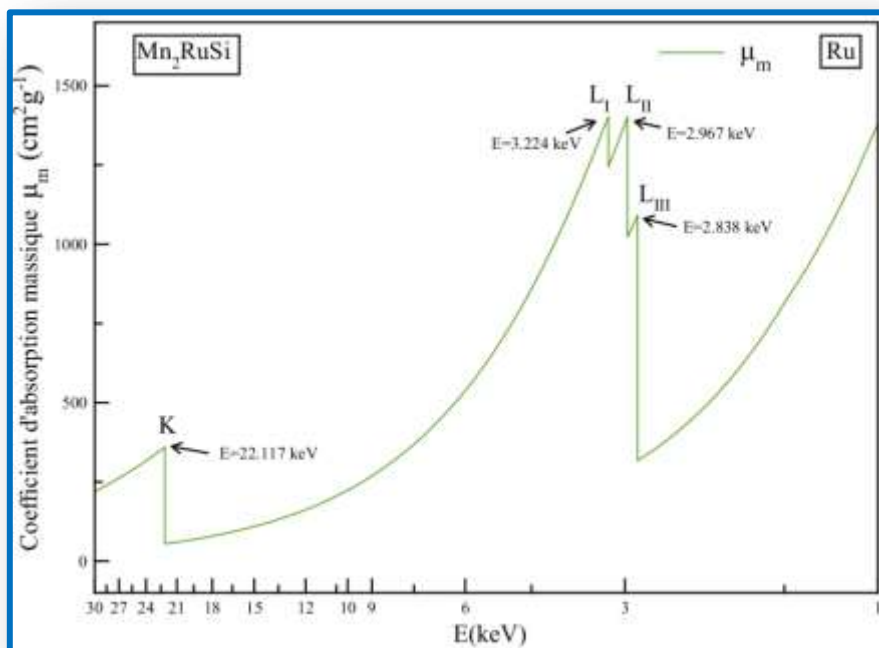


Figure III.17: Dépendance du coefficient massique μ_m en fonction de l'énergie E pour le Ru dans le Mn_2RuSi .

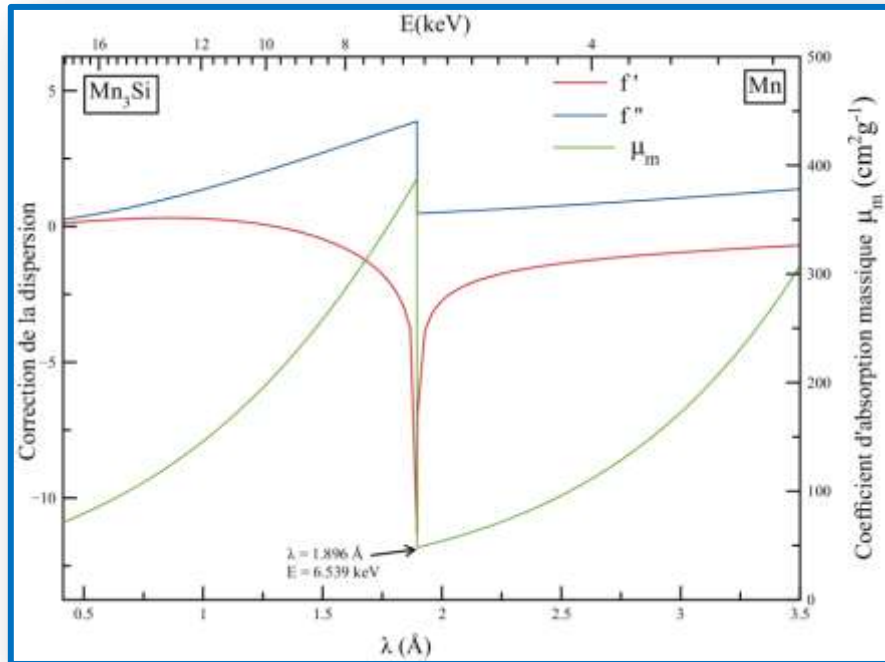


Figure III.18 : Dépendance de la dispersion f' , f'' et du coefficient d'absorption massique μ_m en fonction de la longueur d'onde λ et de l'énergie E pour le Mn dans le Mn_3Si .

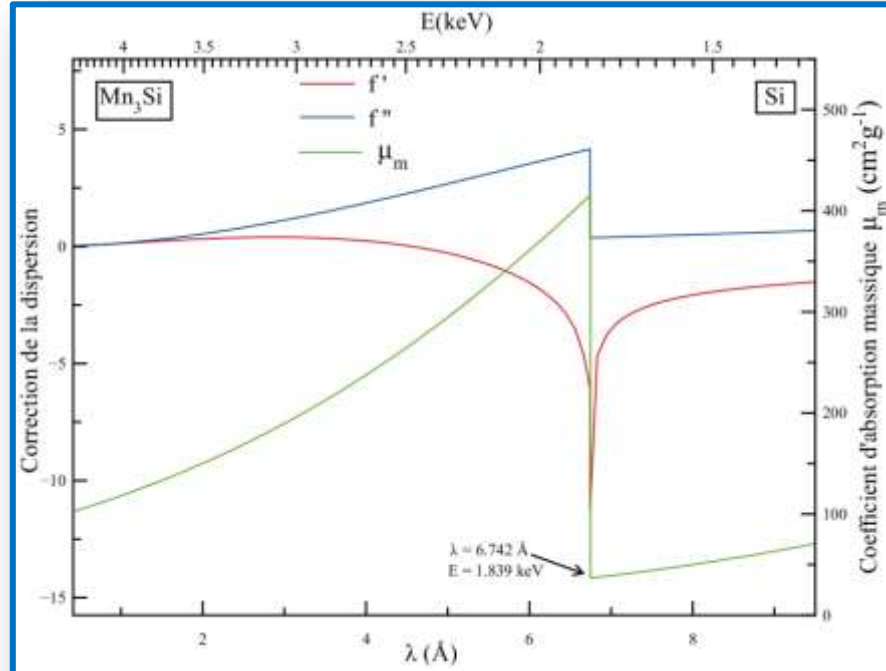


Figure III.19 : Dépendance de la dispersion f' , f'' et du coefficient d'absorption massique μ_m en fonction de la longueur d'onde λ et de l'énergie E pour le Si dans le Mn_3Si .

III.2- Propriétés électroniques :

Après avoir déterminé l'état magnétique le plus stable qui figure dans chacun des deux composés, il est indispensable de calculer par la suite leurs différentes propriétés électroniques pour nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui les composent où nous prenons en considération la polarisation de spin; ces propriétés se résument dans la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge.

III.2.1- Structure de bande électronique :

Dans ce travail, nous avons calculé les énergies possibles de l'électron en fonction du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ à travers les bandes d'énergies. Ces dernières sont représentées dans l'espace réciproque, où seules les directions de plus haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour cela nous avons employé l'approximation du gradient généralisé GGA en plus de l'approximation GGA+U [18], étant donné que nous traitons des systèmes qui contiennent des éléments à états fortement localisés. Ainsi la valeur du potentiel U utilisé dans ce cas était de 2eV. La figure (III.20) ci contre représente le schéma de la zone de Brillouin dans laquelle figure les points de plus haute symétrie suivant lesquels on a tracé les structures de bandes.

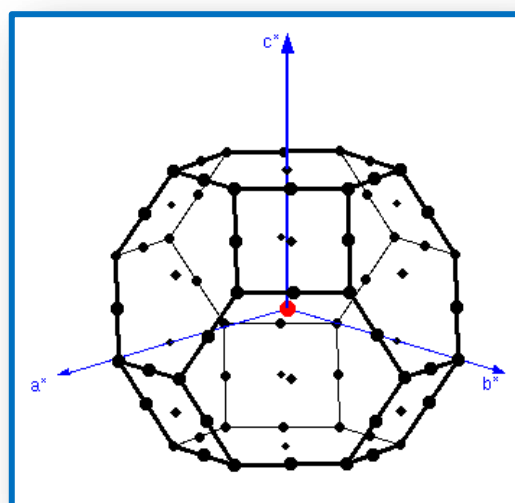


Figure III.20: Zone de Brillouin primitive.

D'après les résultats de l'étude des propriétés structurales où les configurations magnétiques FM et FERRI possèdent des énergies quasi similaires pour le Heusler Mn_2RuSi dans la structure type Hg_2CuTi (groupe d'espace 216), nous avons donc décidé d'illustrer les structures de bandes de ces deux états magnétiques afin de les analyser (voir figures III.21-22.); par ailleurs le Mn_3Si possède des énergies très voisines dans les deux différentes structures type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi , lorsqu'il se trouve dans l'état ferrimagnétique, ainsi nous avons tracé les structures de bandes qui leur sont associées comme il est montré sur les figures III.23-24.

On constate d'après les figures (III.21 et III.23) respectivement que le Mn_2RuSi présente un caractère métallique lorsqu'il se trouve dans la configuration ferromagnétique (structure type Hg_2CuTi); aussi le Mn_3Si montre un caractère métallique lorsque il se trouve dans un état ferrimagnétique (structure type Cu_2MnAl). Par contre on distingue un caractère demi-métallique, comme montré sur les figures (III.22 et III.24), pour les deux composés Mn_2RuSi et Mn_3Si respectivement quand ils se trouvent dans leur état ferrimagnétique et en cristallisant tous deux dans la structure type Hg_2CuTi en utilisant l'approximation GGA+U. Cette demi metallicité se démarque par la présence d'un caractère métallique dans les spins majoritaires (spin-up), et semiconducteur dans les spins minoritaires (spin-down) se qui se traduit donc par la présence d'un gap d'énergie E_g mais aussi d'un gap demi-métallique E_{HM} dans les spins minoritaires comme nous pouvons le remarquer dans les figures de structures de bandes; les valeurs de ces paramètres d'énergies calculés sont illustrés dans le tableau III.8 en plus à d'autres résultats théoriques. Par ailleurs, nous signalons la présence d'un pseudo gap pour les deux composés dans les spins minoritaires dans le cas ferrimagnétique en utilisant l'approximation GGA uniquement, ainsi on a choisi de ne pas mentionner ces valeurs de pseudo gap dans le tableau III.8 étant donné que cela ne reflète pas un caractère demi-

métallique où nous remarquons également l'absence de gap demi-métallique E_{HM} .

		E_g (eV)	E_{HM} (eV)	MVB (eV)	MCB (eV)
Mn₂RuSi	Nos calcs. GGA+U	0.350	0.123	0.227	0.123
	Autre calcs. [20]	0.336	0.143	-	-
Mn₃Si	Nos calcs. GGA+U	0.731	0.278	0.278	0.452
	Autre calcs. [12]	0.624	-	-	-

Tableau III.8: Valeurs des gaps énergétiques E_g et E_{HM} des Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si en employant l'approximation $GGA+U$ comparées à d'autres valeurs théoriques.

Concernant le composé Mn_2RuSi , il possède un gap d'énergie indirect dans les spin minoritaires suivant la direction ($\Gamma-X$) avec une valeur supérieure à celle mentionnée dans la référence [20]; cette différence dans la valeur du gap d'énergie est sans doute due au rajout du potentiel Hubbard dans notre cas qui traite les états d localisés dans les éléments de transition tels que le Ruthénium et le Manganèse, de même pour le gap demi métallique E_{HM} qui représente l'énergie nécessaire pour un électron afin de changer de spin, la valeur que nous avons trouvé est supérieure à celle calculée dans la référence [20]. Nous rapportons également dans le tableau III.8 les valeurs MVB et MCB qui représente le maximum de la bande de valence ainsi que le minimum de la bande de conduction respectivement.

Le Heusler Mn_3Si possède également un gap d'énergie indirect suivant la direction ($\Gamma-X$) dans les spins minoritaires avec une valeur nettement supérieur à la valeur théorique trouvée par Kandpal et al. [12]; encore une fois nous évoquons l'utilisation du potentiel d'Hubbard à l'origine de cette différence. Par ailleurs aucune valeur du gap demi métallique n'a été relevée pour ce matériau dans la littérature. Dans le tableau III.8 sont aussi mentionnées les valeurs MVB et MCB pour ce même composé Heusler.

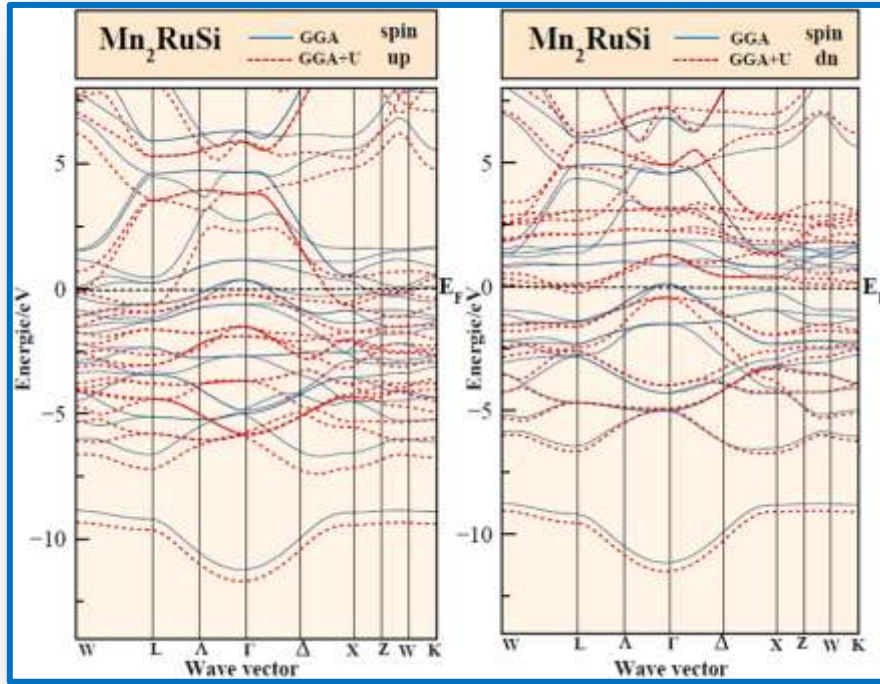


Figure III.21: Structure de bandes du Mn_2RuSi avec GGA et GGA+U dans l'état ferromagnétique (structure type Hg_2CuTi).

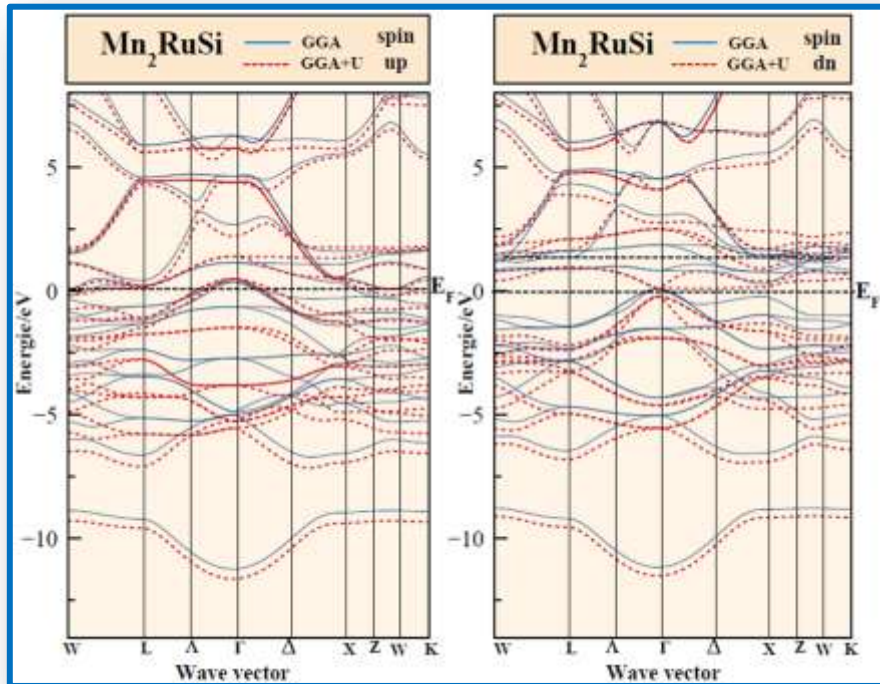


Figure III.22: Structure de bandes du Mn_2RuSi avec GGA et GGA+U dans l'état ferrimagnétique (structure type Hg_2CuTi).

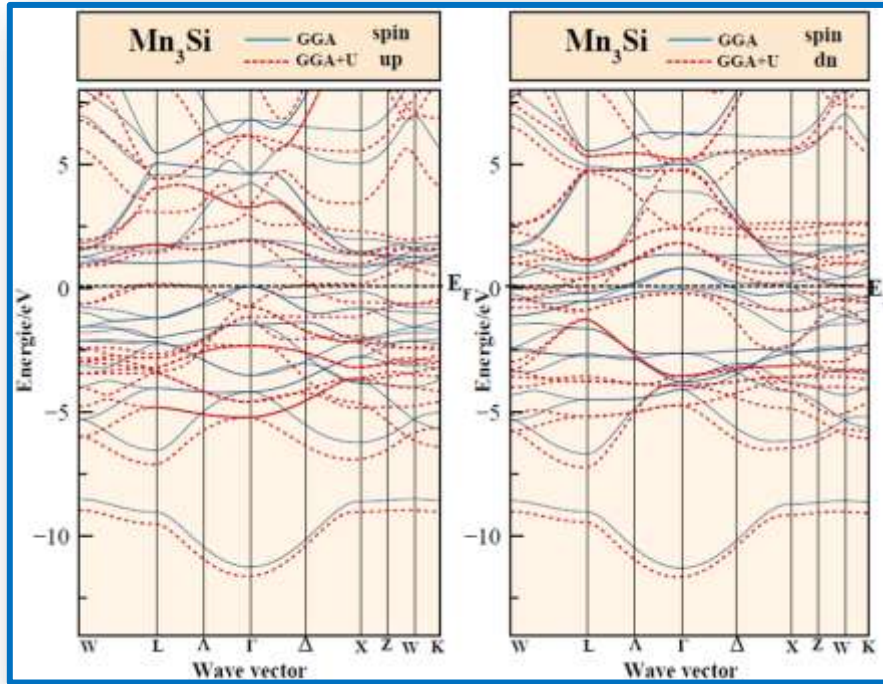


Figure III.23: Structure de bandes du Mn_3Si avec GGA et GGA+U dans l'état ferrimagnétique (structure type Cu_2MnAl).

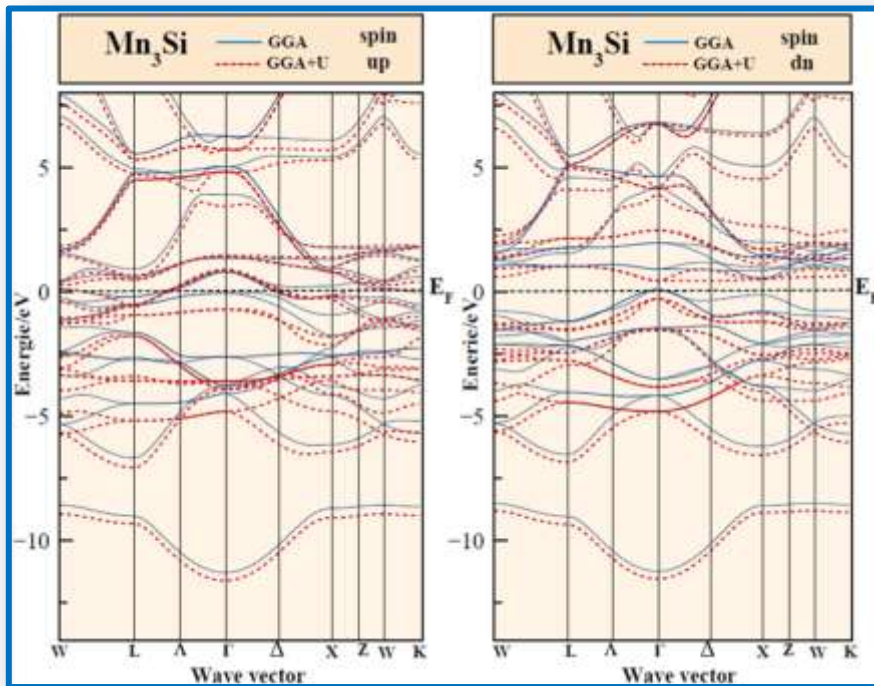


Figure III.24: Structure de bandes du Mn_3Si avec GGA et GGA+U dans l'état ferrimagnétique (structure type Hg_2CuTi).

Nous rapportons aussi sur les figures III.25 et III.26 la variation de la dépendance de la demi métallicité en fonction du paramètre de maille a où MVB représente le maximum de la bande de valence et MCB le minimum de la bande de conduction. D'après ces figures nous pouvons clairement remarquer que le composé Mn_2RuSi possède un caractère demi-métallique lorsqu'il est situé dans l'intervalle $[5.6\text{\AA}, 5.77\text{\AA}]$ (figure III.25) et $[5.45\text{\AA}, 5.75\text{\AA}]$ (figure III.26) pour le Mn_3Si .

Aussi, nous avons tracé sur les figures (III.27 et III.28), les schémas de l'évolution du pourcentage de polarisation p (%) et du moment magnétique total μ (μ_B) en fonction du paramètre de maille du Mn_2RuSi et Mn_3Si . Dans ces figures nous vérifions la nature demi-métallique des deux composés, celle-ci se situe à l'intérieur des intervalles cités précédemment et qui se traduit par un taux de polarisation égale à 100% (surface grise) et à un moment magnétique total entier, en revanche ce caractère de demi-métallicité est perdu à l'extérieur de ces intervalles.

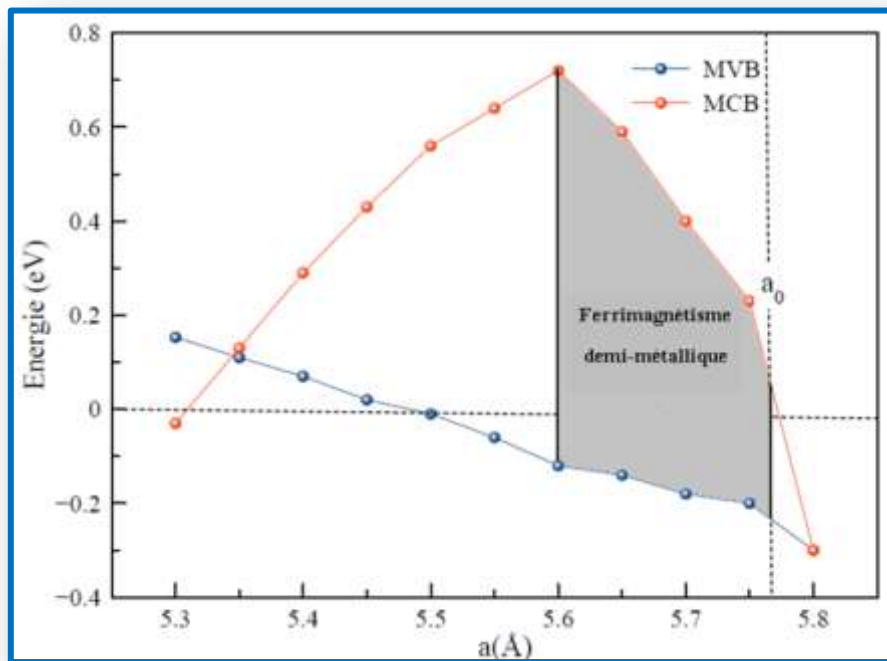


Figure III.25: Variation du domaine de la demi-métallicité ferrimagnétique du Mn_2RuSi en fonction du paramètre de maille.

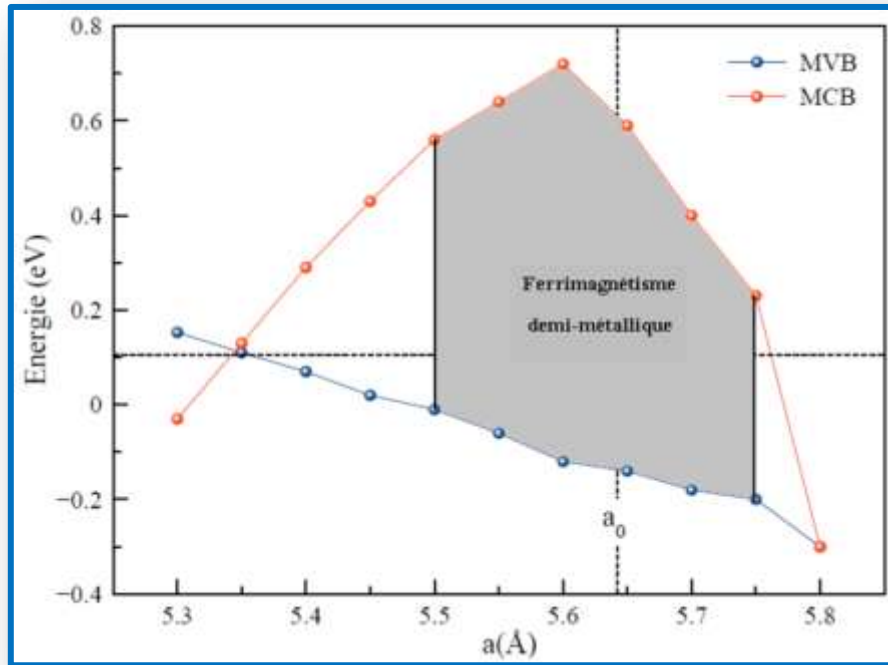


Figure III.26: Variation du domaine de la demi-métallicité ferrimagnétique du Mn_3Si en fonction du paramètre de maille.

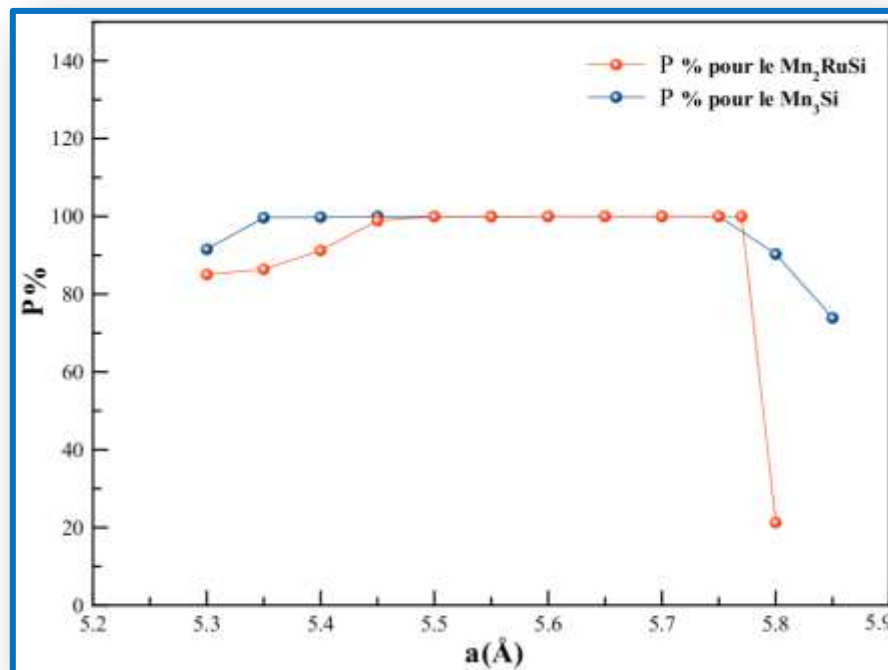


Figure III.27: Variation du pourcentage de polarisation du Mn_2RuSi et du Mn_3Si en fonction du paramètre de maille.

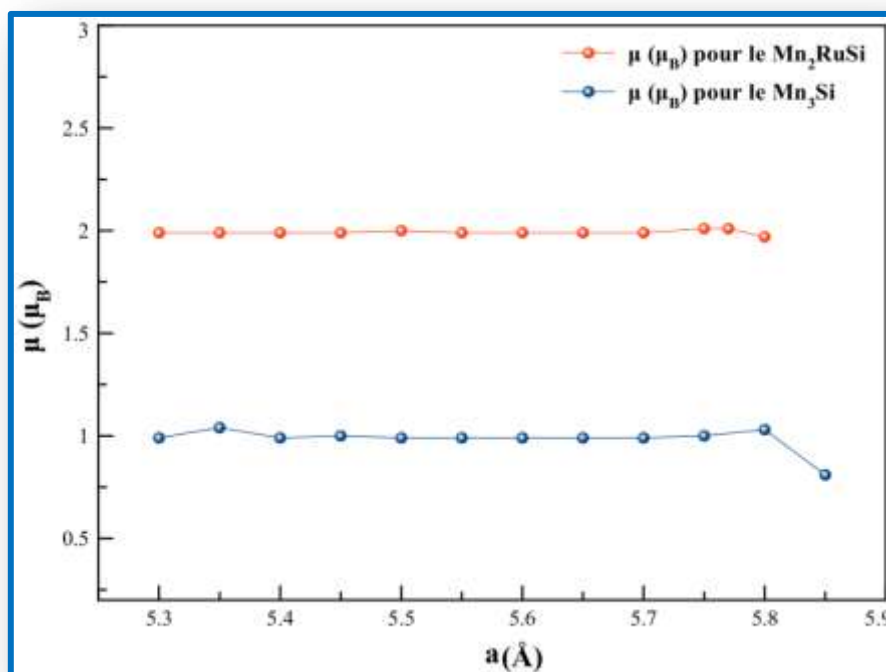


Figure III.28: Variation du moment magnétique total μ du MnRu_2Si et du Mn_3Si en fonction du paramètre de maille.

III.2.2- Densité d'états :

Autre propriété électronique qui va nous aider à mieux comprendre ce phénomène de demi-métallicité, les densités d'états totales (TDos) et partielles (PDos) qui nous permettent de distinguer les différents états électroniques pour une énergie donnée ayant une influence directe sur la nature de la structure de bande électronique et par conséquent sur la liaison chimique.

Les densités d'états totales et partielles des deux Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si dans l'état ferrimagnétique, sont illustrées sur les figures III.29 et III.30 en utilisant l'approximation GGA+U.

Le Heusler Mn_2RuSi possède quatre atomes dans sa cellule unitaire; par conséquent on a choisi de schématiser la densité d'état totale du composé ainsi que celles des éléments le constituant : Mn, Ru et Si, en considérant les spins majoritaires et minoritaires, ceci en tenant compte de la disparité du Manganèse,

Il est aussi très utile de tracer les densités d'états partielles comme procédé sur la figure III.29. Nous avons agis de la même manière pour le Mn_3Si qui dispose de trois atomes de Manganèse positionnés sur trois sites inéquivalents ainsi qu'un atome de Silicium; (figure III.30). D'une façon analogue au structures de bandes, on a tracé la densité d'états électronique dans un intervalle d'énergie qui s'étend de -14 eV jusqu'à 8 eV.

Pour le Mn_2RuSi ainsi que le Mn_3Si , la première remarque à souligné est l'aspect métallique des états électroniques dans les spins majoritaires d'un coté et un caractère semi-conducteur de l'autre dans les spins minoritaires ce qui confirme l'allure des structures de bandes de ces deux composés.

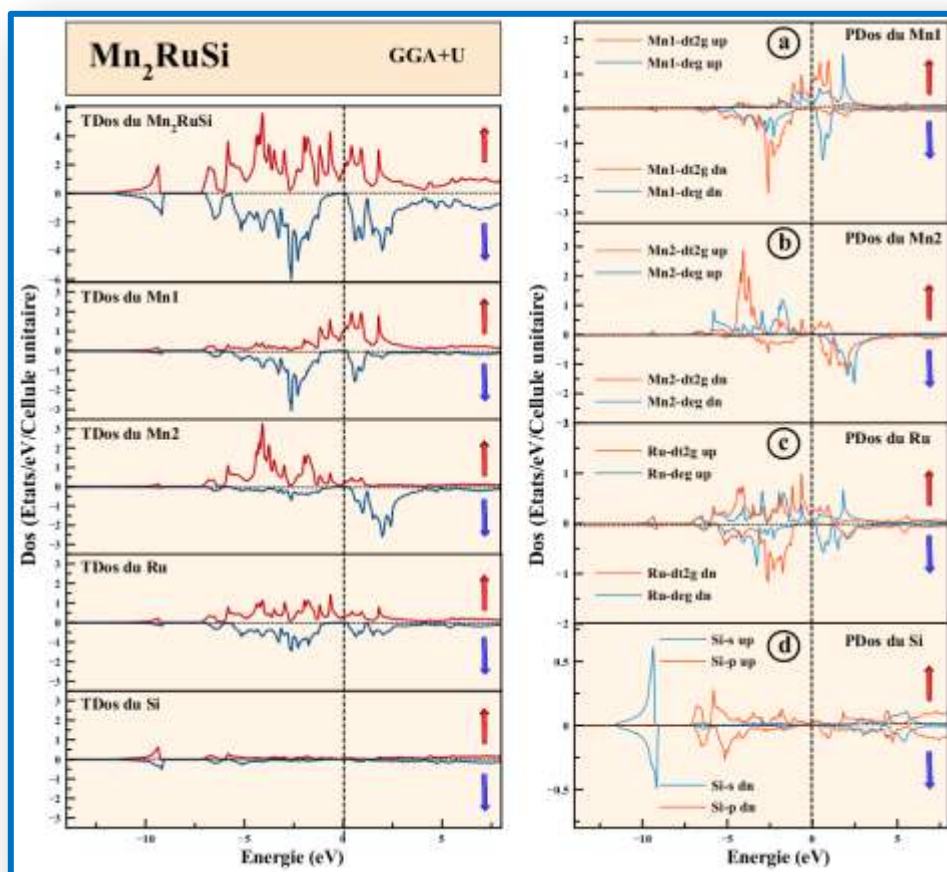


Figure III.29: Représentation de la densité d'états totale TDos et partielles PDos du Mn_2RuSi par l'approximation GGA+U. Les flèches $\uparrow$, $\downarrow$ symbolisent les spins up et down respectivement.

Dans le cas du Mn_2RuSi et d'après les figures III.29 a-d, il est clair que les états d_{t2g} de l'atome Mn1 et du Ru sont largement dominants près du niveau de Fermi dans la plus haute région de la bande de valence dans les spins minoritaires (région supérieure à -5 eV), formant ainsi une forte hybridation, cette dernière inclue aussi une faible contribution des états d_{t2g} de l'atome Mn2, ce qui explique la formation du gap dans les spins down, ceci confirme les hypothèses de I. Galanakis et al. déjà invoquées (c.f chapitre 1, IV.1). Pour ce qui est de la bande de conduction à environ -2eV, on note une hybridation entre les états d_{eg} de l'atome Mn1 et Ru d'une part et les états d_{t2g} du Mn2 dans les spins dn. Cependant, pour les spins up, on souligne une mixture d'états (d_{t2g} et d_{eg} des atomes Mn1, Mn2 et Ru) des deux côtés du niveau de Fermi. Egalement on constate que les états du Silicium sont quasiment absents dans ces hybridations.

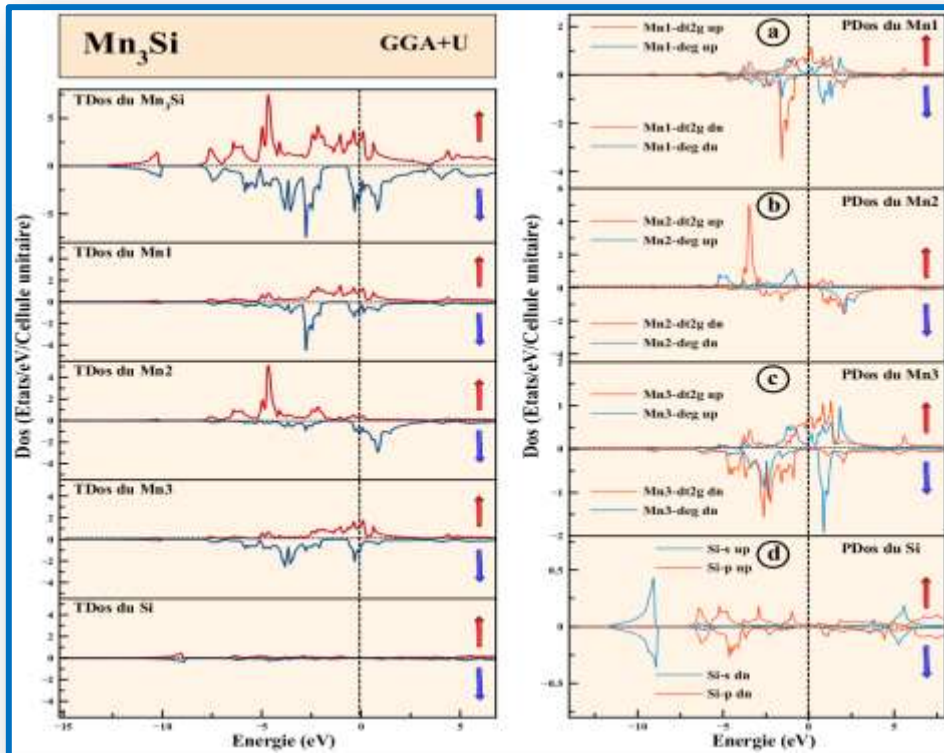


Figure III.30: Représentation de la densité d'états totale TDos et partielles PDos du Mn_3Si par l'approximation GGA+U. Les flèches $\uparrow, \downarrow$ symbolisent les spins up et down respectivement.

Idem, pour le composé Mn_3Si , on remarque d'après les figures III.30.a-d, que les états d_{t2g} des atomes Mn1 et Mn3 dominent largement les spins minoritaires dans la région de la bande de valence supérieure à -5 eV, l'hybridation ainsi produite inclue aussi une faible contribution des états d_{t2g} du Mn2. Par contre, dans la bande de conduction à environ -2eV, on constate une hybridation entre les états d_{eg} des atomes Mn1 et Mn3 ainsi que les états d_{t2g} du Mn2 dans les spins dn. Cependant, pour les spins up, on souligne une mixture d'états (d_{t2g} et d_{eg} des atomes Mn1 et Mn3), des deux côtés du niveau de Fermi, en revanche ces états participe faiblement à cette hybridation pour l'atome Mn2. De même, on remarque que les états du Silicium sont pratiquement absents dans ces hybridations.

III.2.3- Densité de charge électronique :

De part la structure de bandes électroniques et la densité d'états, la densité de charge est une autre propriété importante qui sert à déterminer la nature des liaisons reliant entre les atomes. Elle est ainsi définit comme la probabilité de trouver un électron dans une portion définie de l'espace :

$$\rho(r) = e |\Psi(r)|^2, \text{ e représente la charge de l'électron.} \quad (III.9)$$

Ainsi, nous avons représenté les densités de charge pour les Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si dans les figures III.31 et III.32 respectivement, où figurent les atomes du Mn1, Mn2, Ru et Si pour le premier composé et le Mn1, Mn2, Mn3 et Si pour le deuxième ; nous soulignons par ailleurs que la densité de charge est la même dans les deux états de spin up et down pour les deux composés, par conséquent nous n'avons tracé la densité de charge que pour un seul état de spin.

D'après les figures III.31 et III.32, on peut clairement distinguer l'accumulation de la charge du côté des atomes occupant les sites 4b (Ru) pour le Mn_2RuSi et (Mn3) pour le Mn_3Si , cela est certainement dû à leur faible moment magnétique. En plus, cette accumulation de charge confirme les résultats de la densité d'états où nous avons remarqué une hybridation entre les atomes du Manganèse dans le Mn_3Si ainsi qu'une hybridation entre les atomes du Manganèse d'un côté et l'atome Ru de l'autre dans le Mn_2RuSi . D'autre part, on observe que l'anion Si dispose d'une faible distribution de charge au tour de lui. Cependant, la direction de la liaison chimique entre l'anion Si et les cations Mn et Ru évoque une liaison de nature covalente fortement ionique.

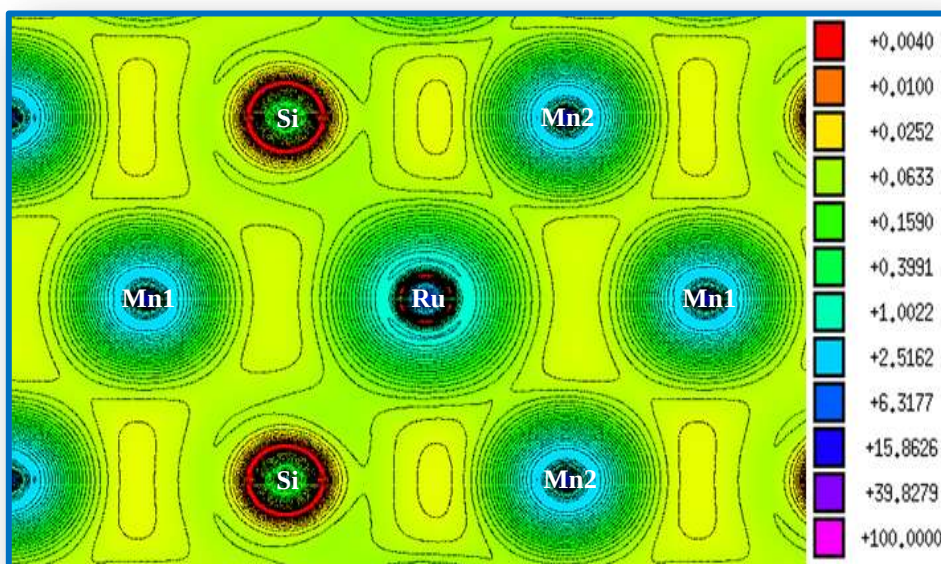


Figure III.31 : Contours de la densité de charge totale pour le Mn_2RuSi .

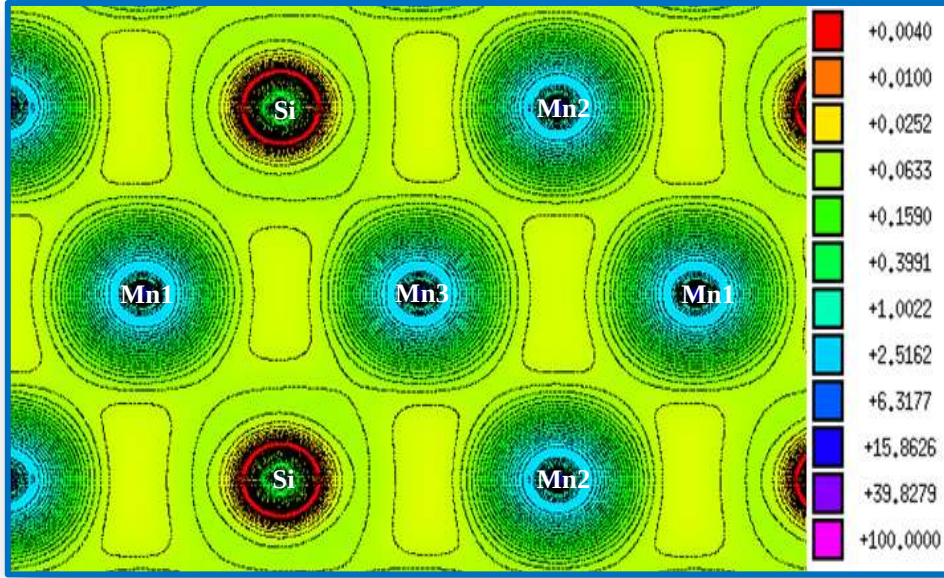


Figure III.32 : Contours de la densité de charge totale pour le Mn_3Si .

III.2.4- Surface de Fermi

Si on considère un système à N électrons et on prend les états électroniques un par un par, par ordre d'énergie croissant et que l'on place deux électrons de spins opposés suivant le principe de Pauli ; l'énergie maximale ainsi atteinte s'appelle énergie de Fermi, ε_F . Si les niveaux sont repérés par un vecteur d'onde $\vec{k}$, les niveaux occupés de plus haute énergie sont tels que :

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_F \quad (\text{III.10})$$

Cette relation définit une surface dans l'espace $\vec{k}$, appelée surface de Fermi.

La situation la plus simple est celle des électrons libres où la loi de dispersion s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon^{(0)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (\text{III.11})$$

de sorte que la surface de Fermi a pour expression :

$$\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \varepsilon_F \quad (\text{III.12})$$

C'est donc une sphère de rayon noté k_F . On considérant des conditions cycliques et en associant un petit cube de côté $2\pi / L$ à tout vecteur $\vec{k}$; en tenant compte également du spin et du nombre d'électrons N , La valeur de k_F s'obtient comme suit :

$$2 \frac{(\frac{4\pi}{3})k_F^3}{(\frac{2\pi}{L})^3} = N \Leftrightarrow k_F = (3\pi^2 \frac{N}{L^3})^{1/3} \equiv (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{III.13})$$

La surface de Fermi sépare les orbitales non remplis des orbitales remplis au zéro absolu ($T = 0K$).

Les figures III.33-36 représentent les largeurs des bandes des spins majoritaires et minoritaires des Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si . On remarque d'après ces figures que les bandes sont de largeurs étroites lorsqu'elles sont situées près du niveau de Fermi, cela ainsi justifie l'emploi du terme Hubbard, car pour ces bandes, les électrons sont confinés et donc fortement localisés. Par ailleurs, les figures III.37 et III.38 schématisent les surfaces de Fermi des composés étudiés, dans les spins majoritaires qui passent par le niveau de Fermi. On remarque que les bandes, (22, 23 et 24) pour le Mn_2RuSi et (21 et 22) pour le Mn_3Si , possèdent une forme sphérique caractéristique des métaux. De plus, l'absence des surfaces de Fermi dans les spins minoritaires, confirme l'aspect demi-métallique des Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si , ceci rejoint la constatation de Ming Zhang et al [29], pour les Full-Heusler ferromagnétiques demi-métallique.

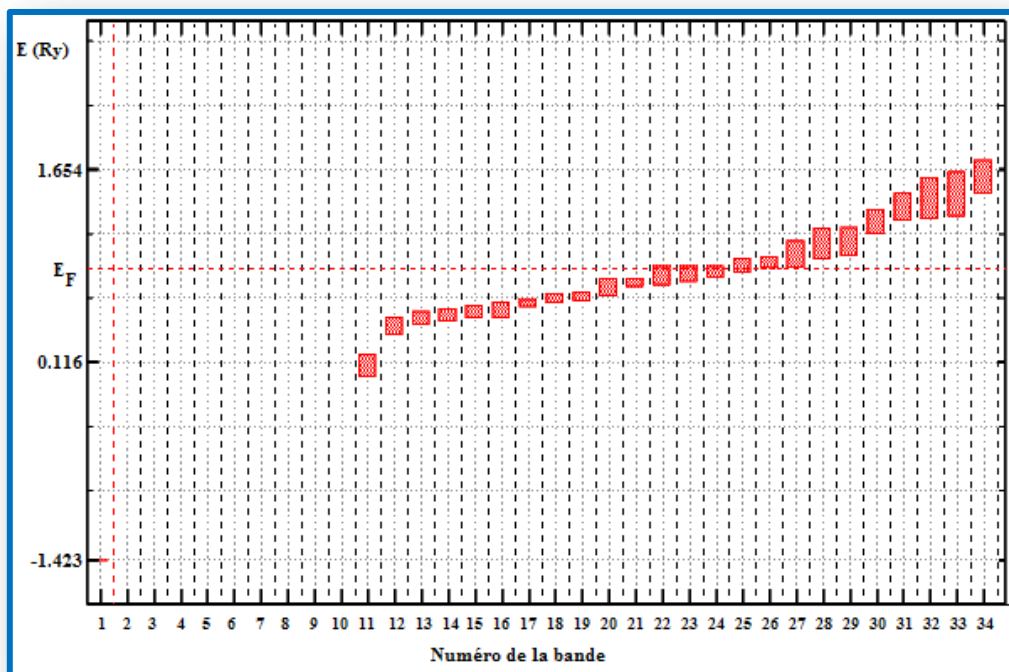


Figure III.33 Largeurs des bandes dans les spins majoritaires dans le Mn_2RuSi .

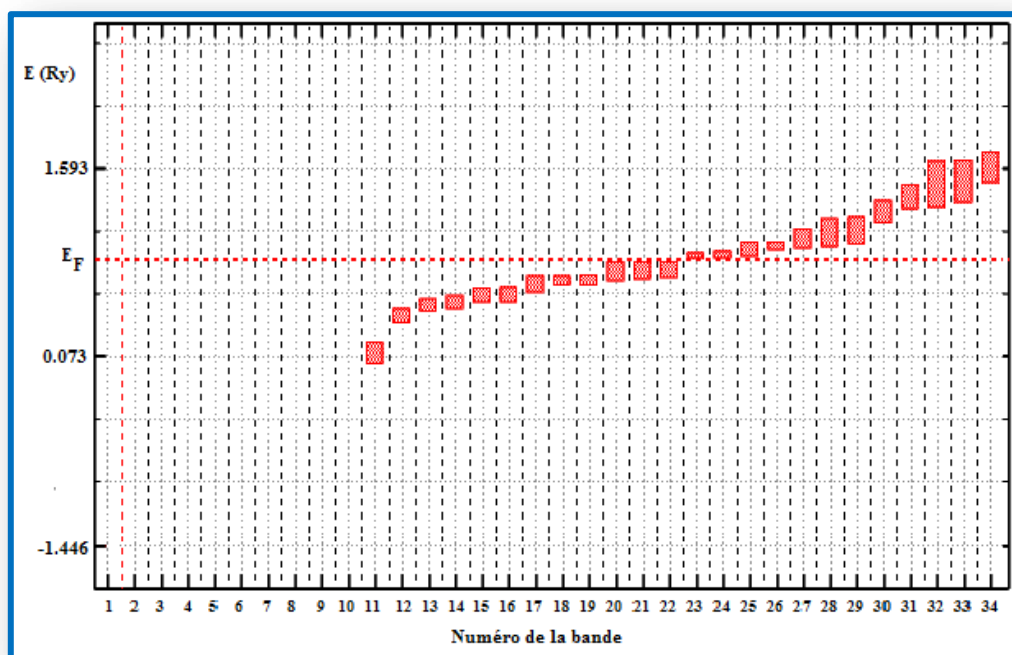


Figure III.34 Largeurs des bandes dans les spins minoritaires dans le Mn_2RuSi .

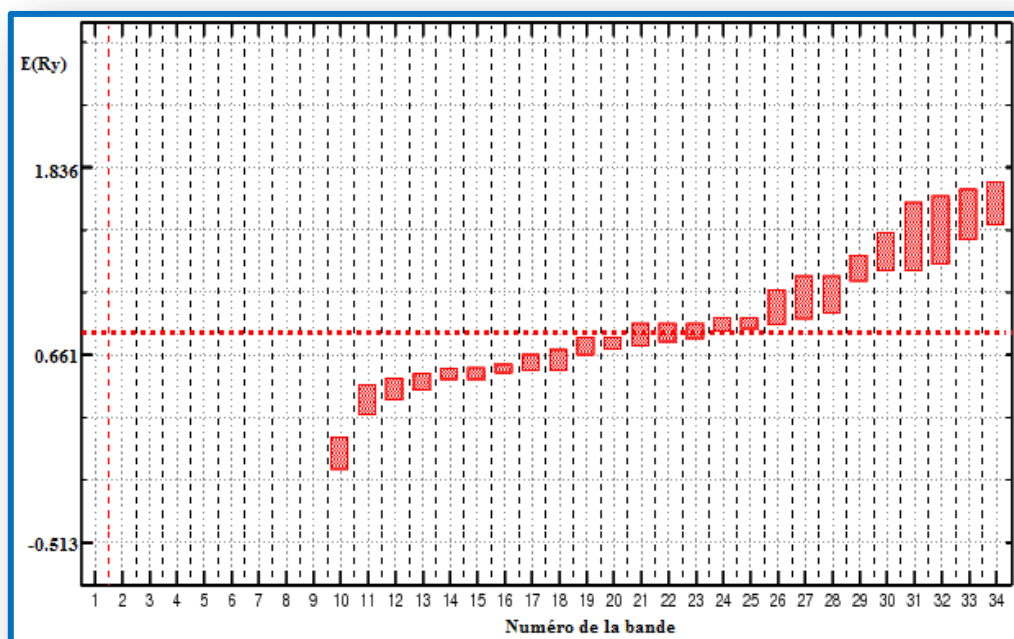


Figure III.35 Largeurs des bandes dans les spins majoritaires dans le Mn_3Si .

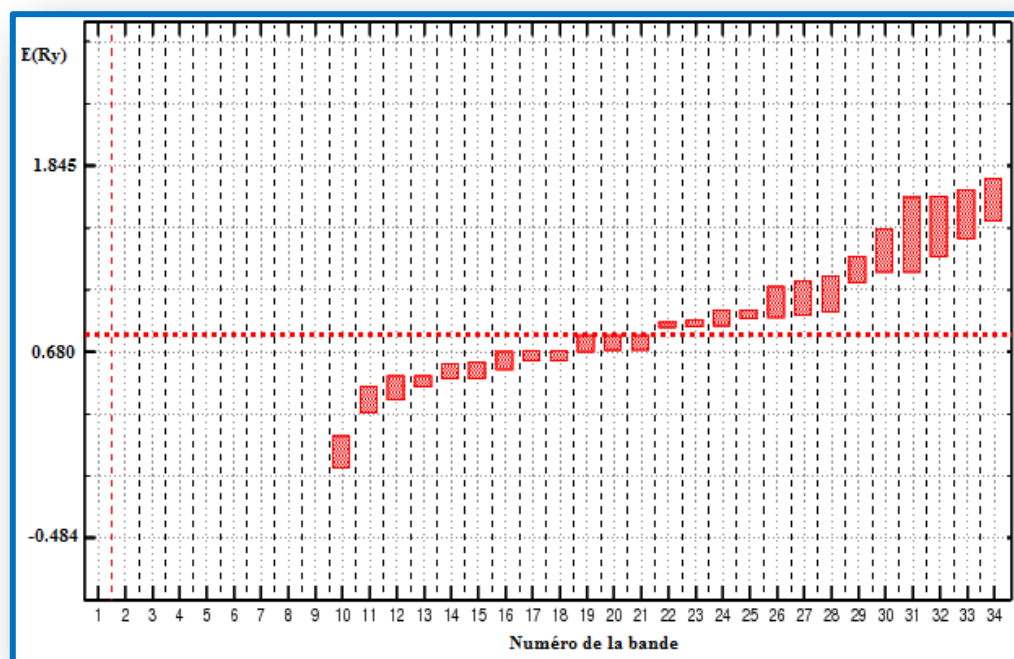


Figure III.36 Largeurs des bandes dans les spins minoritaires dans le Mn_3Si .

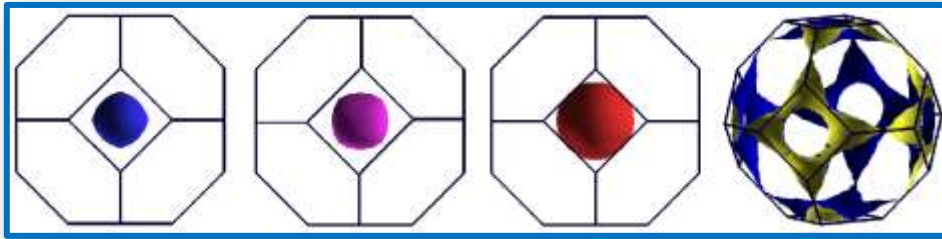


Figure III.37 Surfaces de Fermi des bandes 22, 23, 24 et 25 des spins majoritaires du composé Mn_2RuSi .

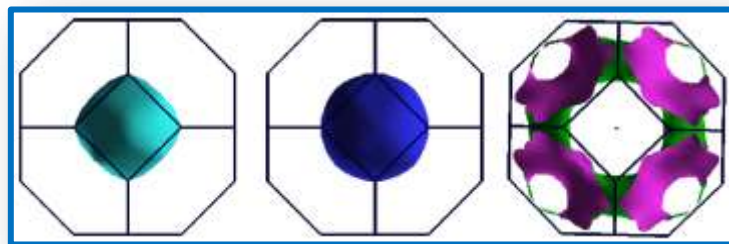


Figure III.38 Surfaces de Fermi des bandes 21, 22 et 23 des spins majoritaires du composé Mn_3Si .

III. 3- Propriétés magnétiques :

Étant donné que nous avons pris en considération la polarisation de spin dans nos calculs, il est ainsi impératif d'étudier les propriétés magnétiques des deux Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si mais également pour expliquer encore davantage les résultats des propriétés électroniques.

Les résultats des propriétés magnétiques sont regroupés dans le tableau III.9, où sont exposées les valeurs des moments magnétiques totales des deux composés ainsi que les moments magnétiques de chaque élément qui les composent mais aussi ceux de la partie interstitiel, les valeurs de ces moments magnétiques sont données en magnéton de Bohr (μ_B).

D'après les résultats, on remarque que le moment magnétique total pour le Mn_2RuSi est de $2.01 \mu_B$ ce qui est en parfait accord avec le résultat trouvé dans

la référence [20]; cette valeur est quasiment issue de l'atome Mn2 par comparaison aux autres éléments qui contribuent beaucoup moins dans le moment magnétique total et tout particulièrement le Silicium ainsi que la partie interstitielle.

Le Mn₃Si par contre possède un moment magnétique total de 1.00 μ_B , identiquement à la valeur trouvée par G. Y. Ga et Kai-Lun Yao [30]. Nous observons là aussi que c'est le Mn2 qui contribue le plus dans le moment magnétique total par rapport aux autres éléments. Similairement au Mn₂RuSi, on distingue une très faible contribution du Silicium et de la partie interstitielle au moment magnétique total.

Autre remarque à souligner qui n'est pas des moindres, la valeur de la polarisation de spin calculée est de 100 % pour les deux matériaux comme indiqué dans le tableau III.9. Ce paramètre n'est autre que le rapport entre la différence de la densité d'états de spin majoritaires et celle des spins minoritaires et de leur somme (c.f chapitre 1, II).

Par conséquent, le caractère ferrimagnétique demi métallique, du Mn₂RuSi et du Mn₃Si, est vérifié à l'équilibre en raison de :

- 1- la polarisation de spin qui est égale à 100% ($p=1$) au niveau de Fermi;
- 2- un moment magnétique total entier 2.0 μ_B et 1.0 μ_B pour le Mn₂RuSi et le Mn₃Si respectivement.

		μ_{Mn1}	μ_{Mn2}	μ_{Mn3} ou μ_{Ru}	μ_{Si}	$\mu_{interstit}$	μ_{total}	P (%)
Mn₂RuSi	Nos calcs.	-1.86	3.49	0.22	0.05	0.1	2.01	100
	Autre calcs. [20]	-0.88	2.73	0.07	0.02	-	2.00	-
Mn₃Si	Nos calcs.	-1.92	3.26	-0.44	0.05	0.05	1.00	100
	Autre calc. [30]	-0.81	2.56	-0.81	0.04	0.02	1.00	-

Tableau III.9: Valeurs des moments magnétiques totales, partielles des atomes (Mn1, Mn2, Mn3 et Ru) et de la région interstitielle des Heusler Mn₂RuSi et Mn₃Si respectivement données en μ_B en employant l'approximation GGA+U.

Dans la littérature il existe une règle dite de Slater-Pauling [31-33] (c.f chapitre 1, IV.2), pour les Full-Heusler cette règle s'écrit comme suit :

$$M_t = Z_t - 24 \quad (\text{III.14})$$

M_t représente le moment magnétique total, et Z_t le nombre total des électrons de valence.

Si on souhaite appliquer cette règle aux deux matériaux étudiés, on constate un parfait accord, ainsi pour le Mn₂RuSi on compte un nombre total d'électrons de valence égale à 26 électrons (7 électrons*2 pour le Mn1 et Mn2 conjointement, 8 électrons pour le Ru et 4 électrons pour le Si) donc 26-24=2 qui est la valeur que nous avons trouvé pour le moment magnétique total; le Mn₃Si par contre compte un nombre d'électrons de valence total égale à 25 (7 électrons*2 pour le Mn1 et Mn2 conjointement, 7 électrons pour le Mn3 et 4 électrons pour le Si), par conséquent 26-25=1 valeur trouvée pour le moment magnétique total. Ainsi la règle de Slater-Pauling est parfaitement respectée. Cela garanti la demi-métallicité des deux Full-Heusler étudiés et vérifie encore une fois nos résultats.

III.4- Propriétés élastiques :

L'étude de l'élasticité des solides est un moyen très important quant à la détermination de leur stabilité. Le calcul des constantes élastiques à partir de l'énergie totale repose sur le modèle de Mehl [34, 35], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression.

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendants, C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour le calcul des coefficients C_{11} et C_{12} , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique [36] qui transforme les vecteurs du réseau R en R' comme suit :

$$R' = [\varepsilon] R \quad (\text{III.15})$$

Le tenseur de contrainte ε est donné par la matrice suivante :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III.16})$$

Les constantes élastiques doivent vérifier les critères suivants pour la stabilité du système [34] :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0$$

Ces conditions sont respectées pour les deux Heusler étudiés comme le montre nos résultats illustrés sur le tableau III.10.

Par ailleurs Le module de compressibilité est lié aux constantes C_{ij} suivant l'équation [37] :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.17})$$

A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , il est aussi possible de calculer d'autres paramètres élastiques tels que le module de Young (Y), le coefficient de Poisson (ν), l'anisotropie (A) et le module de cisaillement (G) donnés par les relations suivantes :

$$Y = \frac{9BG_H}{3B + G_H}; \quad (\text{III.18})$$

$$\gamma = \frac{3B - Y}{6B}; \quad (\text{III.19})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}; \quad (\text{III.20})$$

$$G = \frac{G_R + G_H}{2} \quad (\text{III.21})$$

Nous avons également à partir des approximations de Voigt-Reuss-Hill [38-40], les relations suivantes :

$$G_H = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}; \quad (\text{III.22}) \quad G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + (C_{11} - C_{12})}; \quad (\text{III.23})$$

L'ensemble des résultats trouvés concernant ces paramètres élastiques, calculés à 0 GPa et 0 K, est illustré dans le tableau III.10.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G_H	G_R	G	B	B/G	γ	A	Y
Mn₂RuSi	347.43	179.81	173.12	137.39	168.59	152.99	235.65	1.54	0.25	2.06	344.65
Mn₃Si	285.26	177.76	136.94	103.66	112.32	107.99	213.59	1.98	0.29	2.55	267.31

Tableau III.10: Valeurs des constantes élastiques C_{ij} , modules de cisaillement (G_H , G_R et G), module de compressibilité B , coefficient de Poisson γ , module de Young Y ainsi que l'anisotropie A du Mn₂RuSi et Mn₃Si données en GPa en employant l'approximation GGA+U.

Au delà de ces paramètres nous pouvons également discuter la ductilité ou la fragilité d'un matériau en tenant compte de la pression de Cauchy donnée par l'expression $C_{12} - C_{44}$, elle est exprimée à 6.693 GPa pour le Mn₂RuSi et 40.824 GPa pour le Mn₃Si, ces valeurs positives indiquent un aspect ductile des deux composés. Par ailleurs, le caractère ionique ou covalent de la liaison atomique, peut être évalué par rapport au coefficient de Poisson γ , pour les solides covalents il est égale à 0.1, par contre, il est typiquement égale à 0.25 dans les solides ioniques [41], ainsi nous pouvons constater la dominance de la distribution de charges de nature ionique des liaisons chimiques dans les deux

Heusler étudiés, et tout particulièrement dans le Mn_2RuSi , ce qui vérifie les résultats de l'étude de la densité de charge électronique. Aussi, la ductilité peut être vérifiée par le rapport (B/G); si ce dernier est supérieur ou égale à une certaine limite établie à 1.75 [38-40]; cette dernière est vérifiée pour le Mn_3Si où on a trouvé un rapport égale à 1.98 par contre dans le cas du Mn_2RuSi cette valeur est égale à 1.54 qui est légèrement en dessous de 1.75. Le coefficient de Poisson γ nous informe aussi sur la ductilité ou la fragilité d'un matériau donné. Si ce coefficient est supérieur ou égale à $1/3$ on conclut que le solide est ductile, dans le cas inverse le matériau est dit fragile. Pour notre cas, le coefficient de Poisson trouvé est inférieur à $1/3$ ce qui nous pousse à dire qu'ils sont tous les deux fragiles; néanmoins pour être honnête la fragilité ou la ductilité de ces composés reste mitigée vu l'absence de résultats théoriques et expérimentale ce qui nous empêche à établir une conclusion finale et ainsi trancher définitivement sur la fragilité ou la ductilité de ces deux composés.

Références:

- [1] : Nowotny, H. Crystal « Chemistry of Transition Element Defect Silicides and Related Compounds in The Chemistry of Extended Defects in Nonmetallic Solids » ; Eyring, L., O'Keeffe, M., Eds.; North-Holland Publishing Co.; Amsterdam and London, **(1970)**.
- [2]: Kleinke, H. Inorg. Chem. 40, 95-100, **(2001)**.
- [3]: Elder, I.; Lee, C-S.; Kleinke, H. Inorg. Chem. 41, 538-545, **(2002)**.
- [4]: P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Krasnicka, J. Luitz, WIEN2K, Karlheinz Schwarz, Vienna Univ. of Technology, (2001) (Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. 59, 399, **(1990)**).
- [5]: J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, phys. Rev. Lett. 77, 3865 **(1996)**.
- [6]: A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101, **(2006)**.
- [7]: F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220, **(1903)**.
- [8]: F. Heusler, Verh DPG 5, 219, **(1903)**.
- [9]: O. Heusler, Ann Phys 19, 155, **(1934)**.
- [10]: A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144, 340, **(1934)**.
- [11]: P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, J. Phys. Condens. Matter 12, 1827, **(2000)**.
- [12]: H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 1507, **(2007)**.
- [13]: K. Özdoğan and I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater. **321**, L34, **(2009)**.
- [14]: P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, Wien2K, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, **(2001)**.
- [15]: S. Burke J. P. Perdew and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett, **77**, 3865, **(1996)**.
- [16]: H. J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188, **(1976)**.

- [17]: F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390, (1944).
- [18]: Anisimov, V.I., J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*. Physical Review B, 44(3): p. 943-954, (1991).
- [19]: K. Endo, T. Kanomata, H. Nishihara, K.R.A. Ziebeck J. Alloys Compd. **510**, 1, (2012).
- [20]: Dinesh C. Gupta and Idris Hamid Bhat Journal of Alloys and Compounds , Volume 575, P 292-296, (2013).
- [21]: Koki Shimosakaida and Shinpei Fujii, 2016 The Japan Institute of Metals and Materials, Materials Transactions, Vol. 57, No. 3, pp. 312 – 315, (2016).
- [22]: W. Kohn and N. Rostoker: Phys. Rev. 94 1111-1120, (1954).
- [23]: H. Akai and P. H. Dederichs: Phys. Rev. B 47 8739-8747, (1993).
- [24]: C. Pfleiderer, J. Boeuf, and H. Lohneysen, Phys. Rev. B 65, 172404 (2002).
- [25]: Thèse de Doctorat “ Theory of Adsorption, Diffusion and Spinpolarization of Mn on Si(001) and Si(111) Substrates”, Hortamani, Mahboubah, Berlin, Juin (2006).
- [26]: S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 185 (1995).
- [27]: Mémoire de Magister en Chimie “ Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Zirconium“, Dib Mohamed Elyes, Université de Mentouri Constantine, (2010).
- [28]: A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson *The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation* APL Materials, , 1(1), 011002, (2013).

- [29]: Ming Zhang, Zhuhong Liu, Haining Hu, Guodong Liu, Yuting Cui, Jinglan Chen, Guangheng Wu, Xixiang Zhang, Gang Xiao, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 277 130–135, **(2004)**.
- [30]: G. Y. Gao and Kai-Lun Yao, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 103, 232409 **(2013)**.
- [31]: I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, “Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov, **(2002)**.
- [32]: J. Slater, “The Ferromagnetism of Nickel,” *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr, **(1936)**.
- [33]: L. Pauling, “The Nature of the Interatomic Forces in Metals,” *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec, **(1938)**.
- [34]: M.J.Mehl. *Phys. Rev .B*, 47 :2493, **(1993)**.
- [35]: M.J.Mehl and al. *Phys.Rev .B*, 41 :10331, **(1990)**.
- [36]: O.L. Anderson E. Schreiber and N. Soga. *Elastic Constants and their Measurement*. McGraw-Hill, New York, **(1973)**.
- [37]: Q. Chen and B. Sundman. *Acta Mater*, 49 :947, **(2001)**.
- [38]: Pugh S.F.. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Phil. Mag.* 45, 823, **(1954)**.
- [39]: Bannikov V.V., Shein I.R. and Ivanovskii A.L. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃. *Phys Status Solidi (RRL)*. 1, 89, **(2007)**.
- [40]: Johnston, Keeler G., Rollins R., and Spicklemire S., *Solid State Physics Simulations*. The Consortium for Upper-Level Physics Software, John Wiley, New York, **(1996)**.
- [41]: J.R. Christman, *Fundamentals of Solid State Physics*, Wiley, New York, **(1988)**.

Conclusion

Conclusion :

L'objectif de cette thèse est de présenter une étude théorique concernant les propriétés structurales, électroniques, magnétique et élastiques des Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si . Cette étude de premier principe est fondée sur la théorie de la densité fonctionnelle DFT, insérée dans le code Wien2K. Le traitement d'échange et de corrélation a été effectué en employant l'approximation du gradient généralisé GGA plus le potentiel Hubbard U qui tient compte des électrons fortement localisés tels que ceux des états d.

Les résultats trouvés sont ainsi listés comme suit :

- Dans l'étude des propriétés structurales, nous avons considérés trois configurations possibles, non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et ferrimagnétique (FERRI), ceci pour deux types de structures différentes, la Cu_2MnAl ($L2_1$) avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ n°: 225, et la structure inverse Hg_2CuTi qui cristallise dans la structure $F\bar{4}3m$ du groupe d'espace n°: 216. Les résultats ont montré que le Mn_2RuSi est plus stable dans la structure inverse Hg_2CuTi avec des énergies presque identiques sous les configurations ferromagnétique et ferrimagnétique. En revanche, le Mn_3Si possède des valeurs d'énergies très voisines lorsqu'il se trouve dans l'état ferrimagnétique dans les deux structures types. Les résultats des constantes du réseau calculés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques trouvées dans la littérature. De plus les énergies de formations négatives prouvent la possibilité de synthétiser expérimentalement les deux Full-Heusler étudiés, pour cette raison une étude théorique par diffraction des rayons X (de type Cu : $k\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) pour les deux composés était donc envisageable, où l'on a calculé une panoplie de paramètres plus particulièrement, l'intensité I en fonction de l'angle de diffraction 2θ , les

coefficients d'absorption massique μ_m , ou encore les facteurs de diffusion anormale f' et f'' ainsi que les facteurs de structures F . Nos résultats présentés pour ces derniers paramètres sont en parfaites accord avec ceux trouvés par une autre étude.

- Le calcul des propriétés électroniques ont été réaliser en seconde étape, les résultats des structures de bandes des Mn_2RuSi et Mn_3Si démontrent un caractère presque demi-métallique dans la configuration ferromagnétique pour le Mn_2RuSi qui se démarque par l'apparition d'un pseudo gap d'énergie dans les spins minoritaires ; par contre dans l'état ferrimagnétique on a constaté un caractère demi-métallique propre aux composés Heusler qui se distingue par deux comportements différents, métallique dans les spins majoritaires et semi-conducteur dans les spins minoritaires avec un gap d'énergie E_g égale à 0.350 eV et aussi un gap demi métallique E_{HM} estimé à 0.12 eV. En revanche le Mn_3Si , se caractérise par un comportement presque demi-métallique quand il se cristallise dans la structure type Cu_2MnAl sous la configuration ferrimagnétique avec l'apparition d'un pseudo gap dans les spins minoritaires, cependant il possède un caractère demi-métallique lorsqu'il se trouve dans la structure Hg_2CuTi toujours dans la même configuration ferrimagnétique, qui se définit par un gap d'énergie égale à 0.731 eV et un gap demi-métallique E_{HM} d'une valeur de 0.27 eV. De plus les résultats des densités d'états montrent une hybridation entre les états d des atomes Ru et Mn dans le Mn_2RuSi d'une part et d'autre part entre les états d des atomes distincts du Mn pour le Mn_3Si , par contre, les états s et p du Silicium ne participe pas à cette hybridation mais plutôt à la stabilité des deux composés.

De plus, les résultats des densités de charge illustrent une liaison de nature covalente fortement ionique dirigée à partir de l'anion Si vers le cation Ru dans le cas du Mn_2RuSi et du Si vers le cation Mn_3 dans le Mn_3Si , se cumule

de charges près des cations est issu des faibles moments magnétiques du Ru et du Mn3.

Autre propriété électronique à avoir étudié, la structure de Fermi. Nos résultats confirment le caractère demi-métallique des Heusler Mn₂RuSi et Mn₃Si, vu la présence des structures de Fermi de formes sphériques passant par le niveau de Fermi et ainsi confirmant l'aspect métallique des bandes dans les spins majoritaires d'un côté, et l'absence de surfaces de Fermi dans les spins minoritaires de l'autre.

- L'étape suivante du calcul, consistée à étudier les propriétés magnétiques des deux Heusler. Les résultats montrent des valeurs des moments magnétiques totales entières de $2 \mu_B$ et $1 \mu_B$ pour le Mn₂RuSi et Mn₃Si respectivement ce qui est en parfait accord avec la règle la Slater-Pauling.

Parallèlement à ces résultats, nous avons aussi réalisé une distorsion du réseau par effet de dilatation et de compression du paramètre de maille a , pour la quelle nous avons vérifié le caractère demi-métallique du Mn₂RuSi et Mn₃Si, ceci en traçant les courbes représentant la variation du taux de polarisation en spin en fonction du paramètre de maille a et la courbe de l'évolution du moment magnétique total μ en magnéton de Bohr en fonction toujours de ce paramètre; la conclusion ainsi tirée de ces deux schémas est que les Heusler Mn₂RuSi et Mn₃Si sont demi-métallique lorsqu'ils se trouvent dans les intervalles : [5.6Å, 5.77Å] et [5.45Å, 5.75Å] respectivement, dans les quelles les composés détient un taux de polarisation en spin de 100% ainsi qu'un moment magnétique total entier.

- Dernières propriétés à avoir effectuer, les propriétés élastiques. De ce fait, on a calculé plusieurs paramètres élastiques, tels que le module de Young (Y), le coefficient de Poisson (ν), l'anisotropie (A) et le module de cisaillement (G), qui découlent tous des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} . Certaines égalités

vérifient la ductilité du Mn_2RuSi et Mn_3Si mais pas d'autres, par conséquent et par manque de résultats expérimentales et théoriques à titre comparatif, nous n'avons pas pu trancher vis-à-vis de la ductilité ou la fragilité des composés Heusler étudiés.

Ce travail de thèse concerne donc une étude purement théorique soutenu et fondée sur le principe de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). L'ensemble des résultats trouvés dans ce travail relatifs aux Heusler Mn_2RuSi et Mn_3Si , ouvre les portes vers de nouvelles perspectives.

Subséquentement, une étude expérimentale serait nécessaire pour vérifier l'aspect ferrimagnétique demi-métallique de ces deux composés, ainsi que le taux de polarisation en spin et de ce fait inspecter l'application de ces deux composés en spintronique. De plus, une étude des propriétés thermoélectriques se verrait nécessaire et complémentaire étant donné la possibilité d'utiliser les alliages Heusler en thermoélectricité, concept essentiellement basé sur le principe de convertir la chaleur en énergie, ce qui va ainsi réduire le cout de consommation en énergie, et par la même occasion, classer ces matériaux Heusler thermoélectriques comme source d'énergie renouvelable et durable en parallèle aux autres sources déjà fonctionnelles : panneaux solaires, éoliennes, stations géothermiques ou encore à la biomasse, tous impliqués dans l'amélioration de la qualité de vie de demain et au respect de l'environnement.