

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***THESE DE DOCTORAT***

***Présentée par:*** Goual Elouered

***Spécialité :*** sciences physiques.

***Option :*** physique et chimie des matériaux.

*Intitulée*

**Etude ab-initio de la structure électronique et  
magnétique  
des Heuslers à base de manganèse.**

*Soutenue le.....*

*Devant le jury composé de :*

***Président :*** Boufadi Fatima Zohra

***MCA Université Djillali Liabes SBA***

***Examineurs :*** Tayebi Nadjia

***MCA Université Djillali Liabes SBA***

***Elkeurti Mohammed***

***Pr Université Dr Moulay Tahar Saida***

***Amara Kadda***

***Pr Université Dr Moulay Tahar Saida***

***Directeur de thèse :*** Bensaid Djillali

***MCA Centre Universitaire Aintemouchent***

***Co-Directeur de thèse :*** Moulay Nour Eddine

***MCA Université Djillali Liabes SBA***

***Année universitaire : 2019 / 2020***

# Remerciements

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon directeur de thèse D.Bensaid, (MCA) au centre universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain Temouchent, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie aussi mon co-encadreur Moulay Noureddine (MCA) à l'université de Djillali Liabes de sidi bel-abbes pour ces précieux conseils.

Je remercie tous mes amis (Zinati Azziz (MAA) à l'université de Djillali Liabes de sidi bel-abbes, Azzaz Yahia(MCB) à l'université de Djillali Liabes de sidi bel-abbes, Mebarki Hnifi (MAB) à l'université de Laghouat) de m'avoir soutenu lors de la rédaction de ce mémoire, et ce malgré les difficultés que j'ai rencontrées dans ma vie familiale, notamment la perte de mon fils Mohammed (le 09/10/2019).

Tous mes remerciements vont également aux membres de jury (Docteur Boufadi Fatima Zohra (MCA) à l'université Djillali Liabes de sidi bel-abbes pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. (Docteur Tayebi Nadja (MCA) à l'université Djillali Liabes de sidi bel-abbes. Professeur elkourti mohammed à l'université Dr Moulay Taher de Saida. Docteur Amara Kadda (MCA) à l'université Dr Moulay Taher de Saida, d'avoir accepté d'examiner et juger ce travail) .

En fin, je remercie tous les membres de ma famille pour m'avoir poussé pour aller jusqu'au bout.

# Résumé

Mn<sub>2</sub>PtSn tétragonale est prometteuse pour les appareils spintroniques, en particulier pour les appareils basés sur STT. Nous appliquons le formalisme DFT pour effectuer une étude détaillée des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des cristaux de Mn<sub>2</sub>PtSn. La dépendance des constantes élastiques  $C_{ij}$  pour la structure cubique et tétragonale, les modules élastiques  $B$ ,  $G$  et l'anisotropie  $A$ , plus les propriétés mécaniques associées sont étudiées. Les températures de Curie et les moments magnétiques dans la phase cubique et tétragonale ont été calculés. Mn<sub>2</sub>PtSn peut être étudié en structure cristalline tétragonale inverse avec un ordre de spin antiferromagnétique. En raison de l'anisotropie magnétique élevée, de la faible aimantation et de la forte polarisation de spin au niveau de Fermi, ce matériau devrait être prometteur pour les applications STT.

# Abstract

Mn<sub>2</sub>PtSn tetragonal is which are promising for spintronic devices, especially for STT based devices. We apply the DFT formalism to make a detailed study of the structural, magnetic and electronic properties for Mn<sub>2</sub>PtSn crystals. The dependence of the elastic constants  $C_{ij}$  for cubic and tetragonal structure, the aggregate elastic moduli B, G and the anisotropy A, more the related mechanical properties are investigated.

The Curie temperatures and the magnetic moments in both the cubic as well as tetragonal phases have been calculated. Mn<sub>2</sub>PtSn can be study in inverse tetragonal crystal structure with antiferromagnetic spin order. Because of the high magnetic anisotropy, low magnetization, and high spin polarization at the Fermi level, this material is expected to be promising for STT applications.

# المخلص

Mn<sub>2</sub>PtSn الرباعية هي مركبات واعدة في صناعة الاجهزة للنوع الإلكتروني الدوراني (spintronic) ، خاصة بالنسبة للأجهزة STT . قمنا بتطبيق نظرية الكثافة الدالية DFT لإجراء دراسة مفصلة للخصائص البنيوية ، المغناطيسية و الالكترونية للمركب Mn<sub>2</sub>PtSn كما تم اعتماد الثوابت المرنة C<sub>ij</sub> للهيكليين المكعب و الرباعي ، المعاملات المرنة الكلية B ، G ، والتباين A و هذا ليتم بحث الخواص الميكانيكية ذات صلة بالمركب . تم حساب درجات حرارة كوري والعزوم المغناطيسية في كل من المرحلتين المكعبة والرباعية . يمكن دراسة Mn<sub>2</sub>PtSn في هيكل بلوري رباعي العكسي بترتيب مغزلي مغنطيسي . بسبب تباين المغناطيسية العالية والمغطة المنخفضة واستقطاب الدوران العالي على مستوى فيرمي ، من المتوقع أن تكون هذه المادة واعدة لتطبيقات STT .

# Liste d'abréviations.

(HFM) : semi-métalliques ferromagnétiques.

(GMR) : magnéto-résistance géante.

(TMR) : magnéto-résistance à effet tunnel.

(AMR) : magnéto-résistance anisotrope.

(CMR) : La magnéto-résistance colossale.

$k_B$  : Constante de Boltzmann ( $k_B = 1.38064852 \times 10^{-23}$  j/k)

(MCA) : Anisotropie magnéto-cristalline.

(MAE) : Energie d'anisotropie magnéto-cristalline.

(STT) : spin Transfer torque (couple de transfert de spin).

## Table des matières.

Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I :</b> .....	<b>généralités sur les alliages Heusler</b>
<b>I.1) Structure cristalline des composés Heusler</b> .....	<b>6</b>
I.1.1) Composés Full-Heusler .....	6
I.1.2) Composés demi-Heusler .....	7
I.1.3) Composés Heusler inverses .....	7
I.1.4) Composés de Heusler quaternaires .....	8
I.1.5) Composés de Heusler à distorsion tétragonale .....	9
<b>I.2) Propriétés magnétiques des matériaux</b> .....	<b>11</b>
I.2.1) Origine magnétisme d'une assemblé d'atomes .....	11
I.2.2) différents types de magnétisme .....	14
I.2.3) La température de Curie .....	17
I.2.4) La température de Néel .....	17
<b>I.3) Les demi-métaux</b> .....	<b>18</b>
<b>I.4) Application des composés Heusler en tant que produits semi-métalliques ferromagnétique</b> .....	<b>19</b>
I.4.1) Dispositifs spintronique.....	20
I.4.1.1) Magnétorésistance.....	21
I.4.1.2) Magnétorésistance géante (GMR) .....	22
I.4.1.3) Magnétorésistance de vanne à spin .....	23
I.4.1.4) Magnétorésistance colossale(CMR).....	23
I.4.1.5) Magnétorésistance en tunnel.....	24
I.4.1.6) Dispositifs de commutation de spin et de couple de rotation .....	25
Références bibliographique .....	26
<b>Chapitre II :</b> .....	<b>Méthodes numériques</b>
<b>II.1) Introduction</b> .....	<b>30</b>
<b>II.2) Résolution de l'équation de Schrödinger</b> .....	<b>30</b>
II.2.2) Approximation adiabatique .....	31
II.2.2.a) Approximation de Hartree .....	32
II.2.2.a) Approximation de Hartree-Fock(1930).....	34

<b>II.3) La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	36
II.3.1) Théorème de Hohenberg-Kohn .....	37
II.3.1.a) Première théorème .....	37
II.3.1.b) Deuxième théorème .....	38
II.3.2) L'idée de Kohn et Sham.....	39
II.3.3) Equation de Kohn et Sham.....	40
II.3.4) L'approximation de la densité locale (LDA) .....	41
II.3.5) L'approximation de gradient généralisée (GGA).....	42
II.3.6) Procédure d'auto-cohérence du calcul du potentiel.....	43
<b>II.4) Introduction</b> .....	46
<b>II.5) La méthode des ondes planes augmentés</b> .....	46
II.5.1) La méthode APW .....	47
II.5.2) Les rôles des énergies de linéarisation( $E_L$ ) .....	49
II.5.3) Les fonctions radiales non relativistes .....	50
II.5.4) Les fonctions radiales relativistes .....	51
II.5.4) Potentiel d'échange et corrélation .....	55
II.5.6) Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	57
II.5.7) Les fenêtres d'énergie multiple .....	57
II.5.8)Le Développement en orbitales locales .....	58
II.5.9) Implémentation de la méthode FP-LAPW dans le code wien2k.....	59
Références bibliographiques.....	62
<b>Chapitre III :</b> .....	<b>Résultats et discussion</b>
III.1) Introduction.....	65
III.2) Détail de calcul.....	65
III.3) Résultats et discussion .....	66
III.3.1) Propriétés structurales.....	66
III.3.2) Propriétés mécaniques .....	70
III.3.2.1) rappel sur l'élasticité.....	70
III.3.2.1.a) les constants élastiques .....	71
III.3.2.1.b) Notions de Voigt.....	71
III.3.2.2) propriétés élastiques .....	72
III.3.3) structure électronique et magnétique.....	76

III.3.3.1) Propriétés électroniques .....	76
III.3.3.1.a) densité d'état électronique total et partielle .....	79
III.3.3.2) propriétés magnétiques .....	83
III.3.4) couplage d'échange et température de Debye .....	86
III.3.5) conclusion générale .....	88
Références bibliographiques.....	89

## Table des figures

<b>I.1:</b> Différents types de structures de Heusler. Structures Full-Heusler (a), Demi-Heusler (b), Inverse-Heusler (c) et Quaternaire-Heusler(d).....	6
<b>I.2:</b> Structure inverse et régulière pour les composés Heusler à base de $Mn_2$ . La structure inverse et la structure régulière peuvent être formées pour les composés Heusler à base de $Mn_2$ en fonction du numéro atomique de l'élément en position Y.....	9
<b>I.3:</b> Structures de Heusler régulières (a) et inverses (b) et leurs cellules unitaires déformées tétraгонаlement.....	11
<b>I.4 :</b> principales contributions du magnétisme dans la matière condensé .....	13
<b>I.5 :</b> illustration de l'état paramagnétique .....	14
<b>I.6 :</b> illustration de l'état ferromagnétique .....	15
<b>I.7 :</b> illustration de l'état ferrimagnétique.....	16
<b>I.8 :</b> illustration de l'état antiferromagnétique .....	16
<b>I.9 :</b> Courbe de première magnétisation et boucle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique .....	17
<b>I.10:</b> Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un ferromagnétique, (e) un ferromagnétique demi-métallique, et(f) un ferrimagnétique demi-métallique[26].....	19
<b>I.11:</b> Système multicouche Fe-Cr-Fe avec couplage d'échange ferromagnétique gauche) et antiferromagnétique (à droite) entre les couches de fer .....	23
<b>I.12:</b> Schéma du GMR à vanne de spin. Une configuration parallèle des moments magnétiques est montrée à gauche et une configuration antiparallèle à droite. $\uparrow$ est un électron de spin-up et $\downarrow$ est un électron de spin-down, NM représente un métal non magnétique et FM un métal ferromagnétique. Les flèches noires verticales dans les couches ferromagnétiques indiquent la direction des spins majoritaires et les lignes fines à travers les vannes de spin présentent le chemin des électrons. Un pli dans le trajet montre la diffusion d'un électron. La taille des résistances dans les circuits électriques indique la quantité de résistance (schéma) .....	24
<b>I.13:</b> Effet de la magnéto-résistance dans un tunnel (TMR) dans un dispositif à jonction tunnel magnétique (MTJ). Lorsque les aimantations sont alignées parallèlement (à gauche), la résistance de déformation est faible et lorsqu'elles sont alignées de manière antiparallèle (à droite), la résistance du dispositif est grande .....	25
<b>I.14:</b> Commutation de transfert de spin. Deux couches ferromagnétiques séparées par une mince couche non magnétique. $m_1$ et $m_2$ indiquent la direction de la majorité des spins dans la couche libre et la couche de référence épinglée, respectivement. Les flèches blanches indiquent le courant polarisé en rotation. Le sens de l'aimantation dans la couche libre ( $m_1$ )	

<i>peut être inversé avec une intensité de courant su ffi sante, comme indiqué par la flèche à deux pointes.....</i>	26
<b>II. 3 :</b> <i>schéma de la procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du systhème .....</i>	44
<b>II.2 :</b> <i>Potentiel « Muffin-tin » .....</i>	47
<b>II.2</b> <i>Calcul du potentiel d'échange et de corrélation .....</i>	56
<b>II.3</b> <i>exemple de fenêtres avec un état semi-cœur .....</i>	58
<b>II.4 :</b> <i>l'organigramme du code Wien2k .....</i>	59
<b>III. 1.</b> <i>Structure cristalline de Mn<sub>2</sub>PtSn, pour les deux structures: structure cubique inverse (F<math>\bar{4}</math>3m) à gauche. Et la structure tétragonale inverse (I<math>\bar{4}</math>m2) à droite, avec Mn<sub>1</sub> (sphères rouges) assis dans le plan Mn–Sn et Mn<sub>2</sub> (sphères jaunes) assis dans les plans Mn–Pt. Les atomes Sn sont représentés par des sphères vertes .....</i>	67
<b>III.2 :</b> <i>variation de l'énergie totale du Mn<sub>2</sub>PtSn (cubique) en fonction du volume. (a) .....</i>	69
<b>III.3:</b> <i>variation de l'énergie totale du Mn<sub>2</sub>PtSn(Tétragonale) en fonction du volume (b) et c/a .(c).....</i>	69
<b>FigureIII.4:</b> <i>Les différentes contributions de force qui agissent sur les faces d'un cube unitaire. ....</i>	70
<b>III.5.a :</b> <i>Calcul des structures de bandes à (spin up) et (spin down)pour Mn<sub>2</sub>PtSn cubique (F<math>\bar{4}</math>3m) le long des axes à haute symétrie de la première zone de Brillouin .....</i>	77
<b>III.5.b :</b> <i>Calcul des structures de bandes à (spin up) et (spin down)pour Mn<sub>2</sub>PtSn tétragonale (I<math>\bar{4}</math>m2) le long des axes à haute symétrie de la première zone de Brillouin .....</i>	78
<b>III.6.a :</b> <i>Densité d'états totale et partielle de a) cubiques (F<math>\bar{4}</math> 3m) Mn<sub>2</sub>PtSn .....</i>	80
<b>III.6.a.1 :</b> <i>Densité d'état partielle des états eg – t2g dans Mn<sub>1</sub> (F<math>\bar{4}</math> 3m) Mn<sub>2</sub>PtSn .....</i>	80
<b>III.6.a.2</b> <i>Densité d'état partielle des états d dans Mn<sub>2</sub> et Pt pour (F<math>\bar{4}</math> 3m) Mn<sub>2</sub>PtSn .....</i>	80
<b>III.6.b :</b> <i>Densité d'états totale et partielle de b) tétragonale ( I<math>\bar{4}</math>m2) Mn<sub>2</sub>PtSn... .....</i>	81
<b>III.7</b> <i>Structure magnétique de Mn<sub>2</sub>PtSn, pour les deux structures: cubique inverse (F<math>\bar{4}</math>3m). Et la structure tétragonale inverse (I<math>\bar{4}</math>m2) .....</i>	83

## Liste des tableaux.

**Tableau I.1:** Occupations de sites non équivalentes dans la structure de type C1b. ....7

**Tableau I.2:** Différentes occupations de sites pour la structure de type Y M attribué l'élément de groupe principal. ....09

**Tableau III. 1 :** Paramètres de réseau  $a$  ,  $c/a$ , module compressibilité  $B$  (GPa), variation de volume relative  $C_{(t/c)}$  et différences d'énergie  $\Delta E$  entre les phases cubique et tétragonale, respectivement, pour  $Mn_2PtSn$  par rapport à d'autres phases expérimentales et théoriques résultats. ....67

**Tableau III.2 :** Vitesse longitudinale, transversale et moyenne du son ( $v_l$ ,  $v_t$ , et  $v_m$ ) en (m / s) ainsi que la température de Debye( $\theta_D$ ) et la température de fusion pour le composé  $Mn_2PtSn$  .....74

**Tableau III. 3 :** Constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  (en GPa), module d'élasticité ( $G$  et  $E$ ) (en GPa), coefficient de Poisson ( $\nu$ ), rapport  $B / G$ , facteur de cisaillement anisotrope pour les deux plans de cisaillement différents ( $A_1$  et  $A_2$ ) pour les phases cubique et tétragonale pour  $Mn_2PtSn$ . ....75

**Tableau III.4 :** Moment magnétique total et local calculé (en magnétons de Bohr  $\mu_B$ ) pour les phases cubique et tétragonale dans l'ordre ferromagnétique et antiferromagnétique pour  $Mn_2PtSn$  .....84

**Tableau III.5.** La polarisation de spin calculée au niveau de Fermi  $P_c$ ,  $P_t$ , température de Curie en Kelvin de  $T_{(C,t)}$  tétragonale (C, t) et  $T_{C,c}$  cubique (C, c) pour le composé  $Mn_2PtSn$ . Les changements dus à la transformation tétragonale sont répertoriés comme  $\Delta T_{(C,t-c)}$ . ....87



---

***INTRODUCTION***  
***GÉNÉRALE***

---

## Introduction générale :

Les matériaux magnétiques modernes conviennent aux développements avancés dans différents domaines de la technologie, tels que l'industrie automobile, l'aéronautique, la robotique, la médecine, la technologie de l'information, etc.

L'origine microscopique des propriétés magnétiques statiques et dynamiques, qui rend ces matériaux intéressants pour les applications, est basée sur la physique du spin électronique. Dans ce sens, le magnétisme peut être décrit comme un phénomène qui implique des interactions dépendantes du spin entre les Fermions dans un système à plusieurs électrons fournis par échange et couplage spin-orbite.

Avec la découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par Albert Fert [1] et Peter Grünberg [2], récipiendaire du prix Nobel de physique en 2007, un nouveau domaine de recherche basé sur les phénomènes de transport dépendant du spin est apparu, qui combinait magnétisme et microélectronique: spintronique. Bien que pré-Des expériences de tunnels de ferromagnétique-supraconducteur ont été lancées par Meservey et Tedrow [3], et les premières expériences sur les tunnels ; tunnel magnétique Jullière [4] dans les années 1970 déjà, c'était le GMR effet qui a suscité un vif intérêt de la communauté scientifique pour ce sujet.

L'effet GMR a été observé dans des structures en film mince, composées en alternant couches ferromagnétiques et non magnétiques. Un grand changement dans la résistance en fonction sur l'orientation magnétique relative des couches ferromagnétiques adjacentes, que ce soit parallèle (faible résistance) ou antiparallèle (résistance élevée), un alignement est observé.

Cet effet a non seulement révolutionné le secteur des disques durs, mais également stimulé de nouveaux domaines de recherche dans le but de comprendre le phénomène, ainsi que l'étude d'un large champ de matériaux magnétiques pouvant être convenable à des applications dans des dispositifs spintroniques tels que les vannes de spin [5] capteurs de tête de lecture pour disques durs ou jonctions à effet tunnel magnétique [6,7], basé sur l'effet tunnel de magnétorésistance (TMR), pour (Magnetic Random Mémoire) d'accès (MRAM) [8, 9, 10], utiles pour le stockage des informations.

La **RTM** est un effet de transport de spin important entre deux couches ferromagnétiques (électrodes) séparées par une barrière isolée décrivant la magnétorésistance, due au flux de courant à travers la barrière de tunneling, qui dépend

fortement de l'orientation relative de la magnétisation des électrodes et peut-être changé par un champ magnétique appliqué.

Ferromagnétiques fortement polarisés, tels que les semi-conducteurs magnétiques dilués (**DMS**) [11] et les ferromagnétiques semi-métalliques (**HMF**) [12], sont des matériaux essentiels pour le développement technologique.

Les DMS sont des semi-conducteurs non magnétiques, qui ont été dopés avec des atomes de métaux porteurs d'un moment magnétique atomique élevé. L'origine du ferromagnétisme est expliquée par les mécanismes d'échange de Zener et il est directement lié à la densité des porteurs de charges. De plus, leur semi-conductivité est liée aux bandes interdites permettant des interactions avec des photons (induit optiquement magnétisme). Les propriétés multifonctionnelles rendent ces matériaux intéressants pour les dispositifs spintroniques. Ils sont particulièrement intéressants pour l'injection de spin en raison du fait qu'il n'y a pas d'énorme décalage de conductivité à l'interface entre deux couches de matériau semi-conducteur et ferromagnétique. Néanmoins, beaucoup d'entre eux ont l'inconvénient de présenter des températures basses Curie ce qui les rend non convenables aux applications à température ambiante.

**HMF** sont des métaux avec une structure de bande inhabituelle. À l'énergie de Fermi, ils possèdent une bande interdite pour une bande de spin devenu métallique pour l'autre, caractérisés par 100% de polarisation de spin. Quatre types de **HMF** ont été théoriquement prédits : composés d'oxydes, pérovskites, composés de zinc-blende et Heusler alliages [12]. En particulier, de nombreux alliages Heusler ont été considérés comme potentiels candidats pour montrer des propriétés demi-métalliques avec une température de Curie élevée clairement au-dessus de la température ambiante et une bande interdite relativement grande au niveau de l'énergie de Fermi [13, 14, 15]. Ce sont des matériaux avec la composition  $X_2YZ$  et un  $L2_1$  structure cristallographique. Dans le domaine de la recherche de matériaux semi-métalliques et leurs propriétés, deux domaines principaux doivent être considérés:

D'une part, il existe des calculs théoriques et des prédictions. L'avantage des étapes de cette approche informatique est: aucun échantillon n'est nécessaire, aucun des matériaux peuvent être étudié et de nouveaux matériaux peuvent être conçus. Aussi des nouvelles théories des modèles réticulaires sont développées et les matériaux déjà existants peuvent être mieux compris. La théorie tente également de prédire à quel point les matériaux sont stables et la possibilité de les réaliser expérimentalement.

Cependant, la validité des prédictions théoriques est limitée. 100% spin polarisé. La théorie concernant les principes de base permet de prédire la formation de demi-ferromagnétiques métalliques calculs dans le cas idéal où la température est  $T = 0$  K et spin-orbital les interactions sont négligées. Dans le cas de matériaux comme les alliages Heusler, où la température de Curie est assez supérieure à la température ambiante, ces hypothèses sont justifiées à basses températures et de petites interactions spin-orbite. Cependant, dans une situation plus réaliste, où le matériau est à la température ambiante, la comparaison n'est plus fiable. Dans ce cas, les effets de la température doivent être pris en compte. De plus, la plupart des calculs sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), dans la densité locale (LDA) ou l'approximation de gradients généralisés (GGA) et il a été démontré que ces méthodes sous-estiment la bande interdite [16].

Méthodes théoriques améliorées, qui incluent toutes ces contributions et le développement de nouveaux modèles pour mieux comprendre comment le comportement à moitié métallique de différents matériaux est affecté par les effets mentionnés ci-dessus, sont pertinents pour mieux interpréter les résultats expérimentaux. Il y a des études théoriques sur la structure de bande électronique qui analyse séparément l'influence de différents types des contributions comme les effets de la température, le désordre, le dopage [17], l'électron-magnon interactions [18], et effets de surface / interface [19, 20, 21] pour différents Heusler composés. Il convient de noter que la théorie représente une difficulté importante puisque les prédictions restent dans le fait que toutes ces contributions affectent chaque composé Heusler d'une manière différente. Aucune théorie générale ne peut être appliquée.

Dans ce mémoire, nous allons étudier les propriétés structurales électroniques, mécaniques et magnétiques des alliages Full-Heusler du composé  $Mn_2PtSn$  dans les deux structures inverses : quadratique  $I\bar{4}m2$  et cubique  $F\bar{4}3m$  par la méthode d'approximation du gradient généralisée (GGA) implanté dans le code Wien2K qui est basé sur la méthode de la fonctionnelle de la densité. Après cette introduction générale, notre travail est exposé en trois chapitres.

- ✓ Dans le premier chapitre, on parle généralement sur les alliages Heuslers et les matériaux utilisés dans ces alliages, quelques phénomènes liés à la technologie.

- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la description de la théorie de la densité fonctionnelle DFT.
- ✓ On regroupe les différents résultats obtenus dans le troisième chapitre.

Enfin, on termine cette étude par une conclusion générale.

## Références :

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B*, 39, 4828 (1989).
- [3] P. M. Tedrow, and M. Meservey, *Phys. Rev. Lett.*, 26, 192 (1971).
- [4] M. Jullière, *Phys. Lett.*, 54A, 225 (1975).
- [5] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and D. R. Wilhoit., *J. App. Phys.*, 69, 4774 (1991).
- [6] S. Okamura, A. Miyazaki, and S. Sugimoto, N. Tezuka, K. Inomata, *App. Phys. Lett.*, 86, 232503 (2005).
- [7] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, *App. Phys. Lett.*, 88, 022503 (2006).
- [8] J. M. Daughton, *Thin Solid Films*, 216, 162 (1992).
- [9] W. C. Black Jr, and B. Das., *J. App. Phys.*, 87, 6674 (2000).
- [10] A. Ney, C. Pampuch, R. Koch, and K. Ploog., *Nature*, 418, 509 (2002).
- [11] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mas̆ec, J. Kŭcera, and A. H. MacDonald, *Rev. Mod. Phys.*, 78, 809 (2006).
- [12] M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, and R. A. deGroot, *Rev. Mod. Phys.*, 80, 315 (2008).
- [13] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, *Physica B*, 245, 1 (1998).
- [14] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, and R. M. Nieminen, *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, 2017 (1999).
- [15] I. Galanakis, and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B*, 66, 134428 (2002).
- [16] H. F. Kino, F. Aryasetiawan, I. Solovyev, T. Miyake, T. Ohno, K. Terakura, *Physica B*, 329, 858 (2003).
- [17] I. Galanakis, and Ph. Mavropoulos, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 315213 (2007).
- [18] V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 315201 (2007).
- [19] I. Galanakis, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 6329 (2002).
- [20] S. J. Jenkins, and D. A. King, *Surf. Science*, 501, 185 (2002).
- [21] A. Sakuma, Y. Toga, and H. Tsuchiura, *J. App. Phys.*, 105, 07C910 (2009).

---

***CHAPITRE I :***  
***GÉNÉRALITÉS SUR LES***  
***ALLIAGES HEUSLER***

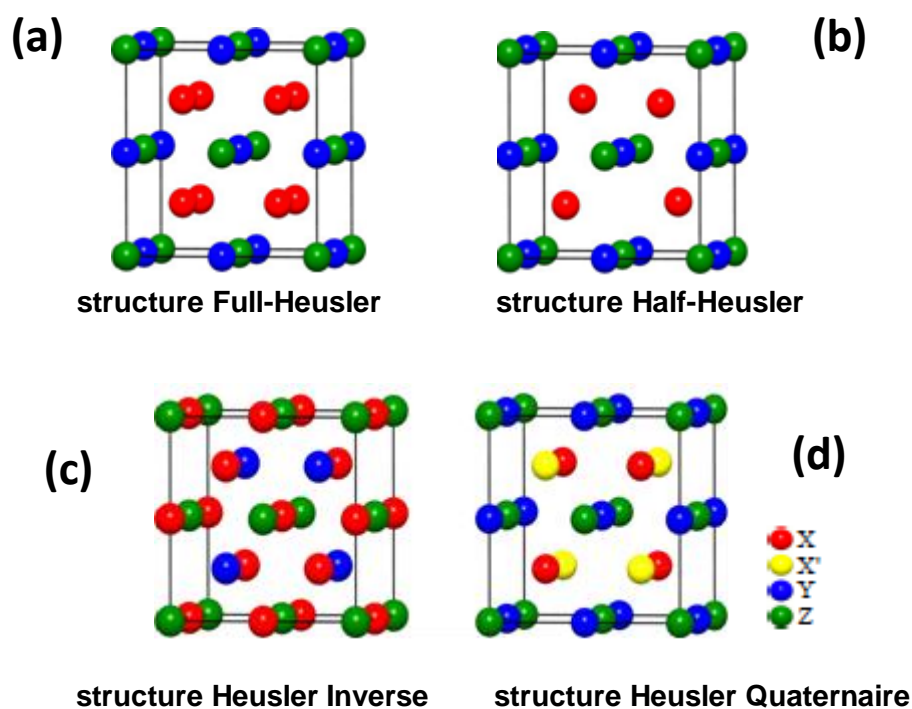
---

## I.1) Structure cristalline des composés Heusler

### I.1.1) Composés Full-Heusler

Le  $X_2YZ$  ( $X, Y$  = métaux de transition,  $Z$  = élément du groupe principal) composés Heusler sont des intermétalliques ternaires de stœchiométrie 2: 1: 1 [1, 2]. Ces composés cristallisent dans la structure cubique ( $Fm\bar{3}m$ , groupe d'espace n ° 225) avec  $Cu_2MnAl$  ( $L2_1$ ) comme prototype [3, 4, 5, 6, 7]. Les atomes  $X_2$  forment un sous-réseau cubique primitif et adjacent.

Les cubes de ce sous-réseau  $X_2$  sont remplis en alternance par des atomes  $Y$  ou  $Z$  (voir **Figure I.1**). La cellule primitive de la structure  $L2_1$  contient quatre atomes qui forment la base de la cellule primitive (fcc). Le résultat est un réseau avec la symétrie  $Fm\bar{3}m$  où les positions de Wyckoff **4a** (0, 0, 0), **4b** (1/2, 1/2, 1/2) et **8c** (1/4, 1/4, 1/4) sont occupées par  $Z, Y$  et  $X_2$ , respectivement.



**Figure I.1:** Différents types de structures de Heusler. Structures Full-Heusler (a), Demi-Heusler (b), Heusler Inverse (c) et Heusler Quaternaire (d).

### I.1.2) Composés demi-Heusler

Les composés Half-Heusler (formule générale:  $XYZ$ ,  $X$  et  $Y$  = métaux de transition,  $Z$  = élément de groupe principal) cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique (groupe d'espace n° 216,  $F\bar{4}3m$ ,  $C1_b$ ) qui est une variante ordonnée ternaire de la structure  $CaF_2$  et peut être déduite de la structure de type  $ZnS$  tétraédrique en remplissant les sites du réseau octaédrique (**Figure 1.2 (b)**). Les composés  $C1_b$  de la composition  $XYZ$  sont constitués de trois sous-réseaux **fcc** interprétants, chacun occupé par les atomes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  [8]. Les positions occupées correspondantes de Wyckoff sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Le tableau I.1 résume trois arrangements atomiques inéquivalents possibles pour ce type de structure.

**Tableau I.1:** Occupations de sites non équivalentes dans la structure du type  $C1_b$ . Les atomes sur les positions Wyckoff 4a et 4c forment un sous-réseau de type  $ZnS$ , les atomes sur 4b occupant les trous octaédriques.

	4a	4b	4c
	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)
<b>Type I</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>Type II</b>	<b>Z</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>Type III</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>X</b>

### I.1.3) Composés de Heusler inverses

Dans les composés  $X_2YZ$ , si le numéro atomique de  $Y$ ,  $Z$  ( $Y$ ) est supérieur à celui de  $X$ ,  $Z$  ( $X$ ), de la même période ( $Z$  ( $Y$ ) >  $Z$  ( $X$ )), une structure de Heusler inverse ( $F\bar{4}3m$ , groupe d'espace n° 216) est observée. Il peut également apparaître dans les composés contenant des métaux de transition de différentes périodes [9]. En général, l'élément  $X$  est plus électropositif que  $Y$ .

Contrairement à la structure normale de Heusler où tous les atomes  $X$  remplissent les trous tétraédriques (**voir figure I.2**), dans la structure inverse de Heusler, les atomes  $X$  et  $Z$  forment un réseau de sels minéraux permettant d'obtenir une coordination octaédrique des atomes  $X$  et  $X$  restants. Et les atomes  $Y$  remplissent les

trous tétraédriques avec une symétrie quadruple. La figure (I.2) montre les deux trous octaédriques et tétraédriques pour la structure de Heusler inverse. Cette structure est toujours décrite par quatre sous-réseaux fcc interpénétrés, mais les atomes X ne forment pas un simple réseau cubique. Au lieu de cela, ils sont placés aux positions Wyckoff 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4a (0, 0, 0) respectivement

(voir Figure 1.1 (c)). AgLi<sub>2</sub>Sb est le prototype de cette structure [10] (l'ancienne version imprimée de Pearson's Hand book utilisait CuHg<sub>2</sub>Ti [9] mais la version électronique utilisait correctement le prototype AgLi<sub>2</sub>Sb [10, 11]). Il est également possible de souligner la différence avec les composés de Heusler normaux en exprimant la formule sous la forme (XY)XZ. La structure de Heusler inverse est fréquemment observée pour les matériaux à base de Mn<sub>2</sub> avec Z(Y) > Z(Mn) (voir Figure 1.2). Mn<sub>2</sub>CoSn ou (MnCo)MnSn est l'exemple le plus important de cette structure [12, 13].

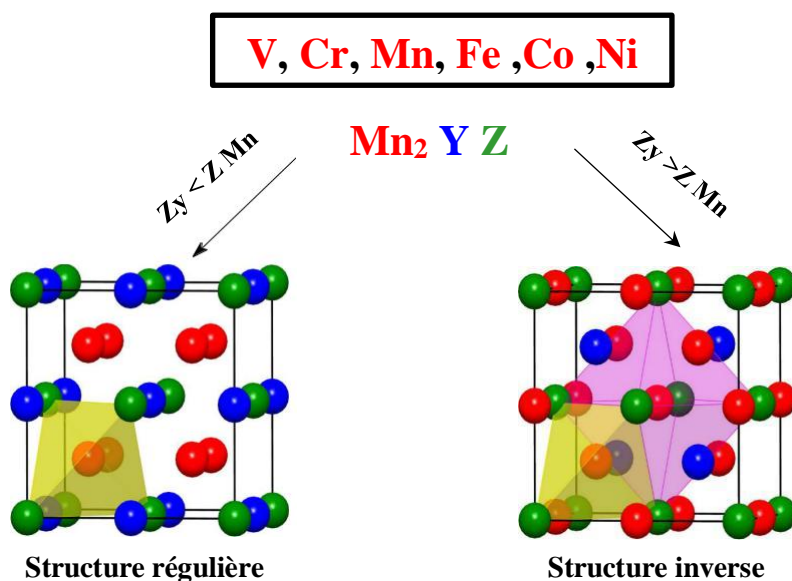
#### I.1.4 Composés de Heusler quaternaires :

Lorsqu'un des deux atomes X des composés X<sub>2</sub>YZ (composés de Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X', un composé quaternaire de composition X'X<sub>2</sub>YZ est formé. Une symétrie  $F\bar{4}3m$  (groupe d'espace n° 216) est générée. Le prototype de cette structure de type Y de composés de Heusler quaternaires est LiMgPdSn [14, 15]. Trois superstructures non équivalentes possibles basées sur les différentes positions des quatre atomes existent pour ce type de structure [16]. Différentes occupations de site pour cette structure sont présentées au tableau I.2.

**Tableau I.2:** Différentes occupations de sites pour la structure de type (Y M) attribué l'élément du groupe principal. Notez que l'échange des atomes entre les positions 4a et 4b ou 4c et 4d et entre les groupes (4a, 4b) (4c, 4d) ne modifie pas la structure en raison de la symétrie suggérée par le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . En L2<sub>1</sub>, les positions (4c, 4d) deviennent équivalentes et se combinent avec 8c.

	4a	4c	4b	4d
	(0,0,0)	(1/4,1/4,1/4)	(1/2,1/2,1/2)	(3/4,3/4,3/4)
Y Type I	M	Fe	Mn	Co
Y Type II	M	Mn	Fe	Co
Y Type III	Fe	M	Mn	Co

pour le composé  $\text{CoFeMnM}$  (M est un élément du groupe principal) à titre d'exemple. Comme le montre la figure I.1 (d), la structure de type  $\text{LiMgPdSn}$  présente une cellule fcc primitive avec une base contenant quatre atomes sur les positions Wyckoff 4a à 4d, qui forment une cellule cubique plus grande. L'échange d'atomes entre les positions 4a et 4b ou 4c et 4d et entre les groupes (4a, 4b) (4c, 4d) ne modifie pas la structure en raison de la symétrie impliquée par le groupe spatial  $F\bar{4}3m$ .



**Figure I.2:** Structure inverse et régulière pour les composés Heusler à base de  $\text{Mn}_2$ . La structure inverse et la structure régulière peuvent être formées pour les composés Heusler à base de  $\text{Mn}_2$  en fonction du numéro atomique de l'élément en position Y.

### I.1.5) Composés de Heusler avec distorsion tétragonale :

Jusqu'à présent, seuls quelques matériaux de Heusler distordus tétragonaux ont été étudiés à fond,  $\text{Rh}_2\text{YSn}$  (Y = V, Cr, Fe ou Co) [17] et  $\text{Mn}_{3-x}\text{Ga}$  [3, 4] sont les exemples les plus marquants. Une distorsion tétragonale est observée pour les

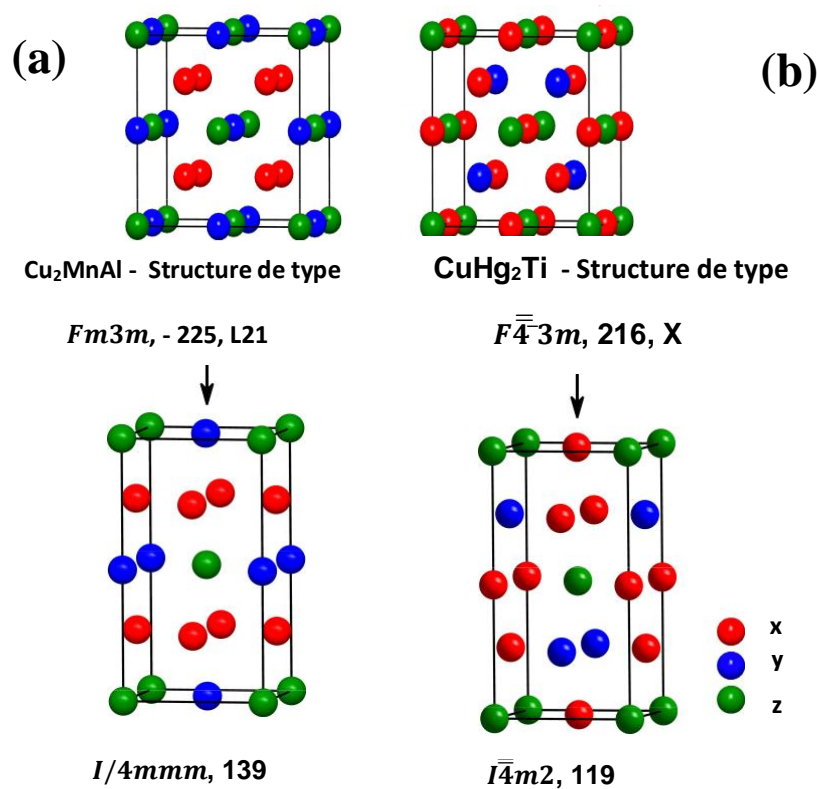
composés de  $Mn_2YZ$  cristallisant dans la structure inverse de Heusler. Dans cette structure, les atomes de Mn occupent deux sites latéraux différents, l'un avec une tétragonale et l'autre avec une coordination octaédrique (voir figure I.2). K'ubler a montré que l'atome de Mn sur le site octaédrique possède un état d'oxydation de +3 ( $Mn^{3+}$ ,  $d^4$ ) [18]. Selon la théorie du champ cristallin, les orbitales  $t_{2g}$  à triple dégénérescence et l'une des orbitales à double dégénération, par exemple, sont occupées par un seul électron.

Pour un seul ion  $d^4$  à spin élevé dans un environnement octaédrique. Cette configuration électronique n'est pas favorisée sur le plan énergétique et de l'énergie peut être obtenue par une distorsion de l'octaèdre. Un allongement et une compression sont possibles. Ces distorsions entraînent une diminution des niveaux d'énergie des orbitales occupées. Ce phénomène est souvent appelé distorsion de Jahn-Teller. Les rapports  $c/a$  pour les alliages de Heusler indiquent généralement une distorsion comparable ou supérieure à celle observée dans les spinelles tétragonaux contenant les ions de Jahn-Teller  $Mn^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  [17,19]. L'apparition de cette distorsion tétragonale est attribuée à une instabilité électronique du groupe Jahn-Teller. Dans le type de bande de l'effet de Jahn-Teller, les bandes dégénérées dans le système cubique ne le sont plus dans le système tétragonal, ce qui permet une repopulation des électrons vers les bandes d'énergie inférieure. Contrairement à l'effet habituel de Jahn-Teller, qui montre une division des niveaux d'énergie, l'effet principal dans la bande de Jahn-Teller est une modification de la largeur des niveaux d'énergie - un rétrécissement des bandes dérivées d'orbitales qui se chevauchent la direction de l'élongation du cristal et l'élargissement des bandes qui se chevauchent dans la direction de la contraction. Par exemple, les orbitales à bande étroite  $3d$ - $eg$  sont dégénérées dans la structure cubique, mais dans la structure tétragonale, pour  $c/a > 1$ , la bande  $dz_2$  se rétrécira et la bande  $dx_2-y_2$  s'élargira en raison d'un chevauchement réduit de l'orbite [17,20,21]. Ceci permet un transfert net d'électrons  $3d$  vers la bande  $dx_2 - y_2$ .

La cellule unitaire cubique subit un allongement suivant l'axe  $c$ , dans le cas des composés  $Mn_2YZ$  [7]. Par conséquent, comme pour la structure cubique de Heusler, deux types différents de structures sont connus pour la cellule tétragonale (voir **figure I.3**). Comme le montre la figure 1.3, une cellule tétragonale régulière (**figure I.3 (a)**) dérivée de la structure de type  $Cu_2MnAl$  (structure de Heusler complète) et

une cellule tétragonale inverse (**figure I.3 (b)**) dérivée de la structure  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ -structure de type (structure de Heusler inverse). La symétrie de la structure tétragonale régulière est de  $I4/mmm$  (groupe d'espace n°139). Dans cette

structure, les atomes X occupent la position de Wyckoff, 4d (0, 1/2, 1/4), les atomes Y et Z sont situés en 2b (0, 0, 1/2) et 2a (0, 0, 0), respectivement. Si  $X = Y$ , comme le composé  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ , la symétrie devient  $\text{DO}_{22}$  (prototype  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ) [4]. Dans la structure tétragonale inverse ( $I\bar{4}m2$ , groupe d'espace n°119), deux atomes de Mn occupent deux sites de réseau différents, l'un avec une coordination tétragonale et l'autre avec une coordination octaédrique. Le premier atome de Mn est situé à la position 2b de Wyckoff (0, 0, 1/2), tandis que le deuxième atome de Mn et l'atome Y sont placés à la position de Wyckoff 4d (0, 1/2, 1/4). Enfin, l'atome Z occupe la position 2a (0, 0, 0).



**Figure I.3:** Structures de Heusler régulières (a) et inverses (b) et leurs cellules unitaires déformées tétragonalement.

Expérimentalement, la distorsion tétragonale devient évidente en divisant le réflexe cubique (220) en réflexes (112) et (200) dans le diagramme DR correspondant. Selon la direction de la distorsion (allongement ou compression), les réflexes se déplacent vers des angles de diffusion plus petits ou plus grands par rapport au réflexe cubique (220). Par conséquent, la distance entre les réflexes (112) et (200) est une mesure du degré de distorsion. A partir de la série des réflexes (112) et (200), on peut décider si  $c/a > 1$  ou  $c/a < 1$ . Lorsque le réflexe (200) apparaît après le réflexe (112), cela signifie que  $c/a > 1$  et qu'un allongement est survenu dans la cellule et que le réflexe (200) apparaît avant le réflexe (112), une compression s'est produite dans la cellule et  $c/a < 1$ .

Les composés de  $Mn_2YZ$  sont des matériaux intéressants car on y trouve à la fois des phases tétragonales et cubiques. Les systèmes tétragonaux  $Mn_2YZ$  sont particulièrement intéressants en raison de leur anisotropie magnétique perpendiculaire qui peut être obtenue dans des films minces [22] ouvrants la porte à dispositifs spin-couple. Par conséquent, il est essentiel de concevoir de nouveaux matériaux qui répondent aux critères correspondants, à savoir une polarisation de spin élevée et une température de Curie, mais une magnétisation à faible saturation et un amortissement magnétique. Les systèmes cubiques  $Mn_2YZ$  attirent également beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés semi-métalliques. Il semble que les alliages cubiques  $Mn_2YZ$  constituent la deuxième plus grande famille d'alliages de Heusler après les composés  $Co_2YZ$  qui présentent des matériaux (ou demi-métaux) polarisés à 100% en spin respectant la règle de Slater-Pauling.

## I.2) Propriétés magnétiques des matériaux :

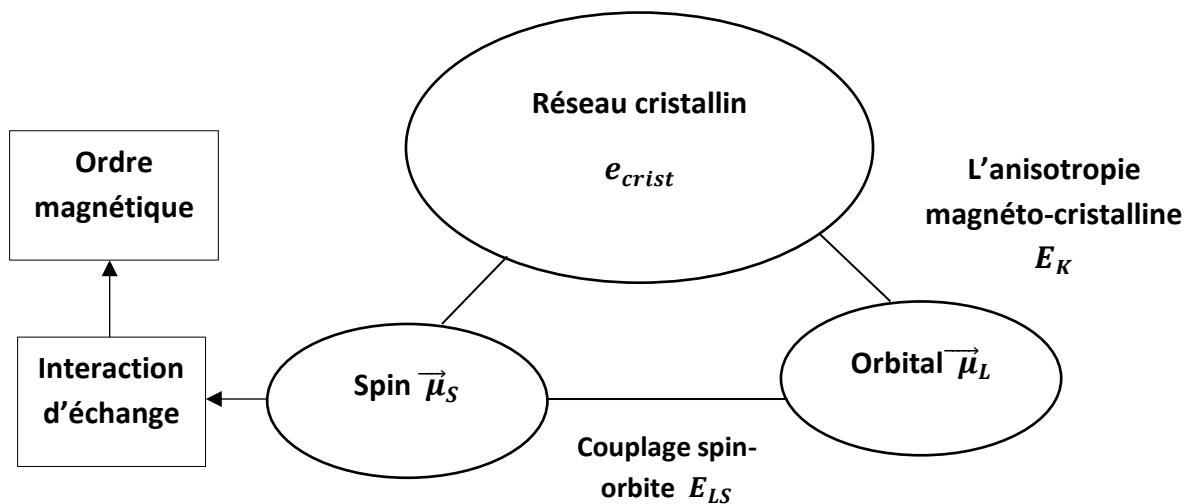
### I.2.1) Origine magnétisme d'une assemblée d'atomes :

Les atomes qui possèdent une couche électronique incomplète (couche 3d des métaux de transitions (MT) et couches de 4f des métaux de terres rares (TR)). Le moment magnétique provient alors :

- **De la contribution orbitale** de moment magnétique  $\vec{\mu}_L$ , due à la rotation des électrons autour du noyau.
- **De la contribution** de spin de moment magnétique  $\vec{\mu}_S$ .

Dans la matière condensée, le magnétisme résulte :

- 1- D'un ensemble de moment magnétique de spins couplés entre eux par des interactions d'origine électrostatique et de très courte portée. Lorsque l'énergie d'échange  $E_{xc}$  est supérieure à l'activation thermique selon son signe, on observe un ordre ferromagnétique ( $E_{xc} > 0$  : les moments  $\vec{\mu}_S$  sont parallèles entre eux), un ordre antiferromagnétique ( $E_{xc} < 0$  : les moments  $\vec{\mu}_S$  sont antiparallèles entre eux et se composent exactement), un ordre ferrimagnétique ( $E_{xc} < 0$  : existence de deux types de porteurs différents couplés antiparallèlement et appartenant à deux sous réseaux distincts ; il subsiste un moment magnétique résultant).
- 2- Un ensemble de moments magnétiques orbitaux  $\vec{\mu}_L$  couplés aux réseaux cristallin par l'intermédiaire du champ cristallin  $e_{crist}$  induit par les charges ioniques de l'environnement et qui est à l'origine de l'anisotropie magnéto-cristalline  $E_K$ .
- 3- Une interaction entre ces deux ensembles, le couplage spin-orbite  $E_{LS}$ , d'origine relativiste qui tend à aligner les moments magnétiques orbitaux parallèlement aux moments de spins afin de donner le moment magnétique résultant  $\vec{\mu}_M$  [23].



**Figure I.4 :** principales contributions du magnétisme dans la matière condensée

Comme toute charge électrique en mouvement, les électrons en autorotation (**spin**) et en mouvement orbital autour des noyaux atomiques engendrent autour d'eux un champ magnétique. Inversement, l'application d'un champ magnétique extérieur  $H$  (A/m) sur un matériau interagit avec les champs magnétiques électroniques, produisant dans ce matériau une **induction magnétique**  $B$  (en teslas,  $1\text{T} = 1\text{Wb}/\text{m}^2$ ) d'intensité proportionnelle à  $H$  :  $B = \mu \cdot H$  , où  $\mu$  (Wb/(A·m)) est la **perméabilité magnétique** du matériau considéré.

En référence à la perméabilité magnétique du vide  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Wb/(A·m), on définit la perméabilité magnétique relative  $\mu_r = \mu/\mu_0 = (1 + \chi)$ ,

où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique :

$\mu_r \leq 1$  pour les matériaux diamagnétiques;

$\mu_r \geq 1$  pour les matériaux paramagnétiques;

$\mu_r \gg 1$  pour les matériaux ferromagnétiques.

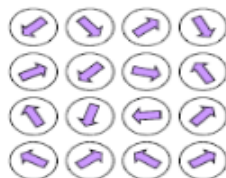
Tous les matériaux sont affectés par le phénomène de diamagnétisme, dû aux modifications des orbitales électroniques pour s'opposer au champ magnétique extérieur auquel elles sont soumises (loi de Lenz).

Cette opposition explique que  $\mu_r < 1$ . Certains supraconducteurs sont même parfaitement diamagnétiques ( $\mu_r = 0$ ) dans certaines limites de valeur du champ appliqué. Mais en général, les effets diamagnétiques sont très faibles ou masqués par les effets paramagnétiques ou ferromagnétiques .

### I.2.2) Différents types de magnétisme :

Le **paramagnétisme** est également une propriété assez générale bien que de faible intensité, due à un alignement spontané des moments magnétiques de spin des électrons dans le sens du champ extérieur, ce qui entraîne une valeur de  $\mu_r$  légèrement  $> 1$ .

$\chi > 0$  et petite ( $10^{-5}$ – $10^{-2}$ )



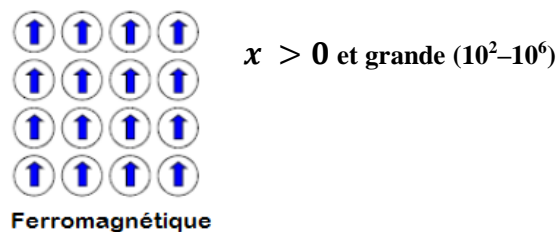
**Paramagnétique**

**Figure I.5 :** illustration de l'état paramagnétique

**Le ferromagnétisme** est au contraire très marqué ( $\mu_r \gg 1$ ), mais réservé à quelques rares matériaux. Il est dû aux effets de moments magnétiques induits des électrons de sous-couches électroniques incomplètes, dans des configurations particulières pour les éléments de transition concernés (Fe, Co, Ni, Gd, Tb, Dy, Ho et Tm) ou pour des composés à structure électronique particulière. Une polarisation magnétique atomique spontanée existe dans ces matériaux et les dipôles magnétiques s'orientent de manière parallèle à l'intérieur de domaines séparés par des parois (parois de Bloch). En l'absence de champ magnétique extérieur, les orientations aléatoires de ces domaines se compensent.

Sous champ magnétique (de manière analogue aux effets d'un champ électrique sur les matériaux ferroélectriques), les domaines d'orientation proche du champ extérieur grandissent par migration des parois de Bloch : il en résulte une augmentation de l'induction B, jusqu'à une induction à saturation  $B_s$  (figure I.8). Si le champ extérieur est annulé, une induction rémanente  $B_r$  subsiste. Pour la faire disparaître, un champ coercitif de signe opposé au précédent et d'intensité  $H_c$  doit être appliqué. Une boucle d'hystérésis plus ou moins large dans le plan «  $B \times H$  » manifeste donc l'inertie de la migration des parois de Bloch (figure I.9), freinée par les obstacles microstructuraux que constituent les joints de grains, les atomes de soluté et les précipités.

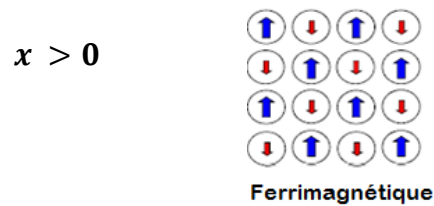
L'énergie correspondant à un cycle est dissipée en chaleur dans le matériau. En raison de l'agitation thermique, les propriétés ferromagnétiques disparaissent au-dessus d'une certaine température appelée température de Curie.



**Figure I.6 :** illustration de l'état ferromagnétique.

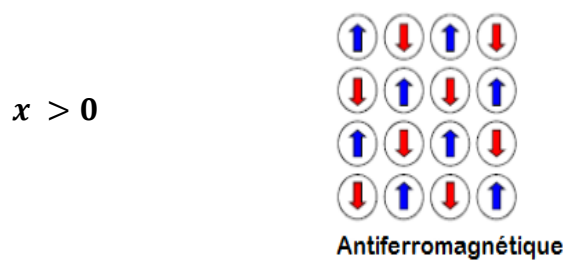
**Le ferrimagnétisme** est le magnétisme d'une classe d'oxydes connus sous le nom de ferrites. Dans leur structure on peut distinguer deux réseaux cristallins A et B, possédant les moments magnétiques  $m_A$  et  $m_B$  antiparallèles et le plus souvent différents, provoquant une aimantation spontanée qui diminue par l'accroissement de la température. Au-dessus de la température Curie ces matériaux deviennent

paramagnétiques. Ces matériaux ont la conductivité très faible, ayant une grande importance pratique à haute fréquence. Mais la perméabilité est plus faible, le champ coercitif est plus élevé et le champ à saturation est plus faible. Les ferrites sont douces et durs.



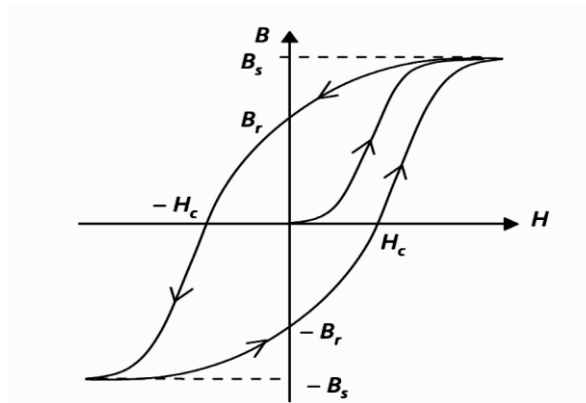
**Figure I.7** illustration de l'état ferrimagnétique

D'autres effets mineurs comme l'**antiferromagnétisme** peuvent apparaître dans certains composés ou oxydes. D'autres oxydes, en particulier ceux à structure spinelle où la résultante des moments magnétiques des anions et cations n'est pas nulle au repos, peuvent présenter un **ferrimagnétisme**, avec une induction magnétique spontanée et une boucle d'hystérésis semblable aux ferromagnétiques.



**Figure I.8** : illustration de l'état antiferromagnétique.

Les matériaux magnétiques doux doivent canaliser efficacement des champs magnétiques variables, comme dans les circuits magnétiques de transformateurs ou de moteurs électriques; ils doivent donc présenter peu d'hystérésis, des champs coercitifs faibles, mais des inductions à saturation et des perméabilités élevées. Les matériaux magnétiques durs, destinés aux aimants permanents, doivent présenter des champs coercitifs et des inductions rémanentes élevées; leur induction  $B$  peut augmenter sans limite de saturation avec  $H$  et leur perméabilité apparente est égale à celle du vide[24].



**Figure I.9 :** Courbe de première magnétisation et boucle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

### I.2.3) La température de curie :

La température de Curie (ou point de Curie) d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est la température  $T_C$  à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau devient alors paramagnétique. Ce phénomène a été découvert par le physicien français Pierre Curie en 1895.

L'aimantation permanente est causée par l'alignement des moments magnétiques. La susceptibilité magnétique au-dessus de la température de Curie peut alors être calculée à partir de la loi de Curie-Weiss, qui dérive de la loi de Curie.

Par analogie, on parle également de température de Curie pour un matériau ferroélectrique. Elle désigne alors la température à laquelle le matériau perd sa polarisation permanente. Cette température est habituellement marquée par un maximum de la constante diélectrique.

### I.2.4) La température de Néel :

La température de Néel, ou point de Néel, est la température au-dessus de laquelle un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique (l'énergie thermique est alors suffisante pour rompre l'ordre magnétique microscopique de la matière).

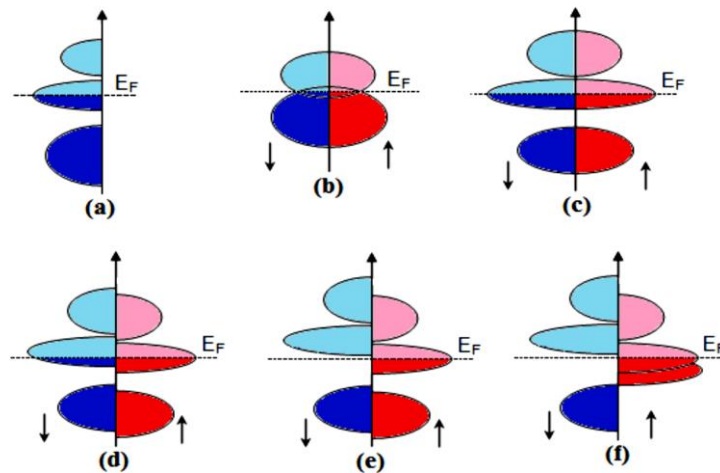
### I.3) Les demi-métaux :

Le concept de demi-métal ferromagnétique est découvert par De Groot et al [25] ses collaborateurs, c'est un matériau, qu'au niveau de Fermi, existe une seule population de spin, dont la conduction est assurée uniquement par des spins « up » ou « down », le courant est alors 100% polarisé en spin.

De façon plus détaillé, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires, cette propriété a été découverte en faisant les calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur le NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande [26,27]. Cette découverte a permis de lancer une activité de recherche pour découvrir de nouveaux matériaux demi-métalliques.

Plusieurs familles cristallographiques sont représentées : demi-Heusler, manganites pérovskite à valence mixte, double pérovskite, composés de structure blende de zinc. Un système de classification a été mis au point par De Groot et al qui distingue trois types différents de ferromagnétisme demi-métallique [26], on note qu'un semi-métal n'est un demi-métal.

La figure I.10 représente la densité d'états (DOS) dans les cas : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement (1%) des densités d'états au niveau de Fermi, (c) une représentation avec spin polarisé d'un métal dont les deux états sont identiques dans les deux directions de spin ( $\uparrow$ ) et ( $\downarrow$ ), et tout aussi occupés, (d) la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états ( $\uparrow$ ) et ( $\downarrow$ ) sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin, enfin (f) le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.



**Figure I.10:** Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un ferromagnétique, (e) un ferromagnétique demi-métallique, et (f) un ferrimagnétique demi-métallique [26].

#### I.4) Application des composés Heusler en tant que produits demi-métalliques Ferromagnétiques en spintronique :

La magnétoélectronique, également connue sous le nom de spintronique, est probablement le domaine qui connaît la croissance la plus rapide en science des matériaux [28, 6] est l'une des disciplines émergentes qui perdurent le domaine des dispositifs spintroniques et des effets de magnétorésistance sera donné. Révolutionner le secteur florissant des technologies de l'information. La spintronique couvre le domaine des dispositifs utilisant non seulement la charge des électrons mais également leur spin. Il s'agit donc d'une approche prometteuse pour surmonter le problème de la limite physique, à savoir la taille des structures.

Certains avantages prévus de cette nouvelle technologie sont la non-volatilité du stockage des données, la rapidité du traitement des données, la densité de stockage élevée et la faible consommation d'énergie [6]. Afin d'exploiter tout le potentiel de la spintronique, de nouveaux matériaux magnétiques, des semi-conducteurs magnétiques et des demi-métalliques ferromagnétiques (HFM) sont nécessaires. Les aimants ferromagnétiques demi-métalliques semblent constituer une classe de matériau adaptée à toutes les exigences de la spintronique. La raison principale est leur structure électronique exceptionnelle: ils se comportent comme des métaux pour les électrons majoritaires et comme des semi-conducteurs pour des électrons minoritaires. Les métaux ferromagnétiques demi-métalliques, tels que les composés

Heusler, sont des candidats potentiels pour les applications de la spintronique. La spintronique est née des découvertes faites dans les années 1980 concernant les phénomènes de transport d'électrons dépendant du spin dans les dispositifs à l'état solide. Cela inclut l'observation de l'injection d'électrons à polarisation de spin d'un métal ferromagnétique à un métal normal par Johnson et Silsbee [7] et la découverte d'une magnétorésistance géante de façon indépendante par Fert et al. [29] et Grunberg et al. [30] Par conséquent, dans ce qui suit, une brève introduction à la spintronique est devenue au cours de la dernière décennie une nouvelle approche qui a révolutionné le marché des appareils électroniques.

#### **I.4.1) Dispositifs Spintroniques :**

Les dispositifs électroniques conventionnels reposent sur le transport de porteurs de charges électriques, des électrons, dans un semi-conducteur tel que le silicium. Mais à présent, les physiciens essaient d'exploiter le spin de l'électron plutôt que sa charge pour créer une nouvelle génération remarquable de dispositifs spintroniques plus petits, plus polyvalents et plus robustes que ceux qui composent actuellement les puces et les éléments de circuit en silicium. Tous les dispositifs spintronique fonctionnent selon le schéma simple suivant: (1) les informations sont stockées (écrites) sous forme de spins sous une orientation particulière (vers le haut ou vers le bas), (2) les spins, liés aux électrons mobiles, transportent les informations sur un fil et (3) les informations sont lues sur un terminal. L'orientation de spin des électrons de conduction survit relativement longtemps (nanosecondes comparées à des dizaines de femto-secondes pendant lesquelles le moment électronique se désintègre). Leur nature non volatile rend les dispositifs spintroniques particulièrement attractifs pour les applications de stockage en mémoire et de capteurs magnétiques, et potentiellement pour l'informatique quantique où le spin des électrons représenterait un bit (appelé qubit) d'information. La magnéto électronique, l'électronique de spin et la spintronique sont deux noms différents pour la même chose: l'utilisation d'électrons tourne (pas seulement leur charge électrique) dans des circuits d'information.

De nos jours, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie, sous la forme de valves à spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisés dans les lecteurs de disque dur magnétiques [31]. Une vanne de spin est constituée de deux couches

ferromagnétiques prenantes en sandwich une couche mince de métal non magnétique. L'une des couches magnétiques est bloquée par un matériau antiferromagnétique est donc insensible aux champs magnétiques modérés; la deuxième couche est libre, c'est-à-dire que son aimantation peut être tournée en appliquant de petits champs magnétiques. Les têtes de lecture à soupapes de spin GMR sont constituées d'un matériau à couches minces, multicouches alternants métaux ferromagnétiques et non magnétiques. Le courant dans un dispositif GMR peut circuler soit perpendiculairement aux interfaces (CPP, courant perpendiculaire au plan), soit parallèle aux interfaces (CIP, courant dans le plan). Le GMR a été découvert à l'origine dans une configuration CIP. Cependant, la configuration du CPP montre des effets encore plus importants.

Les nouveaux dispositifs pour la spintronique qui ont remplacé la GMR sont connus sous le nom de jonctions tunnel magnétique (MTJ) ou des dispositifs de magnétorésistance à effet tunnel (TMR). Le séparateur métallique dans les dispositifs GMR est remplacé par un matériau isolant dans les dispositifs TMR et entraîne une augmentation de la magnétorésistance d'un facteur 10 par rapport aux vannes de spin GMR. Fait intéressant, l'objectif ultime de la spintronique, c'est-à-dire un dispositif de tunnelage avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut-être atteinte par deux parcours différents: l'une des méthodes consiste à concevoir la barrière d'isolation et l'autre à développer de nouveaux matériaux pour électrodes avec 100% de polarisation de spin. Les candidats potentiels comprennent des oxydes ferromagnétiques semi-métalliques ainsi que des ferromagnétiques demi-métalliques, tels que Composés Heusler.

#### **1.4.1.1) Magnétorésistance**

La magnétorésistance (MR) est un effet de base de la spintronique, généralement définie comme la propriété d'un matériau de modifier la valeur de sa résistance électrique lorsqu'un champ magnétique externe lui est appliqué. Un changement important de la résistivité électrique en réponse à un champ magnétique appliqué présente un intérêt technologique pour le développement de dispositifs de commutation magnétiques et de mémoires magnétiques.

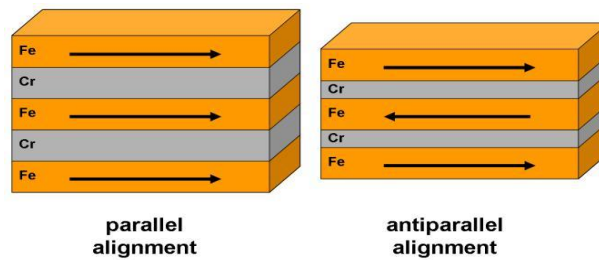
L'effet de la magnétorésistance a été découvert pour la première fois par William Thomson (plus communément appelé Lord Kelvin) en 1856 [32], mais il n'a pas pu

réduire la résistance électrique de plus de 5%. Cet effet a ensuite été appelé résistance au magnétophone ordinaire. Il a expérimenté des pièces de fer et a découvert que la résistance augmente lorsque le courant est dans la même direction que la force magnétique et diminue lorsque le courant est à  $90^\circ$  de la force magnétique. Il a ensuite fait la même expérience avec le nickel et a découvert qu'il s'agissait d'un effet identique, mais que l'ampleur de l'effet était plus grande. Cet effet est appelé magnétorésistance anisotrope (AMR). L'AMR est la propriété d'un matériau dans lequel une dépendance de la résistance électrique de l'angle entre la direction du courant électrique et l'orientation du champ magnétique est respectée [33]. L'effet est attribué à une probabilité plus grande de diffusion d'électrons dans la direction du champ magnétique. L'effet net est que la résistance électrique a sa valeur maximale lorsque la direction du courant est parallèle au champ magnétique appliqué.

Depuis la découverte de la magnétorésistance anisotrope jusqu'en 1988, la résistance aux antimicrobiens est restée la contribution la plus importante à la magnétorésistance des ferromagnétiques. Plus récemment, des chercheurs ont découvert des matériaux présentant une magnétorésistance géante (GMR), une magnétorésistance colossale (CMR) et un effet de tunnel magnétique (TMR). En raison de l'importance de ces types de magnétorésistance dans les technologies de l'information, une courte introduction à ce domaine est donnée ci-dessous.

#### 1.4.1.2) Magnétorésistance géante (GMR)

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et les sandwiches magnétiques en 1986 par P. Grunberg [30] et A. Fert [29] est considérée comme la naissance de la spintronique. L'effet de magnétorésistance géante observé dans les structures à couches minces composées de couches alternées ferromagnétiques et non magnétiques est utilisé dans les capteurs magnétiques et dans presque toutes les têtes de lecture à disque dur. L'effet est observé comme un changement significatif de la résistance électrique selon que l'aimantation des couches ferromagnétiques adjacentes se trouve dans un alignement parallèle ou antiparallèle. La figure I.11 montre un exemple de tels systèmes multicouches Fe-Cr-Fe [28]. La résistance globale est relativement faible pour un alignement parallèle et relativement élevé pour un alignement antiparallèle.



**Figure I.11:** Système multicouche Fe-Cr-Fe avec couplage d'échange ferromagnétique (à gauche) et antiferromagnétique (à droite) entre les couches de fer.

Parmi les différents types de magnétorésistance géante, on trouve le GMR multicouche, le GMR à vanne de spin, le pseudo-spin et le GMR granulaire. Le capteur de tête de lecture GMR d'un disque dur est construit à l'aide d'une vanne de rotation. La procédure suivante explique brièvement la vanne de rotation.

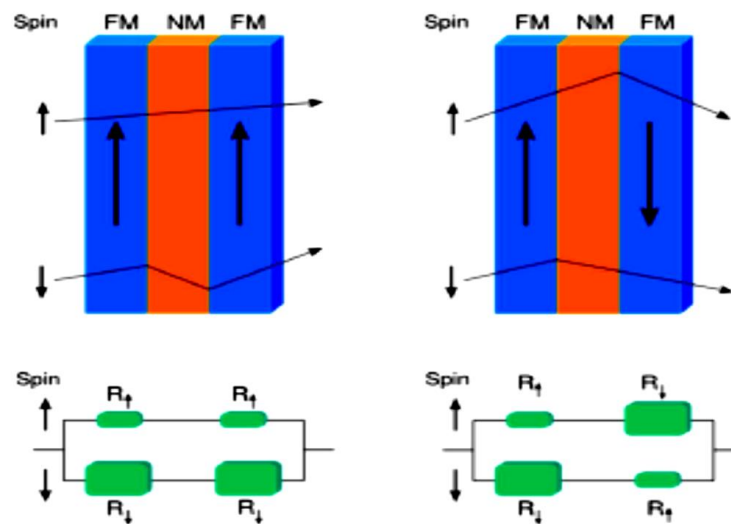
#### I.4.1.3) Magnétorésistance géante de vanne à spin

Dans la magnétorésistance géante à soupape de spin, une couche d'espacement non magnétique est intercalée entre deux électrodes ferromagnétiques. Deux types de configurations sont observés dans ces couches ferromagnétiques, une configuration antiparallèle et une configuration parallèle qui sont illustrées à la figure I.12. Sur cette figure, le chemin des électrons est représenté par des flèches à travers les vanes de spin. Un coude sur le trajet affiche la diffusion des électrons. Lors du passage dans la valve de spin, un électron sera dispersé si son spin est opposé à la direction des spins majoritaires dans la couche ferromagnétique, ce qui provoque une résistivité plus élevée. Par conséquent, la résistance globale pour l'alignement antiparallèle est supérieure à la résistance pour l'alignement parallèle.

#### I.4.1.4) Magnétorésistance colossale (CMR)

La magnétorésistance colossale (CMR) a été découverte par R. von Helmholt et al. [34] et Jin et al. [35] en 1993 et est une propriété de certains matériaux qui leur permet de modifier leur résistance électrique en présence d'un champ magnétique par ordres de grandeur. L'effet CMR est observé principalement dans les oxydes de pérovskite à base de manganèse. Bien que cet effet soit important chez les

manganites, ils ne conviennent pas à l'application en raison de leur dépendance à la température (faible effet à la température ambiante) et de leur sensibilité (rapport de magnétorésistance dans les petits champs).



**Figure I.12:** Schéma du GMR à vanne de spin. Une configuration parallèle des moments magnétiques est montrée à gauche et une configuration antiparallèle à droite.  $\uparrow$  est un électron de spin-up et  $\downarrow$  est un électron de spin-down, NM représente un métal non magnétique et FM un métal ferromagnétique. Les flèches noires verticales dans les couches ferromagnétiques indiquent la direction des spins majoritaires et les lignes fines à travers les vanes de spin présentent le chemin des électrons. Un pli dans le trajet montre la diffusion d'un électron. La taille des résistances dans les circuits électriques indique la quantité de résistance (schéma).

#### I.4.1.5 Magnétorésistance en tunnel (TMR)

Lorsque deux couches ferromagnétiques sont séparées par une couche isolante mince (voir figure I.13), l'effet de magnétorésistance en tunnel basé sur le tunnel d'électrons à travers la barrière isolante qui se produit. Dans cette situation, la résistance électrique du multicouche dans le sens perpendiculaire au film change en fonction des orientations des aimantations de couches minces ferromagnétiques. Quand les directions des aimantations des deux électrodes ferromagnétiques sont les mêmes, la probabilité de tunnel d'électrons entre les deux électrodes ferromagnétiques à travers la couche isolante devient plus grande, résultant en un courant de tunnel plus important.

Les deux électrodes ferromagnétiques sont opposées, l'électron à spin opposé. L'orientation par rapport aux spins majoritaires de l'électrode ferromagnétique ne peut pas tunnelier. Ensuite, le courant d'électrons tunnel devient plus petit par rapport au cas pour le même sens des aimantations. Ce phénomène s'appelle tunneling magnétorésistance (TMR) [36] et a été découvert par Jullire en 1975 [37].



**Figure I.13:** Effet de la magnétorésistance dans un tunnel (TMR) dans un dispositif à jonction tunnel magnétique (MTJ). Lorsque les aimantations sont alignées parallèlement (à gauche), la résistance de déformation est faible et lorsqu'elles sont alignées de manière antiparallèle (à droite), la résistance du dispositif est grande.

#### I.4.1.6) Dispositifs de commutation à transfert de spin et de couple de rotation

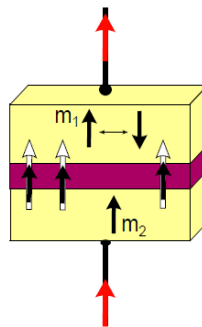
En 1996, Slonczewski [38] et Berger [39] ont indépendamment prédit l'effet de transfert de spin, où les orientations de magnétisation dans des multicouches magnétiques peuvent être manipulées via un courant polarisé de spin au lieu d'un champ magnétique externe. Les phénomènes de transfert de spin se produisent pour un courant d'électrons traversant deux couches ferromagnétiques séparées par une mince couche d'espacement non magnétique. Le courant devient polarisé en spin par transmission ou réflexion à partir de la première couche ferromagnétique (la couche de référence épinglée) et maintient la plupart du temps cette polarisation lorsqu'il traverse l'entretoise non magnétique et entre en interaction avec la seconde couche ferromagnétique (la couche libre). Cette interaction exerce un couple de spin sur le moment magnétique de la couche libre par transfert du moment angulaire du courant polarisé à la magnétisation de la couche libre. Ce couple de spin peut s'opposer à l'amortissement intrinsèque de la couche libre, provoquant une précession de l'aimantation ou inverser le sens de l'aimantation avec une intensité de courant suffisante. Une figure schématique de la commutation de transfert de spin est présentée à la figure I.14. Le transfert de spin peut avoir des implications importantes pour les dispositifs électroniques, car il fournit un moyen local de

manipulation de l'aimantation plutôt que d'utiliser le caractère non local des champs magnétiques.

La technologie STT-MRAM est l'une des applications les plus importantes des phénomènes de commutation à transfert de spin et présente des avantages considérables par rapport aux MRAM à commutation de champ magnétique. Vitesse d'écriture élevée, adressage local, évolutivité, faible consommation d'énergie, non-volatilité, endurance illimitée et architecture de cellule plus simple sont les principaux avantages du STT-MRAM [40].

Le principal défi de la mise en œuvre du mode d'écriture STT consiste à obtenir une faible densité de courant  $J_{c0}$  d'écriture STT requise pour commuter la magnétisation de la couche libre et une stabilité thermique élevée requise pour la conservation à long terme des données.

La densité de courant intrinsèque  $J_{c0}$  requise pour commuter la magnétisation en multiples est exprimée en ( $A / cm^2$ )



**Figure I.14:** Commutation de transfert de spin. Deux couches ferromagnétiques séparées par une mince couche non magnétique.  $m_1$  et  $m_2$  indiquent la direction de la majorité des spins dans la couche libre et la couche de référence épinglée, respectivement. Les flèches blanches indiquent le courant polarisé en rotation. Le sens de l'aimantation dans la couche libre ( $m_1$ ) peut être inversé avec une intensité de courant suffisante, comme indiqué par la flèche à deux pointes.

$$J_{c0} = \frac{2e}{h} \frac{\alpha}{g(\theta)} K_u^{eff} d \quad (3.7)$$

où  $e$  est la charge de l'électron,  $h$ , la constante de Planck,  $\alpha$ , la constante d'amortissement,  $g(\theta)$ , la polarisation de spin,  $K_u^{eff}$ , l'anisotropie magnétique perpendiculaire et  $d$ , l'épaisseur de la couche libre.

Le facteur de stabilité thermique est donné par

$$\Delta = \frac{K_u^{eff}}{K_B T} V \quad (3.8)$$

Où  $V$  est le volume de la couche libre,  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température. Selon les équations (3.7) et (3.8), les matériaux à forte polarisation de spin, à faible amortissement magnétique, à faible saturation et à forte anisotropie perpendiculaire conviennent aux dispositifs à couple de rotation.

**Références :**

- [1] F. Heusler. Verh. der Deutsch. Phys. Ges., 5:219, 1903.
- [2] O. Heusler. Ann. Phys., 155:411, 1934.
- [3] Benjamin Balke, Gerhard H. Fecher, Jürgen Winterlik, and Claudia Felser. Appl. Phys. Lett., 90:152504, 2007.
- [4] J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. M. Alves, F. Bernardi, and J. Morais. Phys. Rev. B, 77:054406, 2008.
- [5] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, and C. Felser. Z. Anorg. Allg. Chem., 635:976, 2009.
- [6] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke. Angew. Chem. Int. Ed., 46:668, 2007.
- [7] M. Johnson and R. H. Silsbee. Phys. Rev. Lett., 55:1790, 1985.
- [8] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Springer, Berlin, 1988, pp. 75 184.
- [2] F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt. Verh. der Deutsch. Phys. Ges., 5:220, 1903.
- [9] M. Puselj and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41:79, 1969.
- [10] H. Pauly, A. Weiss, and H. Witte. Z. Metallk, 59:47, 1968.
- [11] X. Dai, G. Liu, L. Chen, J. Chen, and G. Wu. Solid State Commun., 140:533, 2006.
- [12] V. V. Surikov, V. N. Zhordochkin, and T. Y. Astakhova. Hyperfine Interact., 59:469, 1990.
- [13] N. Lakshmi, A. Pandey, and K. Venugopalan. Bull. Mater. Sci., 25:309, 2002.
- [14] U. Eberz, W. Seelentag, and H. U. Schuster. Z. Naturforsch. B, 35:1341, 1980.
- [15] J. Drews, U. Eberz, and H.-U. Schuster. Journal of the Less Common Metals, 116:271, 1986.
- [16] G. E. Bacon and J. S. Plant. J. Phys. F: Met. Phys., 1:524, 1971.
- [17] J.C. Suits. Solid St
- [18] J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers. Phys. Rev. B, 28:1745, 1983.
- ate Commun., 18:423, 1976.

- [19] J. B. Goodenough. Interscience, NY, 1963.
- [20] J. Labbe and J. Friedel. *J. phys.*, 27:153, 1966.
- [21] H. IHRIG, D. T. Vigen, J. Kübler, and S. Methfessel. *Phys. Rev. B*, 8:4525,
- [22] F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki. *Phys. Rev. Lett.*, 94:122503, 2009
- [24] *Science des matériaux* Michel Dupeux .
- [25] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, *J Appl Phys* **91** (2002) 8340.
- [26] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys Rev Lett* 50 (1983) 2024.
- [27] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev B* **28** (1983) 1745.
- [28] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev B* **28** (1983) 1745
- [29] M. N. Baibich, J. M. Brode, A. Fert, N. Nyugen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472, 1988.
- [30] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers. *Phys. Rev.*
- [31] T. Graf, S. Parkin, and C. Felser. *IEEE Trans. Mag.*, 47:367, 2011.
- [32] W. Thomson. *Proc. R. Soc. London*, A8:546, 1857.
- [33] I. Genish, Y. Kats, L. Klein, J. W. Reiner, and M. R. Beasley. *J. Appl. Phys.*, 95:6681, 2004.
- [34] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2331, 1993.
- [35] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. *Science*, 264:413, 1994.
- [36] J. S. Moodera, J. Nassar, and G. Mathon. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29:381, 1999.
- [37] M. Julliere. *Phys. Lett*, 54A:225, 1975.
- [38] J. C. Slonczewski. *J. Magn. Magn. Mater.*, 159:L1, 1996.
- [39] L. Berger. *Phys. Rev. B*, 54:9353, 1996.
- [40] S. Krause, L. Berbil-Bautista, G. Herzog, and R. Wiesendanger. *Science*, 317:1537, 2

---

***CHAPITRE II :***  
***MÉTHODES NUMÉRIQUES***

---

### II.1) Introduction :

Notre image moderne de ce qu'est un matériau, à la plus petite échelle, a sa fondation au début du 20<sup>ème</sup> siècle avec la découverte de l'atome et le développement de la mécanique quantique. Cette image décrit un matériau comme étant composé d'électrons et noyaux atomiques se comporter selon les prédictions probabilistes de théorie des quanta.

Cette description a donné lieu à deux approches contradictoires sur la manière de trouver l'énergie d'un système à plusieurs électrons. La première approche consistait à résoudre l'équation de Schrödinger pour le mouvement des électrons individuels et dérivé les énergies de cette procédure, en utilisant une fonction d'onde de nombreuses particules d'une dimensionnalité proportionnelle au nombre des électrons dans le système (qui est généralement un très grand nombre).

En revanche, l'autre approche axée sur la densité électronique totale en tant que variable fondamentale et a essayé de trouver une relation directe entre cette densité et l'énergie du système. Initialement, en commençant par les travaux de Thomas et Fermi en 1927 [1-2], cela était vu comme un moyen d'obtention d'approximations brutes de la méthode de l'équation de Schrödinger. Ce statut était Hohenberg et Kohn [3], qui, en 1964, a montré à quel point cette situation était proche théoriquement capable de trouver des énergies aussi exactes que celles obtenues de l'équation de Schrödinger. Le cadre théorique résultant a été appelé densité la théorie fonctionnelle et peut-être considérée comme une méthode équivalente à la résolution de l'équation de Schrödinger pour éviter beaucoup des difficultés associées à nombreuses fonctions d'onde électronique.

### II. 2) Résolution de l'équation du Schrödinger :

Le problème général d'un système de  $n$  électrons et  $N$  noyaux, peut être pose sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le système. L'Hamiltonien  $\hat{H}$  non relativiste résulte uniquement des interactions électrostatiques: (électron-électron, électrons-noyau, noyau-noyau) et des énergies cinétiques.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \vec{v}_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{I=1}^N \vec{V}_I^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.1})$$

Dans l'équation (II.1), la masse de l'électron  $m_e$ , le module de sa charge  $e$ , la constante réduite de Planck  $\hbar$ , et la permittivité du vide  $4\pi\epsilon_0$ , sont tous posés égaux à l'unité. Soit encore sous forme abrégée :

$$\hat{H} = E_i + E_I + U_{ii} + U_{ij} + U_{IJ} \quad (\text{II.2})$$

$E_i$  est l'énergie cinétique des électrons,  $E_I$  celle des noyaux,  $U_{ii}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $U_{ij}$  l'énergie potentielle de répulsion entre deux électrons ( $i, j$ ),  $U_{IJ}$  l'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux ( $I, J$ ). La résolution de l'équation (II.2) constitue un problème à N corps et demeure impossible sans approximations.

### II.2.2) Approximation adiabatique (Approximation de Born- Oppenheimer 1927)

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons (1836 fois pour l'hydrogène). Par conséquent, leur vitesse est plus faible. Born et Oppenheimer (1927) ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme « figées » et deviennent invariables. Dans ce contexte, leur énergie cinétique  $E_i$  peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive  $U_{IJ}$  devient une constante.

Ce découplage de la dynamique électronique et nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer [4].

Le terme « adiabatique » se rapporte au fait que les mouvements des noyaux sont considérés suffisamment lents pour ne pas induire de transitions électroniques ; par conséquent les deux sous-ensembles « électrons » et « noyaux » n'échangent

pas d'énergie dans le cadre de cette approximation. Pour plus de détails, voir la référence [5].

L'Hamiltonien de l'équation (II.2), en tenant compte de cette approximation, devient ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique:

$$\hat{H} = E_i + U_{ii} + U_{ij} \quad (\text{II.3})$$

Le problème de  $n$  électrons devient, ainsi, plus simple, mais reste encore impossible à résoudre. D'autres approximations sont nécessaires.

### II. 2.2. a) Approximation de Hartree (1928)

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants [6]. En tenant compte de cette approximation, le système à  $n$  électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système.

De ce fait, la fonction d'onde  $\psi$  à  $n$  électrons se ramène à un produit de  $n$  fonctions d'ondes  $\psi_i$  à un seul électron:

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.4})$$

Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement : l'équation de

Schrödinger à  $n$  électrons se ramène à  $n$  équations de Schrödinger à 1 électron:

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) + U_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

Dont  $U_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$  représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée  $\vec{r}_i$  et les noyaux de coordonnées  $\vec{R}_i$  et  $U_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction Coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée  $\vec{r}_i$  plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées  $\vec{r}_j$ .

Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (self-Consistent Field method, SCF) comme moyen qualitatif pour résoudre l'équation de

Schrödinger (l'équation II.1) ; on détermine, en premier lieu, l'énergie totale  $E$  qui se compose de deux parties :

i) La première partie  $E^{(1)}$  est due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (\text{II.6})$$

Tel que  $E_{ii}$  est obtenue par:

$$E_{ii} = \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \right) \psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (\text{II.7})$$

L'astérisque dans l'équation (II.7) indique le complexe conjugué.

ii) La deuxième partie  $E^{(2)}$  de l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons  $i$  et  $j$  (c'est l'énergie de Hartree) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n J_{ij} \quad (\text{II.8})$$

Le terme  $J_{ij}$  est appelée l'intégrale de Coulomb; il est écrit en fonction de la densité

Particule  $\rho_i(i) = |\psi_i(\vec{r}_i)|^2$  des électrons indépendants :

$$J_{ij} = \int \int \frac{\rho_i(i) \rho_j(j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II.9})$$

Le facteur de  $\frac{1}{2}$  . est pris en compte dans l'équation (II.8) pour éviter le double comptage de  $J_{ij}$  et  $J_{ji}$

Après avoir établi l'expression de l'énergie totale  $E$  (l'équation (II.6) + l'équation

(II.8), on la minimise ensuite par rapport aux variations des orbitales atomiques  $\psi_i(\vec{r}_i)$  qui sont soumises aux  $n^2$  conditions d'ortho-normalisation des orbitales  $\psi_i(\vec{r}_i)$  nous introduisons donc  $n^2$  multiplicateurs de Lagrange qu'on note  $\varepsilon_i$  l'équation aux variations s'écrit donc :

$$\delta \left\{ E - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \left( \int |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d\vec{r}_i - 1 \right) \right\} \quad (\text{II.10})$$

Les équations correspondantes aux multiplicateurs de Lagrange  $\varepsilon_i$  mènent à ensemble d'équations de Schrödinger à 1 électron dans un potentiel effectif qui prend en compte l'interaction avec le champ électrostatique des autres électrons, comme propose par Hartree [7] :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_{eff}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R})\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Avec :

$$U_{eff}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R}) = U_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \int \frac{\sum_{j \neq i}^n |\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}' \quad (\text{II.12})$$

Où :

$$U_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \int \frac{\sum_{j \neq i}^n |\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}'$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles de Hartree, on procède par itérations successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles  $\psi_1^{(1)}(\vec{r})$ ,  $\psi_2^{(1)}(\vec{r})$ , .....  $\psi_n^{(1)}(\vec{r})$  on calcule le potentiel effectif  $U_{eff}^{(1)}$ . On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales  $\psi_1^{(2)}(\vec{r})$ ,  $\psi_2^{(2)}(\vec{r})$ , .....  $\psi_n^{(2)}(\vec{r})$  ce qui nous donne un autre potentiel  $U_{eff}^{(2)}$  et ainsi de suite. On itère la procédure jusqu'à obtenir un potentiel  $U_{eff}^{(n)}$  qui est identique au potentiel de l'étape précédente  $U_{eff}^{(n-1)}$ . L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli.

### II. 2.2. b) Approximation de Hartree -Fock (1930)

L'approximation d'Hartree-Fock [8] est l'extension de l'approximation d'Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mené à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donne doit être antisymétrique vis-à-vis l'échange de deux particules. Fock [9] a

donc propose d'exprimer la fonction d'onde d'un système à  $n$  électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1) \dots \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1) \dots \psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n)\psi_2(\vec{r}_n) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est un facteur de normalisation.

$\psi$  représente la fonction d'onde d'un système de  $n$  électrons dans la représentation spin orbite. Inter changer deux électrons revient à inter changer deux lignes du déterminant ci-dessus, ce qui a comme conséquence le changement de signe de  $\psi$ . Le principe de Pauli-Heisenberg est donc satisfait puisque les fonctions d'onde des deux électrons occupant le même état spin-orbite ne peuvent pas exister.

Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques  $\psi_i(\vec{r})$ , (orthonormées) qui minimisent l'énergie, on résout l'équation de Schrodinger en insérant  $\psi(\vec{r})$  sous la forme du déterminant de Slater et l'hamiltonien  $\hat{H}$  des quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_X(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

Où  $U_{ext}(\vec{r})$  est le potentiel externe en  $\vec{r}$ ,  $U_H(\vec{r})$  est le potentiel d'Hartree (défini dans la section précédente) et  $U_X(\vec{r})$  est le potentiel d'échange exprime par :

$$U_X(\vec{r}) = - \int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde  $\psi$  fait donc apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en  $\vec{r}$  et celui situé en  $\vec{r}'$ .

Donc, la différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange. Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen

électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position.

Pour la résolution auto-consistante de l'équation (II.14), on procède de la manière suivante :

- a) Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels  $U_H(\vec{r})$  et  $U_X(\vec{r})$  que l'on introduit dans les équations mono électroniques.
- b) La résolution de ces équations fournit un nouveau jeu de fonctions mono électroniques d'où les termes  $U_H(\vec{r})$  et  $U_X(\vec{r})$  sont réévalués.
- c) On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas (critère de convergence stationnaire).
- d) Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

L'énergie totale correspondante devient la somme de toutes ces quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange):

$$E = E_{cin} + E_{ext} + E_H + E_X \quad (\text{II.15})$$

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock dans une base complète est appelée énergie de corrélation. Son estimation est un des enjeux majeurs des calculs ab initio. Ce dernier terme, qui apparaît dans les systèmes plus complexes et notamment les cristaux, peut être pris en compte grâce à l'approche de Kohn-Sham dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, (DFT) «Density Functional Theory» en anglais.

### II.3) La Théorie de la Fonctionnelle de Densité(DFT)

L'idée principale de la DFT est de décrire un système d'électrons en interaction à travers sa densité et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron. Dans la DFT, les états des  $n$  électrons du système sont déterminés en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle, c.-à-d. une fonction d'une autre fonction, la première étant l'énergie totale et la deuxième la densité électronique  $\rho(r)$ .

Historiquement, ce sont Thomas [10] et Fermi [11] qui ont exprimé l'énergie en termes de densité (1928). Mais la théorie de la DFT a été établie, formellement, en 1964 par deux théorèmes qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article fondamental [12]. On trouve le principe de ces deux théorèmes bien expliqué dans des livres plus récents dédiés à la DFT comme celui d'Eschrig [13] et de Parr et Yang [14].

### II. 3. 1) Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

Les deux théorèmes Hohenberg et Kohn (HK) [15] sont applicables pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit :

#### II. 3. 1. a) Premier théorème

*Enonce: Pour tout système de  $n$  particules en interaction dans un potentiel externe  $U_{ext}(\vec{r}) = U_{li}$ , le potentiel  $U_{ext}(\vec{r})$  est, à une constante additive près, une fonctionnelle unique de la densité  $(\rho)$ .*

Illustration: Le schéma ci-dessous illustre l'apport que fournit le premier théorème de Hohenberg et Kohn. Les simples flèches indiquent le schéma obtenu dans le cas de la résolution de l'équation de Schrodinger ou la connaissance du potentiel externe va permettre de déterminer les différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique qui lui est associée  $\rho_0(r)$ . Le premier théorème (HK), représenté par la double flèche, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$$\begin{array}{ccc}
 (\vec{r}) \leftarrow \rho_0(\vec{r}) & & \\
 \downarrow & & \uparrow \\
 \psi_i(\vec{r}) \rightarrow \psi_0(\vec{r}) & & 
 \end{array}$$

Afin de calculer l'énergie des états fondamentaux pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe variationnel sur lequel se base le deuxième théorème de HK :

### II. 3. 1. b) Deuxième théorème

*Enonce: Il existe une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  valide pour tout potentiel externe  $U_{ext}(\vec{r})$ . Pour chaque  $U_{ext}(\vec{r})$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $\rho(\vec{r})$  qui lui est associée correspond à la densité « exacte »  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamental.*

Illustration: Le second théorème stipule que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale  $E$  (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{Avec :} \quad F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ : La fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons.

$E_{cin}[\rho(\vec{r})]$ : Fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons.

$E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ : Fonctionnelle de l'énergie d'interaction électron-électron.

Le premier théorème constitue, juste, une déclaration de l'existence de la fonctionnelle  $E$ , sans donner aucune information concernant sa forme. Si cette fonctionnelle est connue (calculable), alors la densité électronique des états fondamentaux peut être obtenue en utilisant le second théorème. Nous sommes toujours loin d'une méthode pratique parce que l'évaluation exacte de  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  nous oblige à résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. La question qui se pose est comment déterminer la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  de manière plus simple.

### II.3.3) L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [16], de considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $\psi_i$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.18})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique  $T_S$  en fonction des orbitales  $\psi_i$

$$T_S[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta \psi_i(r) dr \quad (\text{II.19})$$

A partir de la densité (Eq. II.18), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree):

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.20})$$

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

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (\text{II.21})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants. Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn dit que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (\text{II.22})$$

où la densité électronique est définie par l'équation (II.18).

### II.3.4) Equations de Kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans l'équation (II.22), Kohn et Sham ont appliqué le principe vibrationnel, non pas par rapport à  $\rho(r)$ , mais par rapport aux orbitales. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car si non la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre

$$\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (\text{II.23})$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr ,$$

ou les coefficients  $\epsilon_{ij}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de  $E[\rho]$  avec les Contraintes (Eq. 2.23) est ensuite donné par la solution de

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad (\text{II.24})$$

avec

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta[\rho]} dr \quad (\text{II.25})$$

Comme le potentiel  $V_{eff}(r)$ , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), l'hamiltonien électif de l'équation (II.24) est hermétique. Donc la matrice  $\epsilon_{ij}$  est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{II.26})$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. II.26). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono électroniques. Après résolution des équations (II.26), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par :

$$E_{GS} = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta[\rho]} dr.$$

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité qui minimise l'énergie totale (Eq. 10) est aussi la densité du système de N électrons en interaction [17]. Mais bien qu'exacte, à ce stade cette théorie est inutile car on ne sait pas exprimer le potentiel d'échange et de corrélation qui apparaît dans l'équation (13) sous la forme :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta[\rho]} \quad (\text{II.27})$$

### II.3.5) L'approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation considère que la fonctionnelle ne dépend que de la densité à la coordonnée où elle est évaluée [18]. Le succès de l'approximation locale a été dérivé de l'électron homogène modèle à gaz (HEG):

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{hom}(n) dr \quad (\text{II.28})$$

L'énergie cinétique est approximée comme une énergie cinétique sans interaction d'un système homogène dans l'approximation de Thomas Fermi [19].

Dans l'approximation de Thomas Fermi d'un système homogène, l'énergie cinétique est définie comme

$$t_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(r)^{\frac{5}{3}} \quad (\text{II.29})$$

où n est constant. Pour un système inhomogène  $n = n(r)$

$$t_s(r) = t_s^{hom}(n(r)) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(r)^{\frac{5}{3}} \quad (\text{II.30})$$

L'énergie cinétique totale est obtenue en intégrant le terme ci-dessus sur tout l'espace.

$$T_s^{LDA}[n] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n(r)^{\frac{5}{3}} dr \quad (\text{II.31})$$

L'énergie de corrélation d'échange peut être séparée en une partie d'échange et une partie de corrélation

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (\text{II.32})$$

L'énergie d'échange du liquide électronique homogène est connue exactement et l'énergie d'échange, LDA peut être approximée par elle

$$E_x^{LDA} = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n(r)^{\frac{4}{3}} dr$$

Les expressions d'énergie de corrélation sont obtenues à partir de paramétrisations des calculs de Quantum Monte Carlo (QMC).

Dans LSDA, une densité pour chaque spin est utilisée. Propriétés dépendantes du spin sont obtenues à partir de calculs.

$$n(r) = n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)$$

$$E_{xc}^{LDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{hom}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) dr \quad (\text{II.33})$$

### II.3.6 L'approximation de gradient généralisé (GGA)

L'idée de base des GGA est d'exprimer l'énergie de corrélation d'échange dans la forme suivante:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int F_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (\text{II.34})$$

où il est demandé à la fonction  $F_{xc}$  de satisfaire à un certain nombre de conditions formelles (trou) de corrélation d'échange, comme les règles de somme, la décroissance à longue distance, etc. Cela ne peut pas être fait en considérant directement l'expansion du gradient nu. Ce qui est nécessaire du fonctionnel est une forme qui imite une récapitulation à l'ordre infini, et c'est la principale idée du GGA, pour lequel il n'y a pas de recette unique. Naturellement, toutes les formelles propriétés peuvent être appliquées en même temps, ce qui différencie une fonction à une autre. Une comparaison approfondie des différents GGA peut être trouvée dans la réf. [20]. Dans le nous citons ci-après la fonction d'échange-corrélation Perdew

Burke Ernzerhof (PBE) [21-22]. Tout d'abord, le facteur d'amélioration  $F_{xc}$  sur le central local est défini:

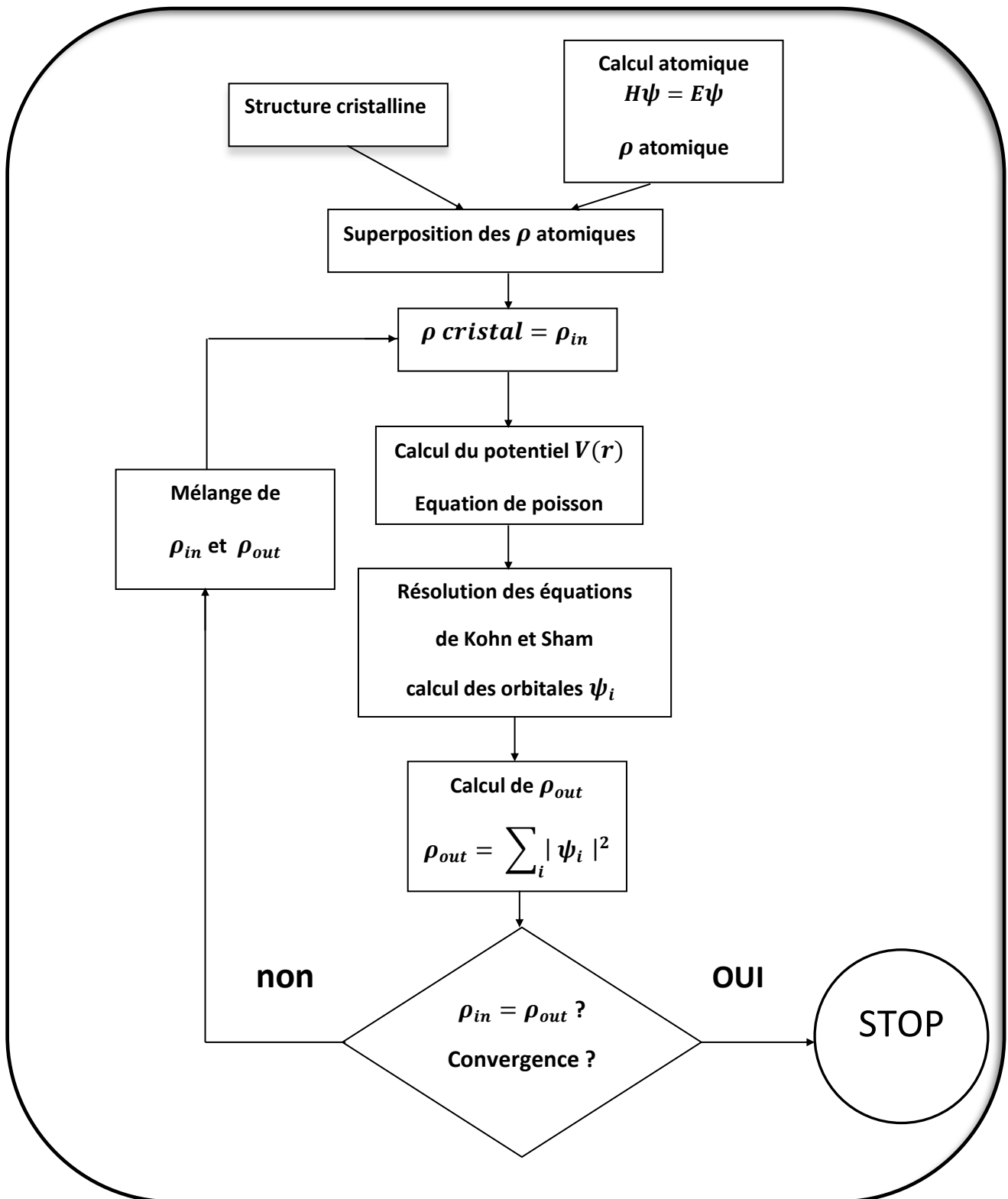
$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] F_{xc}(\rho, \xi, s) dr \quad (\text{II.35})$$

Où  $\rho$  la densité locale,  $\xi$  la polarisation de spin relative et  $s = |\nabla\rho(r)|/2k_F \rho$  le gradient de densité sans dimension.

### II.3.7) Procédure d'auto cohérence du calcul du potentiel

Le calcul d'un potentiel auto-cohérent, ou d'une densité électronique auto-cohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente (Self consistent field). La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la **figure II .3.**

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques).



**Figure II. 3 :** schéma de la procédure d'autocoherence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de  $\rho_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham, que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales  $\psi_i$  de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$ . On compare en suite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in} + \alpha\rho_{out}^n$$

où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où  $\alpha$  est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand  $\rho_{out}$  est égal à  $\rho_{in}$ . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

#### II.4) Introduction :

Pour déterminer les propriétés des solides, nous utilisons plusieurs méthodes qui peuvent être classées en trois catégories :

- 1) Méthodes empiriques : pour lesquelles les calculs ne nécessitent que les résultats expérimentaux.
- 2) Méthodes semi-empiriques : basées sur les résultats purement expérimentaux et des données fondamentales.
- 3) Méthodes abinitio : lorsque les calculs nécessitent les données fondamentales.

L'objectif commun des méthodes numériques est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto-cohérente, parmi ces derniers qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

#### II.5) La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [23], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [24,25] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [30]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [26] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Avant d'expliquer la méthode (FPLAPW), nous donnons les bases de la méthode (APW).

### II.5.1) La méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [24]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrodinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).

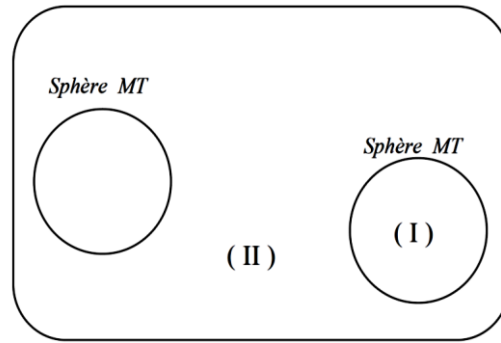


Figure (II.2) :Potentiel « Muffin-tin »

Dans ce cas-là la fonction d'onde  $\phi(r)$  prend la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

$R_\alpha$ :Le rayon de la sphère MT.

$\Omega$  :Volume de la cellule.

$C_G$  et  $A_{lm}$ :Coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.38})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0((E - E_l))^2 \quad (\text{II.40})$$

où  $0((E - E_l))^2$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U$ , est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U$ , sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler[32] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_s$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_1$  proche de  $E_n$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [27] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### II.5.2) Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur 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.

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

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

#### Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r})$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $l_m$ , et pour la représentation du cutoff  $G_{max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $\mathbf{K}$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que  $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{max}$  compris entre 7 et 9.

### II.5.3) Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r})$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.41})$$

où  $\mathbf{V}(\mathbf{r})$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère  $\mathbf{MT}$  pour  $l = 0$ . La condition aux limites  $rU_l(0) = 0$  ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.42})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère  $\mathbf{MT}$ .

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \dots \dots \dots (\text{II.8})$$

$U_l$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (II.35) de la forme

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{II.43})$$

En utilisant la condition de normalisation, il apparaît immédiatement que la fonction  $U_l$  et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II.44})$$

La fonction  $\dot{U}_l$  est normalisée,

$$N_1 = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l(r) dr \quad (\text{II.45})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II.46})$$

avec

$$U'_l(E, r) = \left( \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \quad \text{et} \quad \dot{U}_l(E, r) = \left( \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right).$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$ . Avec cette normalisation on peut développer  $U_l$  sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(r) + \dots \quad (\text{II.47}).$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l(r)$ , soit  $\|\dot{U}_l\|$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_l$ . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [23] quand :

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II.48})$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_l$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de  $U_l(r)$ .

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [28].

#### II.5.4) Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode **FPLAPW**, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle.

En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des  $k$  [29].

La modification relativiste consiste à remplacer (II.35) et II.36) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [29] (voir aussi Rosicky [30], Wood et Boring [31], Takeda [32], Macdonald et al. [33]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un

potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par

$$H_D = C_{\alpha p} + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II.49})$$

avec les deux matrices  $\alpha$  et  $\beta$

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II.50})$$

Si  $\psi$  sont les vecteurs propres de HD, ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions  $\phi$  et  $\chi$ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{II.51})$$

$\phi$  est appelé la grande composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la petite

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (\text{II.52})$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II.53})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p) \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} (\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II.54})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{II.55})$$

avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{II.56})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{II.57})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\phi$  :

$$\left[\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\phi) = \varepsilon\phi \quad (\text{II.58})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (II.41) devient:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II.59})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme,  $\psi$  n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} \mathbf{g}_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.60})$$

et les fonctions  $f_k$  et  $\mathbf{g}_k$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c} (V - E) \mathbf{g}_k + \left( \frac{k-1}{r} \right) f_k \quad (\text{II.61})$$

$$\frac{d\mathbf{g}_k}{dr} \equiv \mathbf{g}'_k = - \left( \frac{k-1}{r} \right) \mathbf{g}_k + 2Mc f_k \quad (\text{II.62})$$

ou,

$$M \equiv m + \frac{1}{2c} (E - V) \quad (\text{II.63})$$

$k$ , est le numéro quantique relativiste donné par  $l$  et  $j$ .

$\chi_{k\mu}$  l'opérateur de spin.

$m, c$  masse et vitesse de la lumière respectivement.

Le traitement des deux équations couplées (II.62) et (II.63) donne :

$$\left( \frac{-1}{2M} \right) \left[ \mathbf{g}''_k + \frac{2}{r} \mathbf{g}'_k - \frac{l(l+1)}{r^2} \mathbf{g}_k \right] - V' \mathbf{g}'_k / 4M^4 c^4 + V \mathbf{g}_k - \frac{k+1}{r} V' \mathbf{g}'_k / 4M^4 c^4 = E \mathbf{g}_k \quad (\text{II.64})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k$  ( $k=1$  ou  $k=-(1+1)$ ) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harrnon [29] (voir aussi Rosicky [30], Wood et Boring[31], Takeda [32], Macdonald et al. [33]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} \mathbf{g}'_k \quad (\text{II.65})$$

qui donne, compte tenu de l'équation (II.63)

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mc r} (k + 1) \mathbf{g}_k \quad (\text{II.66})$$

A partir de l'équation (II.65) en négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g'_k$  par sa valeur, on obtient l'expression

$$\phi'_l = -\frac{2}{r}\phi_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mc^2} + \frac{1}{c}(V-E) \right] g_l \quad (\text{II.67})$$

dans laquelle on a remplacé l'indice  $k$  par  $l$ . Les équations (II.65) et (II.66) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (II.60) devient :

$$\psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \left[ \frac{1}{2Mc} \sigma_r - g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right] Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II.68})$$

$\chi_s$  : l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II.66) et (II.67)

Louks [34] définit les fonctions suivantes :

$$P_l = r g_l \quad (\text{II.69})$$

$$Q_l = r c \phi_l$$

Alors

$$P'_1 = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_1 \quad (\text{II.70})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V-E) \right] P_l \quad (\text{II.71})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1-(2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{II.72})$$

Le terme spin-orbite  $\left( \frac{V'}{4M^2c^2} \right) (k+1)P$  est ajouté à l'équation (II.71). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_1 = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_1 \quad (\text{II.73})$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V-E_l) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2Mr^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.74})$$

On détermine les composantes  $g$ , et  $f$ , à partir des solutions de  $P_l$  et  $Q_l$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $u_2$  est remplacée dans l'équation (II.70) par  $g_l^2$  et  $f_l^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $g_l$  disparaît et il ne reste plus que la composante  $g$ , et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms|H|l'm's'\rangle = \varepsilon_{lms}\langle lms|l'm's'\rangle + \delta_{l'l'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc^2)} \left(\frac{1}{r}V'\right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (\text{II.75})$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms|l'm's'\rangle = \delta_{l'l'} (4\pi\delta_{mm'}\delta_{ss'}N_l - S_l \int d^2r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (\text{II.76})$$

avec

$$N_l = \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (\text{II.77})$$

et ,

$$S_l \equiv \int dr r^2 \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \left( 2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (\text{II.78})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (II.74) et (II.76) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin haut et spin-bas).

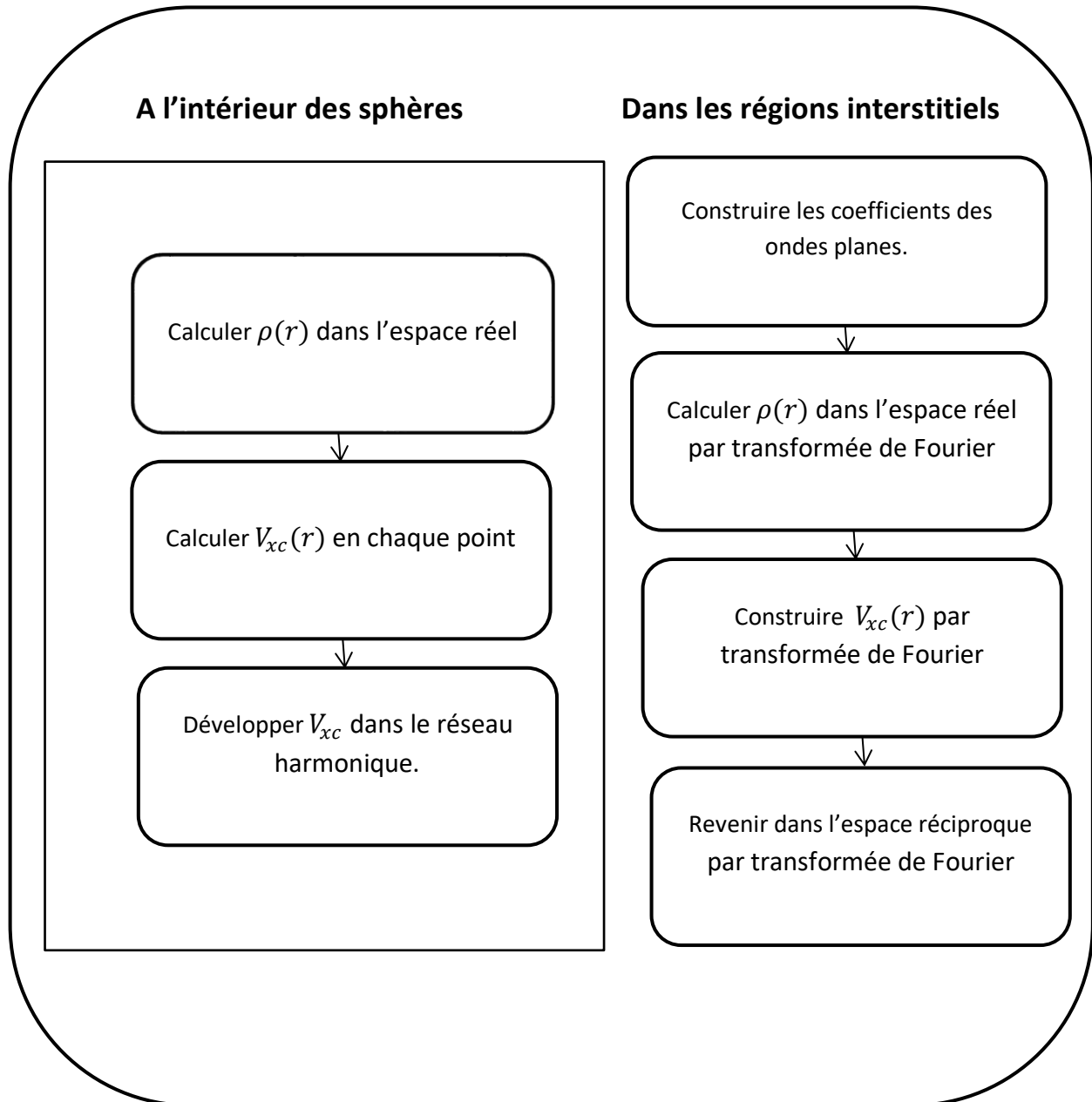
### II.5.5) Potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme représenté dans la **figure 02**. En représente la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [35,36].

Matthess [37] a utilisé la formule de Wigner [38] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{\frac{1}{3}} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{\frac{1}{3}}}{\left(1 + 12.57 \rho^{\frac{1}{3}}\right)} \right] \quad (\text{II.79})$$

Dans la zone sphérique (à l'intérieure de la sphère) même procédure est appliqués avec des valeurs différents de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.



**Figure II.2** Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

### II.5.6) Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bandes aux voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [39]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  aux voisinage du centre du bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [40,41] et les éléments des métaux de transition [42,43,44]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locale.

### II.5.7) Les fenêtres d'énergie multiple :

C'est une technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur et celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dans chacune correspond à une énergie  $E_l$  [45,41]

Cette procédure de traitement est utilisée dans la **figure 03**.

Dans ce type de traitement, une séparation est fait entre l'état de valence et se lui de semi-cœur ou' un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. ceci revient à deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FPLAPW traite les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  comme si sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Alors, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il a des bandes entre l'état de valence et l'état de semi-cœur.

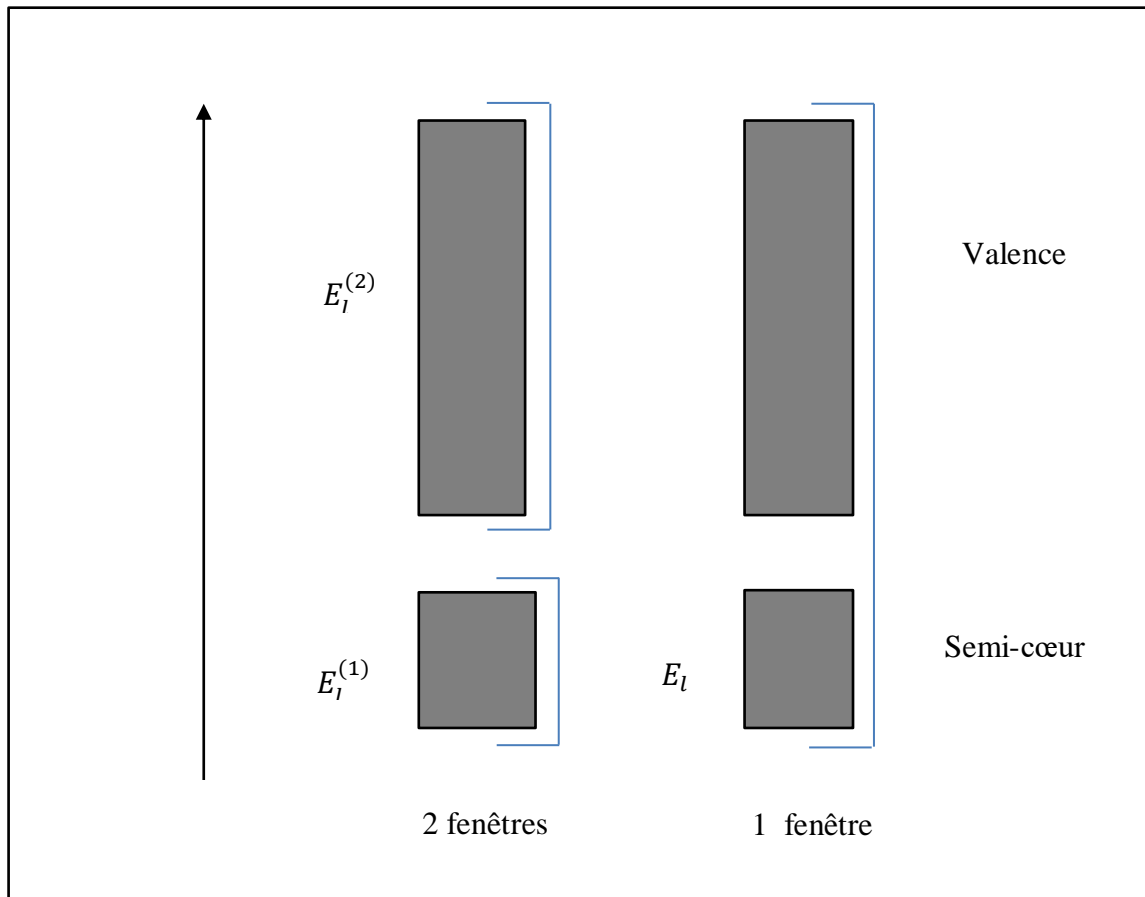


Figure II.3 exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

### II.5.8) Le développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. plusieurs propositions en était faites par Takeda [46], Smrcka[47], Petru[48] ,et Schanghnessy[49].

Récemment Singh [50] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et deux dérivées par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.80}).$$

Cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### II.5.9) Implémentation de la méthode FPLAPW dans le code wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [51].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [52], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [53]. L'organigramme de celui-ci est représenté dans la figure (II.4). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une forme séquentielle ou parallèle. La méthode de calcul dans ce code passe par trois étapes :

#### 1-Initialisation :

Elle repose sur la construction de la configuration spatiale ou géométrique (les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre des points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone inflexible de Brillouin.....). Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes complémentaires.

**NN** : un programme qui donne la distance entre les plus proches voisins et leurs positions équivalentes, ainsi les rayons atomiques pour qui n'a pas de chevauchements des sphères .le fichier de sortie de ce programme est appelé «**casse.outputnn**».

**SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**LSTART** : il permet de générer les densités atomiques. Et les déterminé aussi comment les orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**KGEM** : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (cycle SCF)par la superposition des densités générées dans LSTART .

**2- Calcul auto-cohérent( SCF) :**

C'est un cycle initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

**LAPW0** : il génère le potentiel de poisson pour le calcul de la densité.

**LAPW1** : il permet de calculer les énergies de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : il calcule les états et les densités du cœur.

**MIXER** : mélange les densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

**3- Détermination des propriétés :**

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charge, densité d'état, structure de bande, propriétés élastiques, propriétés magnétiques .....).

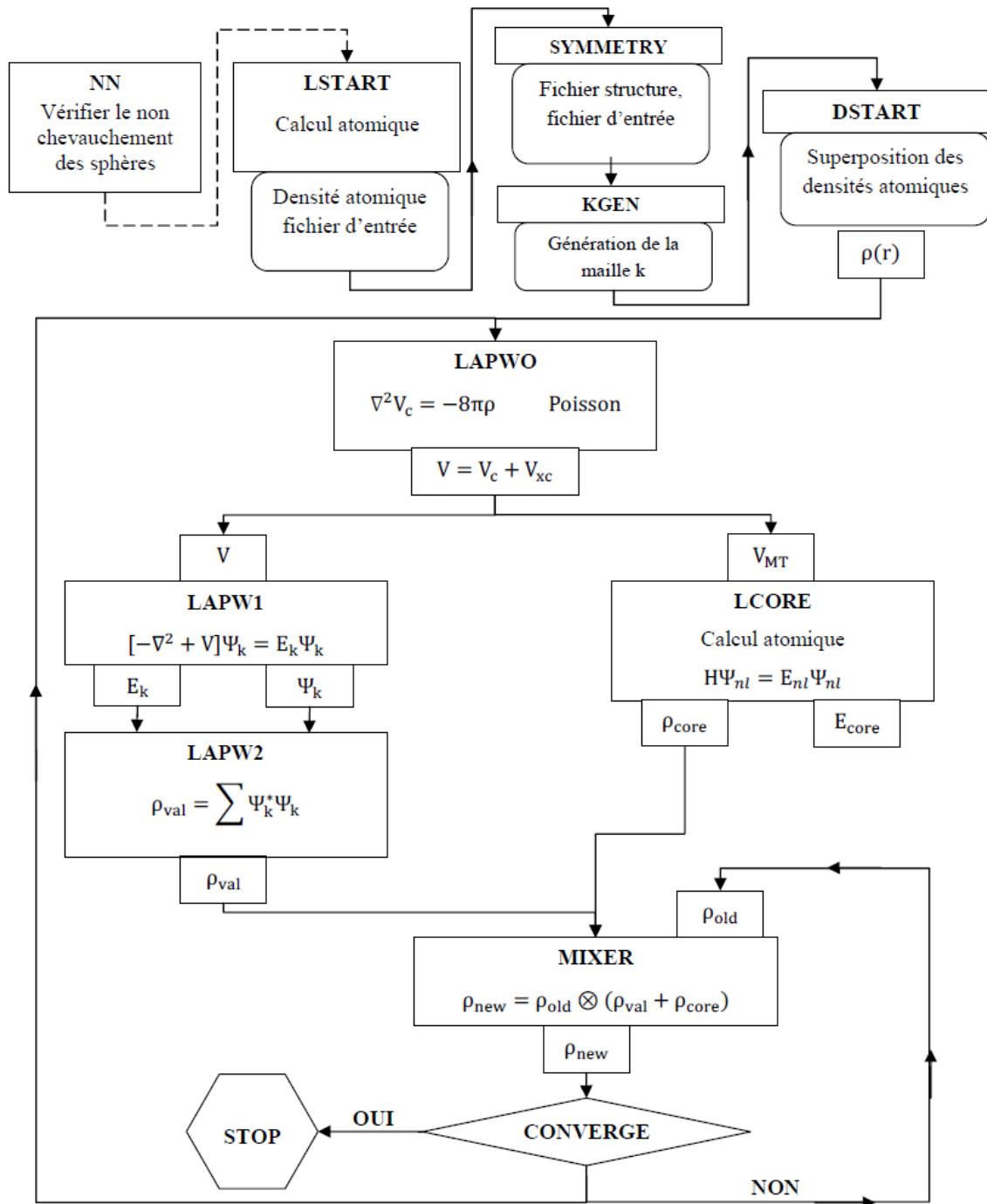


Figure II.4 : l'organigramme du code Wien2k

## Références:

- [1] L. H. Thomas, Proc. Camb. Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [2] E. Fermi, Rend. Acad. Naz. Lincei **6**, 602 (1927).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **136**, 864 (1964).
- [4] Born M, Oppenheimer J R, *Ann. d. Physik.* 84 (1927) 457-484.
- [5] KOHANOF J, *Electronic Structure calculations for solids and molecules*, (Cambridge university press 2006, pages 6-9).
- [6] Hartree D R, *Proc. Camb. Phil. Soc* 24 (1928) 89-110.
- [7] Hartree D R, *Proc. Camb. Phil. Soc* 24 (1928) 89-110
- [8] Fock V, *Z. Phys.* 61 (1930) 126-148.
- [9] Fock V, *Z. Phys.* 61 (1930) 126-148.
- [10] Thomas L H, *Proc. Cambridge, Philos. Soc.* 23 (1927) 542.
- [11] Fermi E, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [12] Hohenberg P and Kohn W, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [13] Eschrig H, *The fundamentals of density functional theory*, (B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart-Leipzig, 1996).
- [14] Parr R G and Yang W, *Density-functional theory of atoms and molecules*, (Oxford University Press, New York, 1989).
- [15] Hohenberg P and Kohn W, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [16] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133{A1138, 1965.
- [17] N. Hadjisavvas and A. Theophilou. Rigorous formulation of the kohn and sham theory. *Phys. Rev. A*, 30:2183{2186, 1984.
- [18] M. Levy and J. P. Perdew, *Phys. Rev. A*, 32, 2010 (1985).
- [19] E. H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.* ,53, 603 (1981).
- [20] C. Filippi, C. J. Umrigar, and M. Taut, *J. Chem. Phys.* **100**, 1295 (1994).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (E) (1997).

- [23] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [24] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [25] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [26] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24,864 (1981).
- [27] D. Singh, Phys. Rev. B 43,6388 (1991).
- [28] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47,9881 (1993).
- [29] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10,3107 (1977).
- [30] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [31] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [32] T. Takeda, J. Phys. F 9, 81 5 (1979).
- [33] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13,2675 (1980).
- [34] T.L. Louks *The Augmented-Plane- Wave Method*», Benjamin, New York (1 967).
- [35] W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. 140, B 1133 (1965).
- [36] A. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. B15, 5049 (1977)
- [37] V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams, « *calculated electronic properties of metals*», pergamon, New York (1978).
- [38] S. Lundqvist, and N.H. March, « *neoiy of the znhomogenous electron gas* », Plenum, New York, (1983).
- [39] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [40] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [41] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [42] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [43] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 46, 1321 (1992).
- [44] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [45] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33, 823 (1986).

- [46] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [47] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34, 694 (1984).
- [48] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35, 62 (1985).
- [49] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, *J. Phys. F* 14, 1671(1987).
- [50] D.J. Singh, « Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode » Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [51] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University
- [52] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [53] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien,Austria,ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

---

***CHAPITRE III :***  
***RÉSULTATS ET***  
***DISCUSSIONS***

---

### III.1 Introduction :

Les groupes de composés tétragonaux à base de Mn de la famille Heusler sont des matériaux très importants et ont suscité une attention considérable pour leurs applications potentielles dans de nombreux domaines. Dans cette famille de composés,  $Mn_2PtSn$  a attiré une attention considérable en raison de son comportement magnétique dur et de ses applications possibles dans les dispositifs à spin-transfert-couple (STT) [1-3].

On a prédit que  $Mn_2PtSn$  aurait une phase de spin ferromagnétique à la température de Curie  $T_c = 374$  K dans la structure cristalline inverse tétragonale (groupe spatial  $N^\circ.119, I\bar{4}m2$ ) avec une anisotropie magnéto-cristalline élevée ( $\sim 50$  Mergs/cm<sup>3</sup>) et polarisation de spin élevée ( $P = 91\%$ ) au niveau de Fermi [4-5].

Il était prévu que  $Mn_3Sn$  cristallise à la fois dans les structures cristallines hexagonales  $D0_{19}$  et tétragonales  $D0_{22}$ , mais seule la phase hexagonale a été caractérisée dans l'expérience [6]. A.Nelson et al [7] ont étudié les nanomatériaux  $M_{(3-x)}Pt_xSn$  ( $x = 0, 0,5, 1$ ) et ont confirmé que  $Mn_2PtSn$  est principalement une structure tétragonale inverse avec un comportement ferrimagnétique à température ambiante et a porté relativement faible aimantation, anisotropie magnétique élevée et basse température de Curie.

$Mn_2PtSn$  a prédit sa cristallisation en deux structures cristallines, des structures cristallines cubiques  $F\bar{4}3m$  et tétragonales inversées  $I\bar{4}m2$ ; toutefois, seule la phase tétragonale inverse ( $a = 4.512$  Å,  $c = 6,084$  Å) a été synthétisée dans l'expérience par diffraction des rayons X (XRD) [7].

Ainsi, dans le présent travail, nous étudions les propriétés électroniques élastiques et structurales de  $Mn_2PtSn$  en utilisant l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel. Dans la section 2, nous avons brièvement passé en revue la méthode théorique. Les résultats et certaines discussions sont présentés à la section 3. Enfin, à la section 4, nous résumons les conclusions tirées de notre étude.

### III.2 détail de calcul :

Les calculs du premier principe, basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), ont montré une bonne précision dans l'étude de nombreuses propriétés physiques et chimiques pour une large gamme de matériaux. La méthode des ondes

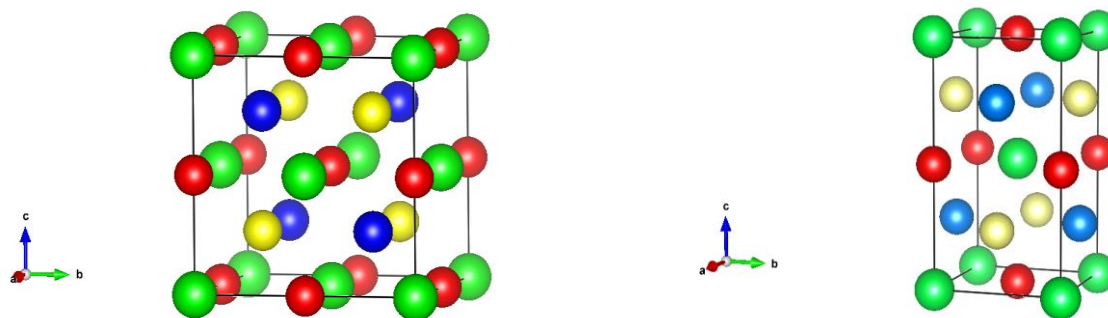
planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) a été utilisée pour ces calculs [8], implémentés dans le code Wien2k [9-11]. Ainsi que les potentiels d'échange-corrélation (XC) sont considérés par Perdew-Burke-Ernzerhof comme paramétrage des approximations de gradient généralisées (GGA-PBE) [12,13], pour calculer les propriétés structurales et électroniques. Les rayons sphériques ont été choisis de manière que les sphères de muffin-tin ne chevauchent pas.  $RMT \times K_{max} = 7$  où ( $K_{max}$  est l'ampleur du plus grand vecteur  $K$  d'onde plane et  $RMT$  le rayon moyen des sphères de muffin-tin).

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques au tour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un cutoff  $l_{max} = 10$ , alors que la densité de charge étendue jusqu'à  $G_{max} = 12 \text{ au}^{-1}$ , où  $G_{max}$  est le paramètre définissant la densité de charge du développement de Fourier, expansion d'amplitude du plus grand vecteur est fixée à 14. La méthode de Monkhorst-Pack dans la zone de Brillouin pour nos composés est réalisée avec 2000 points  $k$  spéciaux [14]. Pour établir la séparation des états de valence et les états de cœur, l'énergie de coupure a été choisie comme étant  $-7R_y$  et au cours des cycles d'auto-cohérence, la convergence a été atteinte pour l'énergie totale de  $10^{-5} R_y$ .

### III.3 Résultats et discussions :

#### III.3.1 Propriétés structurales :

$\text{Mn}_2\text{PtSn}$  se cristallise dans deux structures. La première structure non Centro symétrique de  $\bar{1}4m2$  avec deux positions de Wyckoff non-équivalentes occupées par des atomes de Mn:  $\text{Mn}_1$  en 2b (0, 0,5, 0) et  $\text{Mn}_2$  en 2d (0, 0,5, 0,75). Les éléments Pt et Sn occupent le 2a (0, 0, 0) et 2c (0, 0,5, 0,25) positions. Deuxièmement, la structure de type cubique avec  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  présente une symétrie de groupe d'espace ( $n^\circ$  **216**,  $F\bar{4}3m$ ). Dans cette structure, les atomes de Mn occupent les positions Wyckoff non-équivalentes  $\text{Mn}_1$  en 4b (0,5, 0,5, 0,5) et  $\text{Mn}_2$  en 4d (0,75, 0,75, 0,75). Les atomes Pt et Sn sont situés respectivement sur les positions 4c (0,25, 0,25, 0,25) et 4a (0, 0, 0), comme indiqué sur la **figure III.1**. Les configurations électroniques de Mn, Pt et Sn sont :  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ ,  $[\text{Xe}] 5d^9 6s^1$  et  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$ , respectivement.



**Figure III. 1.** Structure cristalline de  $Mn_2PtSn$ , pour les deux structures: structure cubique inverse ( $F\bar{4}3m$ ) à gauche. Et la structure tétragonale inverse ( $I\bar{4}m2$ ) à droite, avec  $Mn_1$  (sphères rouges) assis dans le plan  $Mn-Sn$  et  $Mn_2$  (sphères jaunes) assis dans les plans  $Mn-Pt$ . Les atomes  $Sn$  sont représentés par des sphères vertes.

Nous présentons dans ce travail une étude détaillée des propriétés structurales, du Heusler  $Mn_2PtSn$ , dans les deux structures. L'optimisation du volume et du rapport  $c/a$  été effectuée et ajustée par l'équation d'état de Murnaghan [15] pour obtenir les paramètres de réseau à l'état fondamental.

La constante de réseau à l'équilibre  $a$ , le rapport  $c/a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  pour les phases cubiques et tétragonales ont été calculés et sont figurées dans le **tableau III. 1**

**Tableau III. 1 :** Paramètres de réseau  $a$ ,  $c/a$ , module compressibilité  $B$  (GPa), variation de volume relative  $C_{(t/c)}$  et différences d'énergie  $\Delta E$  entre les phases cubique et tétragonale, respectivement, pour  $Mn_2PtSn$  par rapport à d'autres résultats expérimentales et théoriques.

Matériau	phase	$a(\text{Å})$	$c/a$	$B(\text{GPa})$	$B'$	$C_{t/c}$	$\Delta E(\text{Ry})$	
$Mn_2PtSn$	Cubique	6.3839*	1.00*	119.97*	4.31*	-	-0,11617*	
		6.39 <sup>a</sup>						
	Tétragonal	4.1421*	1.825*	117.13*	4.84*			0.328*
	Exp	4.509 <sup>b</sup>	1.3477 <sup>b</sup>					-
		4.512 <sup>c</sup>	1.3484 <sup>c</sup>					-
4.201 <sup>d</sup>		1.32 <sup>d</sup>			-			
	4.15 <sup>a</sup>	1.81 <sup>a</sup>			-0.35 <sup>a</sup>			

Notre travail\* <sup>a</sup> ref [16], <sup>b</sup> ref [4], <sup>c</sup> ref [35], <sup>d</sup> ref [7].

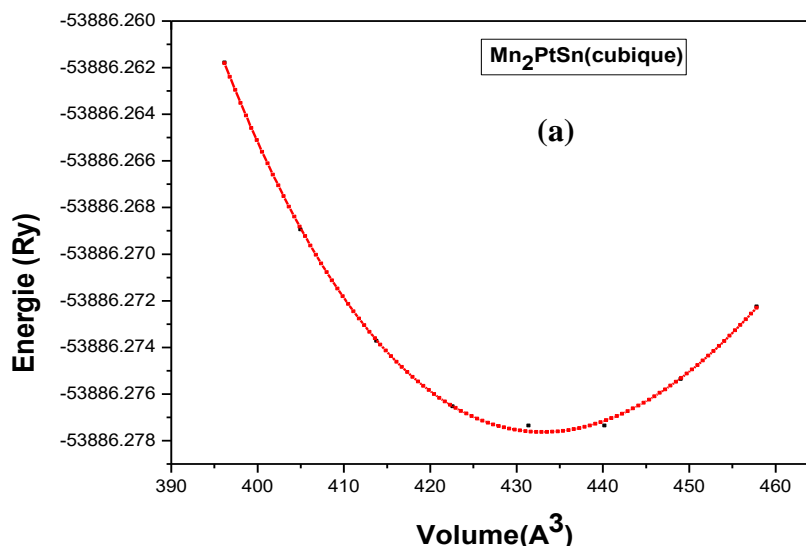
Les paramètres de mailles calculés pour les deux phases sont respectivement.

( $a_c = 6.3839 \text{ \AA}$ ,  $a_{tét} = 4.1421 \text{ \AA}$ ,  $c_{tét} = 7.5593 \text{ \AA}$ ). Alors ces paramètres sont en accord avec les résultats expérimentaux et mieux que d'autres résultats théoriques tel que  $a_{tét}$  est plus petit de **0.19%** par rapport aux résultats de la ref [16] et de **7%** pour les résultats de la ref [7].

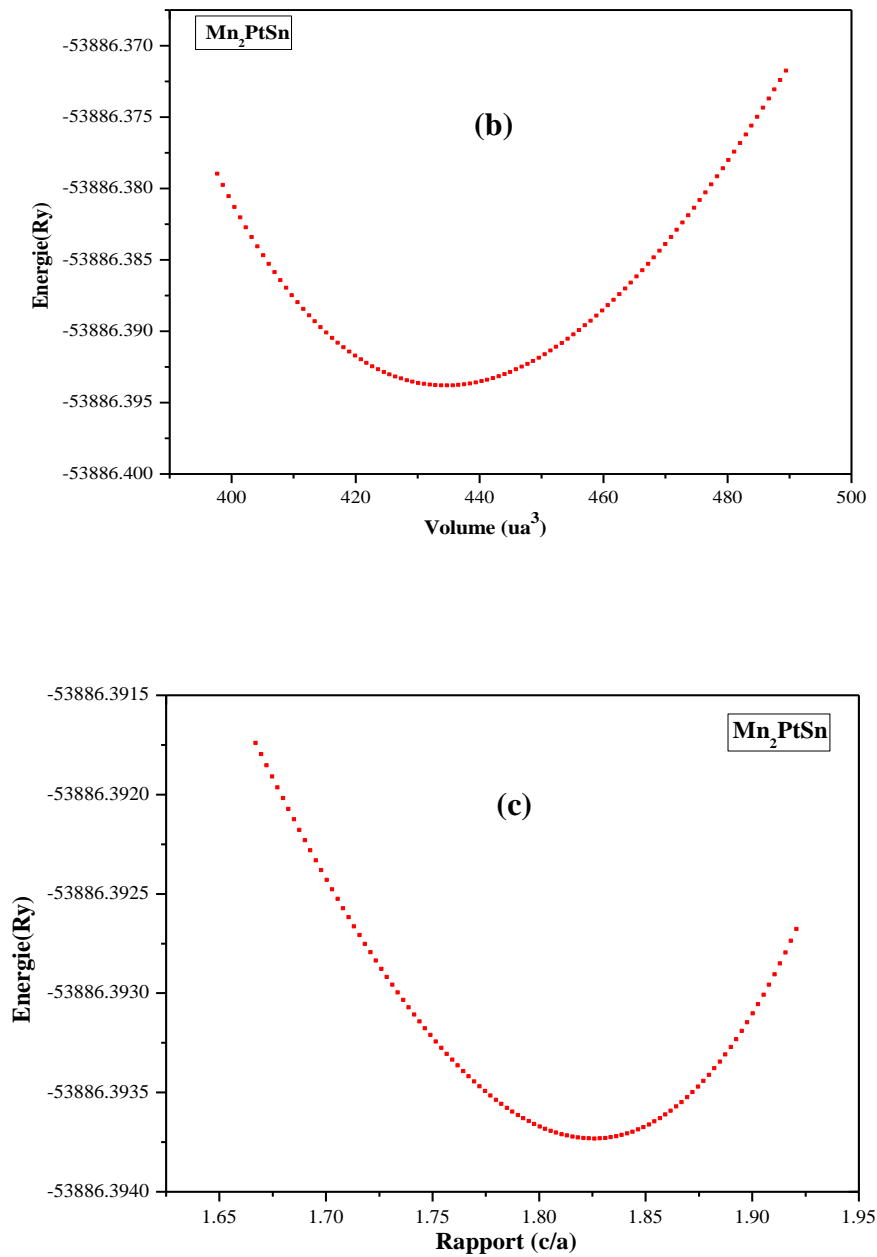
Le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  sont ( **117.13** , **4.84**) pour la phase tétragonale et ( **119.97** , **4.31**) dans la phase cubique.

La Variation relative du volume  $C_{(t/c)}$  est déviée de **6.28%** par rapport à la valeur obtenue dans la ref [16]. Cette valeur indique que nous avons gardé presque même volume pour notre matériau lors de la distorsion cubique vers la tétragonale.

D'après ce qui précède nos résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus d'une autre étude. Par exemple, Lukas Wollmann [16] a prouvé que la structure tétragonale est plus stable pour ce matériau, car la différence entre l'énergie minimale pour les deux structures est négative ( $\Delta E < 0$ ), tandis que la structure cubique est instable. Le paramètre de réseau d'équilibre  $a$  est donné par le minimum représentante de l'énergie totale pour les deux phases cubique et tétragonale respectivement (voir les figures : III.2, III.3).



**Figure III.2 :** variation de l'énergie totale du  $Mn_2PtSn$  (cubique) en fonction du volume. (a)



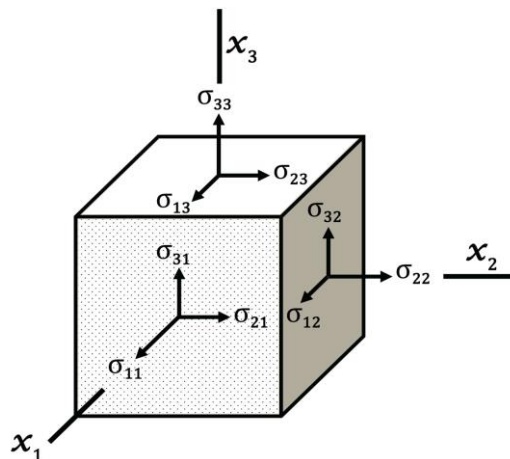
**Figure III.3:** variation de l'énergie totale du  $Mn_2PtSn$ (Tétragonale) en fonction du volume. (b) et c/a .(c).

### III.3.2 Propriétés mécaniques:

#### III.3.2.1 Rappel sur l'élasticité :

Les propriétés élastiques sont classiquement décrites dans la théorie lagrangien d'élasticité [17]. Dans cette théorie, un solide peut être considéré comme un milieu élastique homogène et anisotrope. Par conséquent, la déformation et la contrainte sont homogènes et sont représentées en termes de tenseurs symétriques de second rang.

Considérons un cube dont les arêtes sont portées par les vecteurs de référence d'un système de coordonnées orthonormé (Figure III.4). Il est alors possible de donner une signification plus "physique" aux différentes composantes du tenseur des contraintes.



**Figure III.4:** Les différentes contributions de force qui agissent sur les faces d'un cube unitaire.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1)$$

En effet,  $\sigma_{xx}$  représente la contrainte normale appliquée au solide dans la direction  $\vec{x}$ , tandis que  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{xz}$  sont les composantes de la contrainte tangentielle agissant sur cette même facette. D'une façon plus générale, on voit donc que les

composantes,  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$  sont des contraintes normales tandis que les autres sont des contraintes tangentielles.

**III.3.2.1.a) Les constants élastiques :**

Lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte ( $\sigma$ ), la déformation qu'il subit est proportionnelle à cette contrainte, tant que la déformation reste faible

$$\varepsilon = \left( \frac{\Delta l}{l} < 10^{-4} \right) \tag{2}$$

C'est la loi de Hooke :  $\sigma = C \cdot \varepsilon$

La constante  $C$  est équivalente à la raideur d'un ressort et s'appelle la constante élastique. Lorsqu'on considère un solide à trois dimensions, la loi de Hooke généralisée s'écrit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \tag{3}$$

$C_{ijkl}$  est un tenseur d'ordre 4 qui a 81 éléments.

**III.3.2.1.b) Notation de Voigt :**

$\varepsilon$  et  $\sigma$  étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension 6. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indices correspond à l'indice de  $\sigma$  et la deuxième paire correspond à l'indice de  $\varepsilon$  : Avec  $C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}$ ,  $ij \rightarrow I, kl \rightarrow J$ . La relation entre la contrainte et déformation s'écrit :

$$\sigma_I = C_{IJ} \cdot \varepsilon_J \tag{4}$$

On peut alors écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \tag{5}$$

Le nombre totale de constante élastiques est 36, ce nombre se réduit selon la symétrie du cristal, si le cristal possède une symétrie triclinique, par exemple, le nombre total de constante élastiques est égal à 21, pour un cristal cubique le nombre

de constantes élastique est égal à 3,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  les autres composantes sont nulles, la matrice des constantes élastiques s'écrit; dans ce cas :

$$\underline{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Avec  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  les 3 composantes indépendantes non nulles [18].

Tandis que pour la symétrie tétragonale quadratique la matrice des constantes élastiques est donnée comme suite :

$$\underline{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Alors, on a 6 composantes indépendantes non nulles qui représentant les constantes élastiques :  $C_{11}$  ,  $C_{12}$  ,  $C_{13}$  ,  $C_{33}$  ,  $C_{44}$  ,  $C_{66}$ . [19].

### III .3.2. 2 propriétés élastiques

Dans le premier cadre, nous avons calculé dans cette partie les constantes élastiques pour la phase cubique et pour la symétrie tétragonale. Ces constantes sont très importantes pour décrire les différentes propriétés telles que la stabilité, la rigidité, la dureté des matériaux, car elles déterminent la réponse du cristal à une contrainte externe caractérisée par le module d'élasticité en tant que module de masse, module de Young, coefficient de cisaillement et coefficient de Poisson [20,21].

Afin de calculer les modules élastiques poly-cristallins, nous appliquons l'approximation de Voigt–Reuss–Hill [22]. Dans cette approche, le module effectif réel pour un système poly-cristallin est approximé par la moyenne arithmétique des deux bornes bien connues des monocristaux selon Voigt [23], Reuss et Agnew [24].

Les propriétés mécaniques poly-cristallines calculées ici incluent le module de compressibilité( $B$ ), le module de cisaillement( $G$ ), le module de Young( $E$ ), le

coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ ) [25-26]. La formulation mathématique est fournie dans les équations suivantes:

Pour un solide cubique et :

$$B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) , G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} , G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} , B_V = G_R \quad (8)$$

$$\text{Pour un solide tétragonale : } B_V = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{C_{33}}{2}) , G_V = \frac{12C_{44}+12C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}}{30} , G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} , B_R = \frac{C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (9)$$

Hill a estimé les modules de volume et de cisaillement moyens à partir des relations :

$$B = 1/2(B_V + B_R) , G = 1/2(G_V + G_R) \quad (10)$$

Dans les équations ci-dessus, l'indice **V** désigne la borne de Voigt et **R** la liaison de Reuss, le module de Young ( $E$ ) et le coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) sont reliés à  $B$  et  $G$  par des relations

$$E = \frac{9BG}{3B+G} ; \sigma = \frac{3B-2G}{6B+2G} \quad (11)$$

La température de Debye ( $\theta_D$ ) est un paramètre fondamental important qui est étroitement lié à des nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. Une des méthodes standards de calcul de  $\theta_D$  est basée sur les données des constantes élastiques, car elle peut être estimée à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$ , on utilise les équations suivantes [27]

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{-1/3} v_m ; v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} ; v_l = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{0.5} ; v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{0.5} \quad (12)$$

Où  $v_m$  est la vitesse moyenne du son,  $h$  la constante de Plank,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $V_a$  le volume atomique,  $v_l$  et  $v_t$  sont respectivement les vitesses longitudinales et transversales du son. Les valeurs calculées des vitesses longitudinales, transversales, moyennes du son ( $v_l, v_t$ , et  $v_m$  en (m / s)) ainsi que la température de Debye la température de fusion pour les phases cubique et tétragonale de  $Mn_2PtSn$  sont répertoriées dans le **tableau III .2**.

**Tableau III.2 :** Vitesse longitudinale, transversale et moyenne du son ( $v_l$ ,  $v_t$ , et  $v_m$ ) en (m / s) ainsi que la température de Debye ( $\theta_D$ ) et la température de fusion en  $K^\circ$  pour le composé  $Mn_2PtSn$ .

Matériau	phase	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$	Température de fusion
$Mn_2PtSn$	$F\bar{4}3m$	8830.03	7098.6	7523.82	884.17	$944.013 \mp 300$
	$I\bar{4}m2$	4022.44	1972.72	2215.48	260.59	$1166.08 \mp 300$

La température de Debye est généralement proportionnelle à la vitesse du son qui augmente avec la dureté du matériau, dans notre cas la vitesse moyenne du son dans la phase cubique ( $F\bar{4}3m$ ) est supérieure de **3,4** fois que dans la phase tétragonale ( $I\bar{4}m2$ ). Donc la phase cubique est dure.

Pour les structures cristallines cubiques, les conditions nécessaires à la stabilité mécanique sont données par

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} > 0, C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{12} < B < C_{11} \end{cases} \quad (13)$$

Les critères de stabilité d'un cristal tétragonale [28] sont les suivants:

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \end{cases} \quad (14)$$

Le tableau **III .3** montre les valeurs numériques de notre calcul de toutes les constantes élastiques pour les deux structures. Ces valeurs pour la structure cubique satisfont à tous les critères de stabilité, à l'exception de la condition  $C_{11} - C_{12} > 0$ . Nous avons donc conclu que le  $F\bar{4}3m$   $Mn_2PtSn$  est mécaniquement instable. Seule la phase  $I\bar{4}m2$  ( $Mn_2PtSn$ ) s'est révélée être mécaniquement stable, c'est-à-dire que ses constantes élastiques respectent les conditions décrites dans la relation (14).

Les différentes constantes élastiques de  $Mn_2PtSn$  cubique et tétragonale à 0 GPa et 0 K sont énumérées dans le **tableau III .3**.

**Tableau III. 3 :** Constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  (en GPa), module d'élasticité ( $G$  et  $E$ ) (en GPa), coefficient de Poisson ( $\nu$ ), rapport  $B / G$ , facteur de cisaillement anisotrope pour les deux plans de cisaillement différents ( $A_1$  et  $A_2$ ) pour les phases cubique et tétragonale pour  $Mn_2PtSn$ .

constant Elastique \ Phase	cubique	Tetragonale
$C_{11}$	66.16	185.18,
$C_{12}$	141.86	56.66
$C_{13}$	-	106.58
$C_{33}$	-	171.019
$C_{44}$	52.17	57.26
$C_{66}$	-	24.55
$G$ ( GPa) module de cisaillement	90.03	42.21
$E$ ( GPa) Module d'Young	216.04	113.26
$A$ facteur d'anisotropie	-1.899	$A_1 = 1.6$
		$A_2 = 0.382$
$\nu$ Coefficient de Poisson	-0.413	0.341

Il n'existe actuellement aucune mesure expérimentale des constantes élastiques pour notre comparaison. Dans les calculs actuels pour la structure tétragonale  $C_{11} > C_{33}$ , qui montre que la résistance de la liaison le long des axes [100] et [010] est supérieure à celle de la liaison le long de la direction [001]. De plus,  $C_{66} > C_{44}$ , prédit que le cisaillement dans l'axe et le plan [100] (010) est plus facile que le cisaillement dans l'axe et le plan [100] (001), respectivement.

Le rapport  $B / G$  indique la ductilité ou la fragilité des matériaux, le facteur indiquant la résistance au changement de volume due à la pression appliquée est le module de compressibilité. Par contre, la résistance à la déformation plastique est représentée par le module de cisaillement  $G$ , la valeur  $B / G$  pour la structure tétragonale est égale à 2,77, ce qui prouve que le matériau  $Mn_2PtSn$  dans cette structure se comporte de manière ductile. L'anisotropie élastique ou thermique est responsable des microfissures induites dans les alliages.

Pour mesurer le degré d'anisotropie dans la liaison entre les atomes dans différents plans, il est nécessaire pour calculer les facteurs de cisaillement anisotropes. Les facteurs de cisaillement anisotropes le long des plans de cisaillement {100} et {001} sont définis comme suite [29]:

$$\begin{cases} A_1 = A_{\{100\}} = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \\ A_2 = A_{\{001\}} = \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}} \end{cases} \quad (15)$$

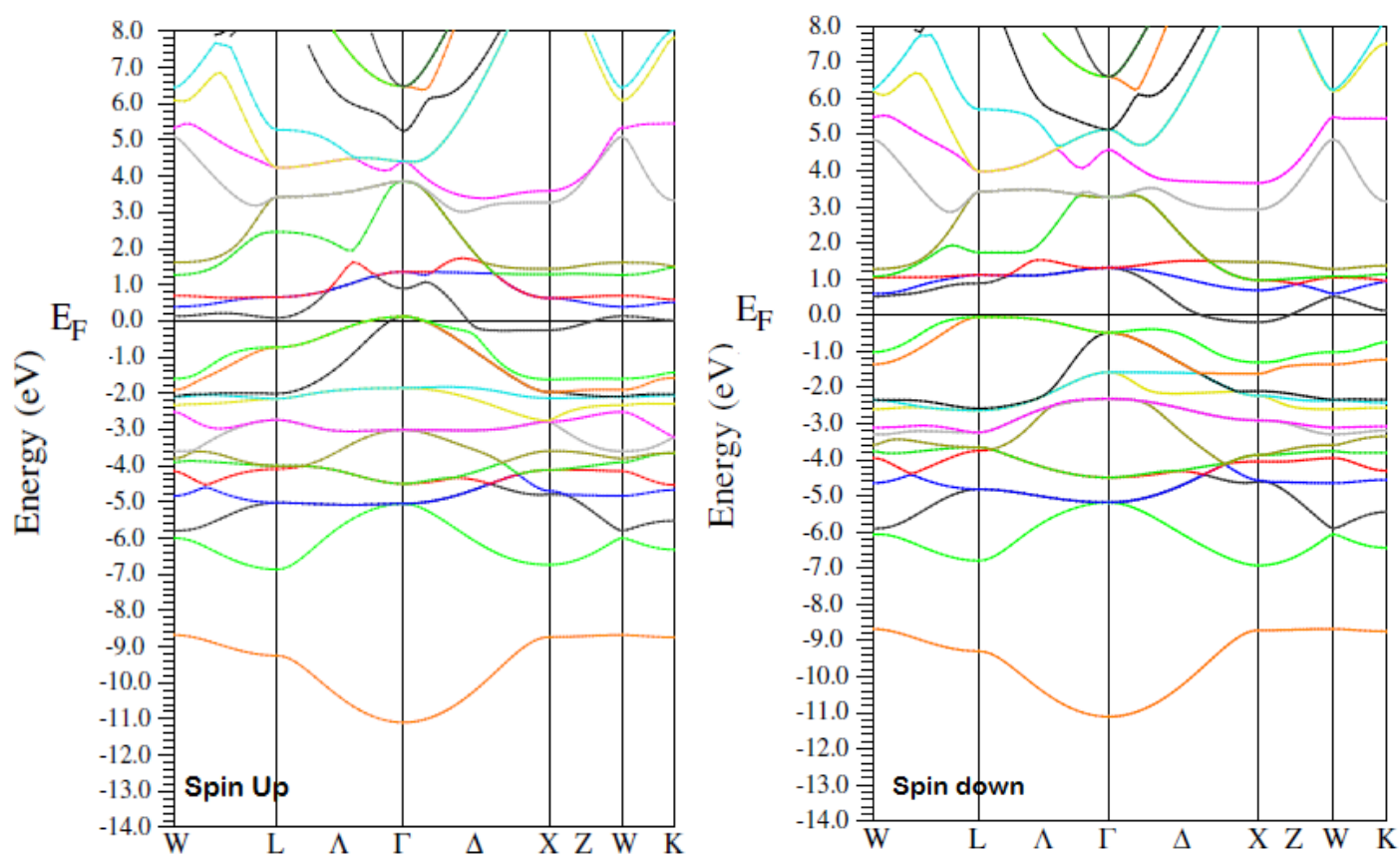
La mesure du degré d'anisotropie élastique que possède le cristal est donnée par la déviation de 1 et 2 par rapport à un. Dans le cas d'un cristal isotrope, les facteurs 1, 2 doivent être égaux à un. Nos résultats indiquent que l'anisotropie élastique est supérieure à l'unité (1), ce qui signifie que le module de Young  $E(r)$  présente une distribution non-sphérique et que le cristal ne serait pas stable dans la structure cubique comme l'un des critères de Born-Huang. [30] Nous notons qu'il n'y a pas de données expérimentales pour vérifier nos résultats.

### III.3.3 Structure électronique et magnétique :

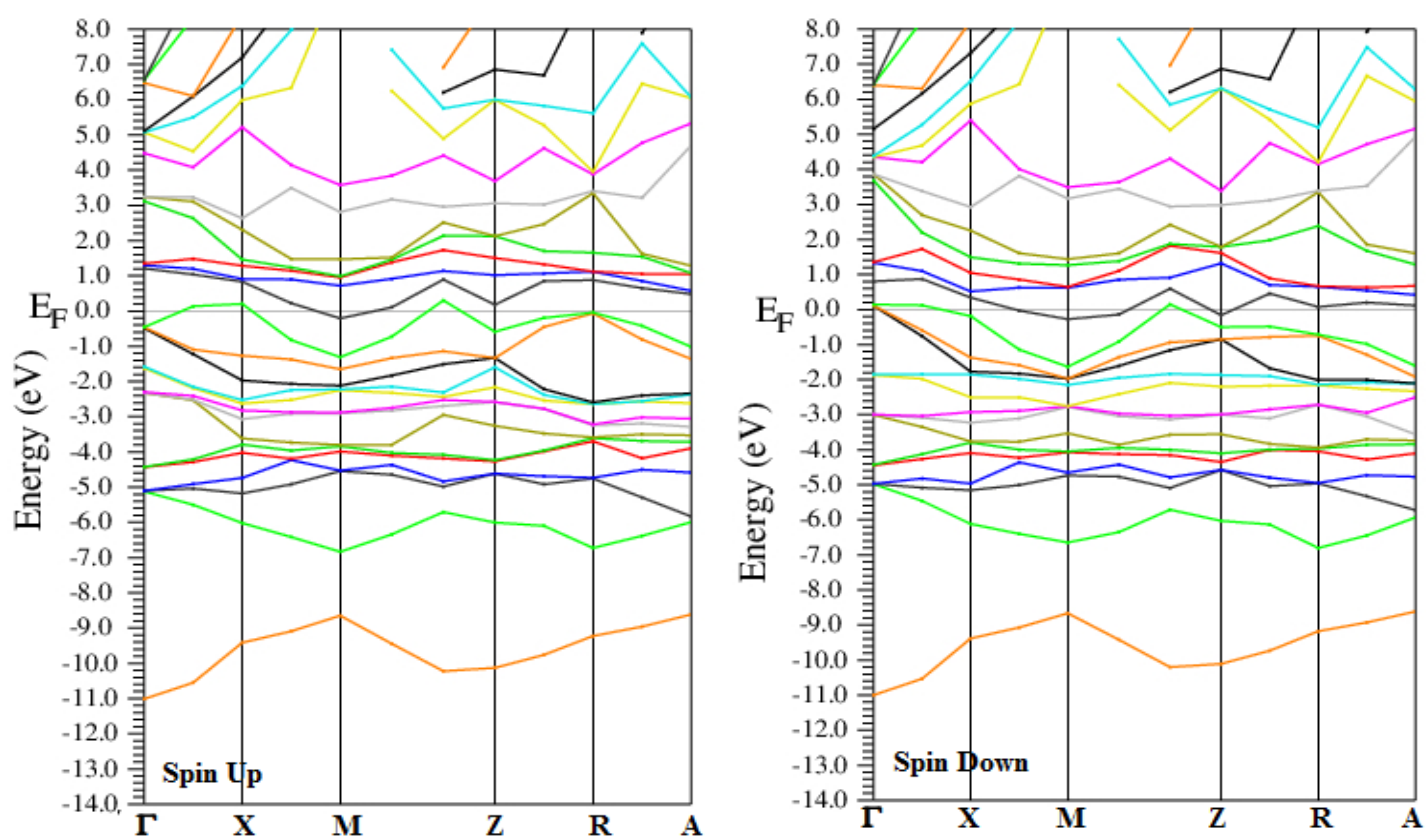
#### III.3.3.1 Propriétés électroniques :

Ces propriétés sont importantes dans l'information sur la conductivité électronique et thermique, permettant aussi d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui existe entre les différents éléments de ce matériau, ces propriétés englobent les structures de bande, les densités de charge et les densités d'états. Dans notre travail, on a traité ces propriétés électroniques en utilisant l'approximation du gradient généralisé [31] où on a simulé les densités d'état électronique des atomes totales et partielles, les plus influentes sont illustrées sur les figure III.6.a et III.6.b, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies et les structures de bande des deux phases étudiés.

Nous avons calculé les structures de bandes de notre composé dans les deux phases cubique et tétraogonales pour les spins majoritaires et minoritaire, le long des directions de la haute symétrie dans la première zone de Brillouin, comme ils montrent les figures :(III.5.a et III.5.b).



**Fig III.5.a :** Calcul des structures de bandes à (spin up) et (spin down) pour Mn<sub>2</sub>PtSn cubique ( $F\bar{4}3m$ ) le long des axes à haute symétrie de la première zone de Brillouin.



**Fig III.5.b :** Calcul des structures de bandes à (spin up) et (spin down) pour Mn<sub>2</sub>PtSn tétragonale ( $I\bar{4}m2$ ) le long des axes à haute symétrie de la première zone de Brillouin.

Pour le composé Heusler  $Mn_2PtSn$ , les atomes Mn coordonnés des sites octaédriques ont généralement la configuration  $d^4$  des ions  $Mn^{2+3}$  et sont donc très sensibles aux distorsions de Jahn-Teller. Si les états  $e_g$  dégénérés correspondants sont trouvés en  $E_F$  pour  $c/a = 1$  pour la phase cubique, le minimum local de l'énergie totale sera décalé lorsque  $c/a = 1,825$  et on obtient la phase tétragonale (élongation verticale du cristal et un élargissement des bandes qui se chevauchent).

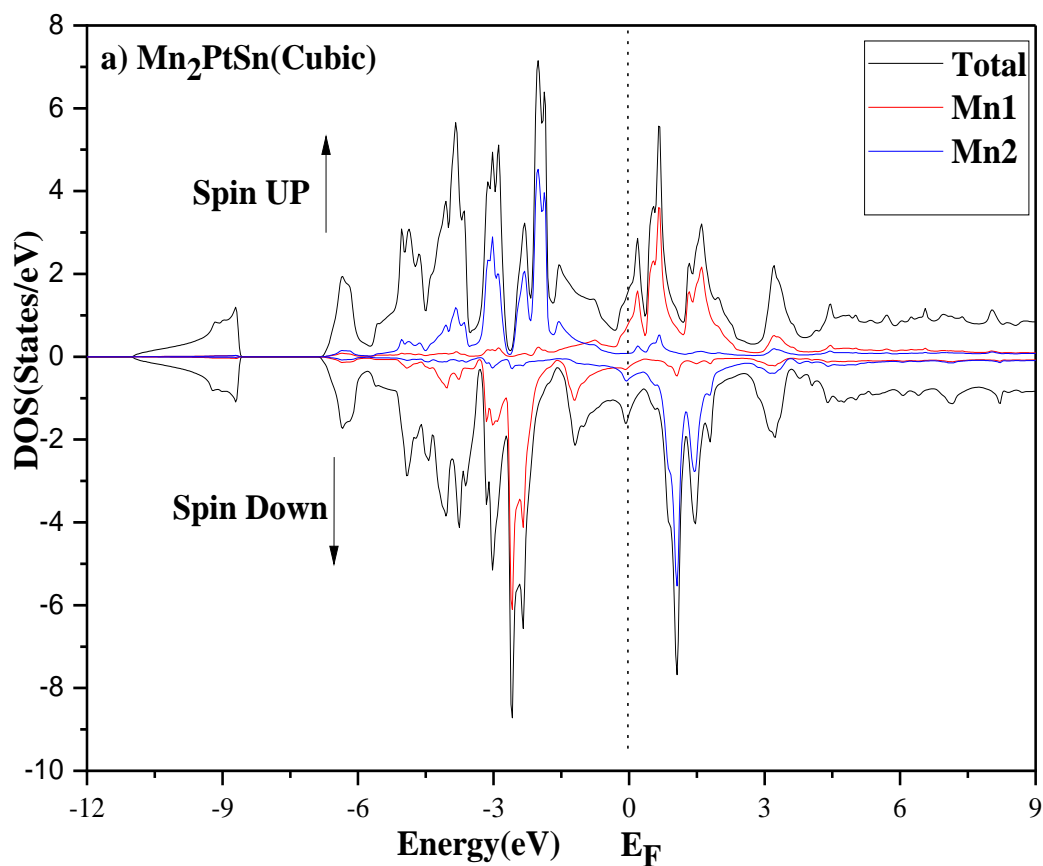
Il est évident d'après le résultat que notre composé présente un chevauchement métallique au niveau de Fermi en raison de l'approche que nous avons utilisée. Puisque nous trouvons dans nos matériaux les électrons des métaux de transition 3d et 5d qui sont de forts corrélés, il est nécessaire de fournir une autre approche pour résoudre ce problème, un travail que nous espérons faire dans le futur.

#### **III.3.3.1.a) densité d'état électronique total et partielle :**

Nous avons calculé les densités d'états totaux et partielles afin de comprendre la structure électronique de notre composé. Prendre en compte de la polarisation en spin (les spins up et down), cela nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans le matériau et donc le transfert de charge entre orbitales et atomes. La densité d'état totale (DOS) et partielle (PDOS) a été calculée et tracée en utilisant l'approche GGA.

L'existence d'un pic de densité d'état élevé (DOS) près de  $E_F$  indique l'instabilité structurelle de la phase cubique, il s'agit des singularités de Van Hove [32]. Plusieurs tentatives de la littérature pour expliquer l'instabilité de la phase cubique telle que l'effet Teller [33, 34], les vibrations de phonons anormales [35, 36] et la combinaison de la surface de Fermi [37].

Nous essayons de donner une explication sur l'instabilité de la phase cubique basée sur l'étude du (DOS) pour cette phase, le DOS et PDOS partiel est représenté sur la **Figure III 6.a.**



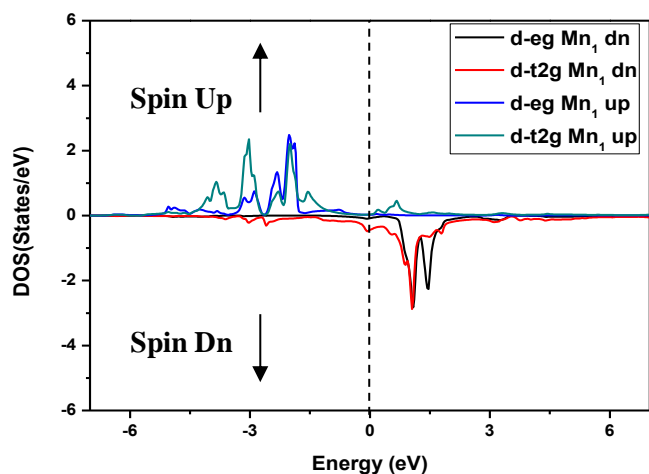
**Figure III.6.a :** Densité d'états totale et partielle de a) cubiques ( $F\bar{4}3m$ )  $Mn_2PtSn$

Pour  $Mn_2PtSn$  en phase cubique, une distribution symétrique de la densité totale de ce composé est observée. En-dessous de niveau de fermi, une distribution de la densité d'état pour  $Mn_1$  et de  $Mn_2$  dans les régions de spin majoritaire et minoritaire respectivement, cette distribution peut aller jusqu'à -6(états/eV) pour le  $Mn_1$  et 4(états/eV) pour le  $Mn_2$  et dans un intervalle (-5,25 eV jusqu'à  $E_F$ ). On remarque également un très petit DOS dans les spins minoritaires au niveau de fermi qui augmente la polarisation.

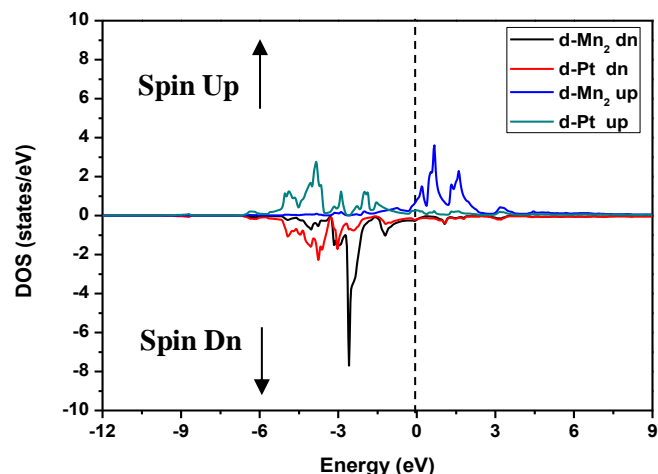
Au-dessus de niveau de fermi, nous avons deux régions, la première ( $E_F$  à 0,75 eV) dans laquelle on a une forte distribution de  $Mn_1$  qui prend une valeur maximale (pic) de 3,35 (états/eV). Dans la seconde (0,75 à 3eV)  $Mn_1$  et  $Mn_2$  répartissent de manière majeure et moins structuré. La redistribution se produit en particulier dans

les états  $e_g$  avec un chevauchement considérable des états  $t_{2g}$  dans le canal majoritaire. Les états  $d$  de Mn (4b) sont séparés en raison de la forte division du champ cristallin. Nous notons que les états  $e_g$  occupés se situent dans un intervalle compris entre -3,25 et -1,65 eV. Par contre, les états  $t_{2g}$  dans PDOS se situent entre -1,25 eV et le niveau Fermi  $E_F$  (**Figure III.6.a .1**). Alors, la séparation entre les états occupés et vides reste en dehors de la forte division d'échange des états  $d$  de Mn (4b), par opposition aux états  $d$  de Mn (4d) et  $d$  de Pt (4c), qui se révèlent plus étendus et dispersés, même si les États majoritaires et minoritaires sont séparés en raison de la scission de l'échange (**Figure III.6.a .2**).

D'après ces résultats et la faible distribution de densité d'état au niveau de fermi pour les spins minoritaires qui prédit la polarisation dans la phase cubique, la phase cubique est instable.



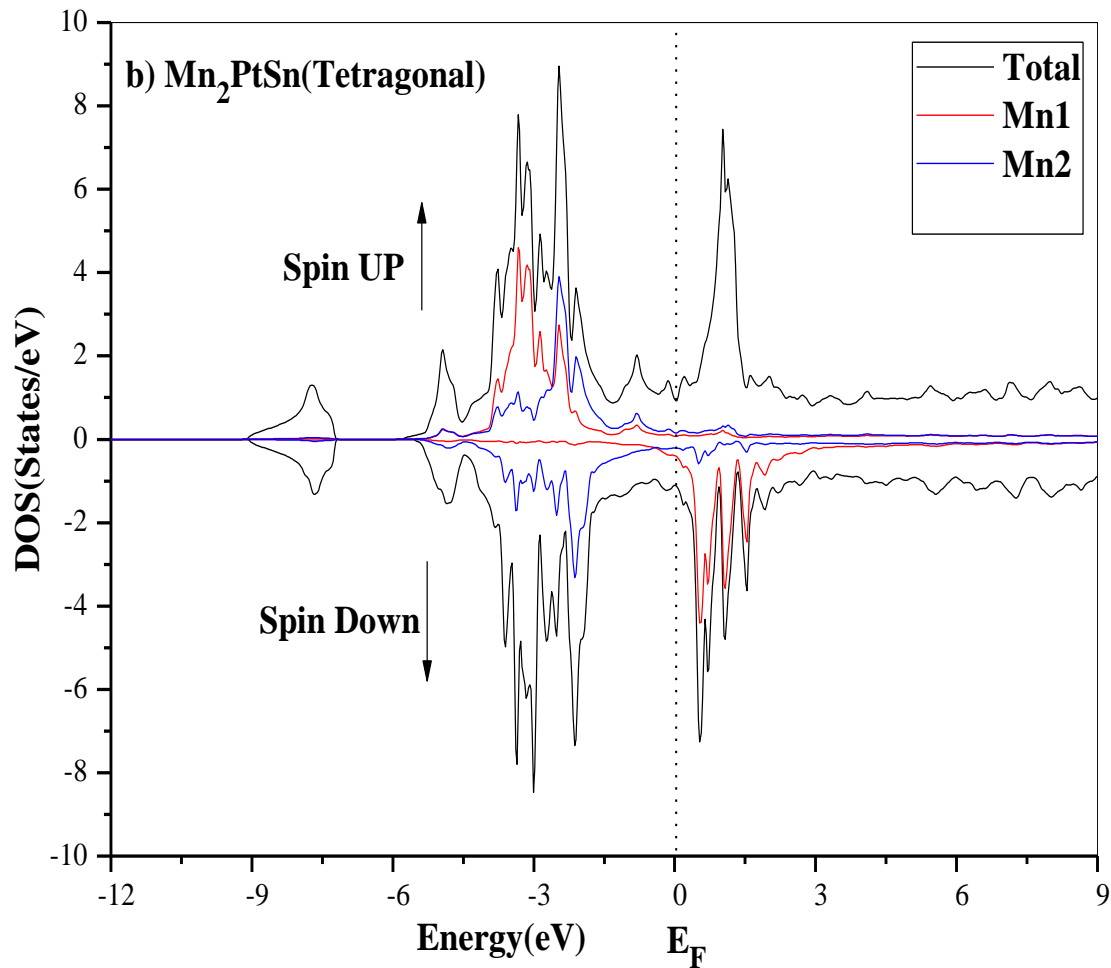
**Figure III.6.a .1** : Densité d'état partielle des états  $eg - t_{2g}$  dans  $Mn_1$  pour  $(F\bar{4} 3m) Mn_2PtSn$ .



**Figure III.6.a.2** : Densité d'état partielle des états  $d$  dans  $Mn_2$  et  $Pt$  pour  $(F\bar{4} 3m) Mn_2PtSn$ .

Dans la **figure III. 6.b**, nous présentons le DOS totale et partielle pour la phase tétragonale.

Pour la symétrie tétragonale du composé, nous voyons clairement la dispersion de densité d'états de  $Mn_1$  et de  $Mn_2$  au-dessus de niveau de fermi, pour la partie majoritaire de spin, de même il y a un pic pointu de densité spectrale total de 7,5(états/eV) dans la gamme d'énergie (0,25 à 2eV).



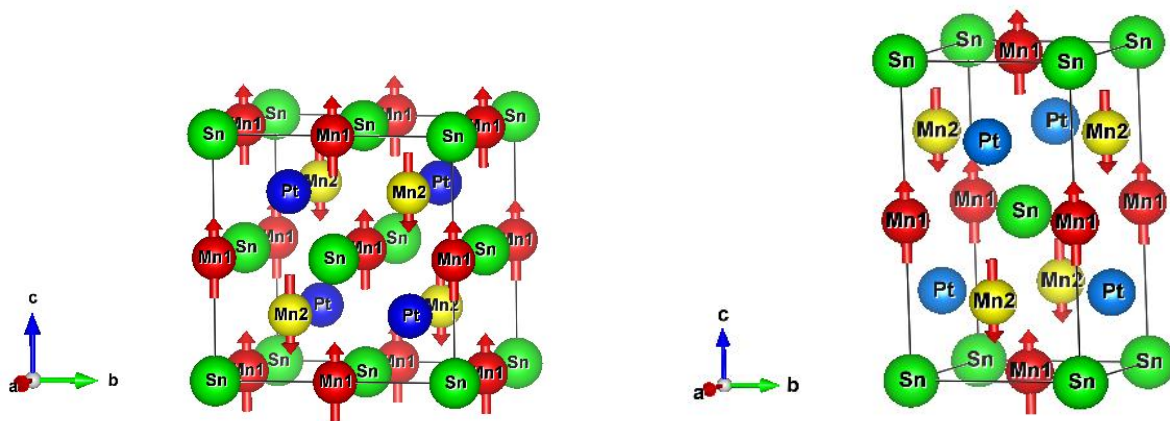
**Figure III.6.b** :Densité d'états totale et partielle de b) tétragonale ( $I\bar{4}m2$ )  $Mn_2PtSn$

Dans la partie minoritaire  $Mn_1$  contribue d'une manière considérable et suit la même allure de la densité totale.

En dessous de  $E_F$  et pour les spins minoritaires  $Mn_2$  redistribuer dans la gamme d'énergie (-5,25 à  $E_F$ ) et  $Mn_1$  est totalement dispersé, dans cas des spins minoritaires.

Nous remarquons aussi que la masse spectrale au niveau des spins minoritaire est très faible, ce qui confirme que le caractère est métallique. La bande d'états à spin up contient une plus grande population d'électrons que la bande des états à spin down, ce qui conduit à une polarisation de spin  $<1$ .

### III.3.3.2 Propriétés magnétiques :



**Figure III.7** Structure magnétique de  $Mn_2PtSn$ , pour les deux structures: cubique inverse ( $F\bar{4}3m$ ). Et la structure tétragonale inverse ( $I\bar{4}m2$ )

Dans les composés de la famille Heusler basés sur  $Mn_2$  (cubiques ou tétragonaux), nous pouvons trouver l'alignement antiparallèle des moments magnétiques dans les deux sous-réseaux Mn. Mais tous les  $Mn_2YZ$  n'acceptent pas la non colinéarité du moment magnétique.

L'état ferrimagnétique colinéaire typique est dû à un couplage d'échange très important entre les atomes de  $Mn_1$  (2b) et  $Mn_2$  (2d) les plus proches, caractérisé par une constante d'échange élevée. L'ordre ferrimagnétique colinéaire ne peut pas expliquer l'aimantation saturée mesurée dans les tétragonaux  $Mn_2RhSn$ ,  $Mn_2PtIn$  et  $Mn_2IrIn$ .

Dans le tableau III.4, nous avons présenté le moment magnétique total comme la combinaison des moments au Mn, Pt et Sn sites, avec comparaisons des données de la littérature.

**Tableau III.4 :** Moment magnétique total et local calculé (en magnétons de Bohr  $\mu_B$ ) pour les phases cubique et tétragonale dans l'ordre ferromagnétique et antiferromagnétique pour

*Mn<sub>2</sub>PtSn.*

Matériau	phase		$M_{tot}(\mu_B)$	$M_{Mn1}(\mu_B)$	$M_{Mn2}(\mu_B)$	$M_{Pt}(\mu_B)$	$M_{Sn}(\mu_B)$
Mn <sub>2</sub> PtSn	Cubique	FM	7.05 *	2.985*	3.342 *	0.282 *	-0.034 *
		AFM	0.185 * 0.19 <sup>a</sup>	-3.202 *	3.427 *	0.0406 *	0.016 *
	Téragonale	FM	6.99 * 6.66 <sup>b</sup>	3.384 *	3.065 *	0.179 *	-0.06 *
		AFM	0.028 *	-3.307 *	3.344 *	0.001 *	0.00007*
			-0.02 <sup>a</sup>		3.3 <sup>b</sup>		
					1.9 <sup>c</sup>		

Notre travail \* <sup>a</sup> ref [16], <sup>b</sup> ref [4], <sup>c</sup> ref [36].

D'après ces résultats, la structure cubique ou tétragonale est de l'ordre ferromagnétique ou antiferromagnétique que nous avons ( $M_{tot(cub)} = 7.05\mu_B$  pour l'état (FM) est malheureusement on n'a pas d'autre résultat pour faire la comparaison.  $M_{tot(tét)} = 6.99\mu_B$  pour l'état (FM) qui s'écarte de 4.72 % par rapport au résultat de ref [4].  $M_{tot(cub)} = 0.185\mu_B$  pour l'état (AFM) inférieur de 2.63% comparez avec les résultats de ref [16].  $M_{tot(tét)} = 0.028\mu_B$  pour l'état (AFM) qui est supérieur de 28.57% par rapport au résultat ref [16]). Alors les valeurs des moments magnétiques totaux et locaux calculés sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles. Aussi le moment magnétique total est prédominé par une forte contribution des ions magnétiques à couche 3d de Mn. Par contre une négligeable contribution pour l'atome de Pt et Sn.

Nous trouvons aussi que Pour Mn<sub>2</sub>PtSn, l'ordre colinéaire peut être agité par une interaction importante des proches voisin  $j$  dans les couples de plan Mn (2d) -Pt.

Dans le plan Mn (2d)-Pt, le moment Mn indique la valeur de 3,344 $\mu_B$  qui couple de manière antiferromagnétique aux moments Mn dans le plan Mn-Mn, qui ont un moment total bas de 0,037 $\mu_B$  pour la structure tétragonale. La valeur du moment

magnétique de  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  pour l'ordre antiferromagnétique est de  $3,344\mu\text{B} / \text{Mn}$ , ce qui est important par rapport à la valeur du moment magnétique de saturation expérimentale ( $1,9\mu\text{B} / \text{Mn}$ ) [39] et en bon accord avec la valeur ( $3,3\mu\text{B} / \text{Mn}$ ) prédite théoriquement [16].

La grande différence entre la valeur du moment calculé et expérimental est due à la structure de spin réelle dans l'inverse tétragonale de  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$ . Ce déficit peut être différent de celui supposé dans le calcul théorique où la situation colinéaire du moment magnétique n'est pas applicable à ce composé, notons que  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  suit le modèle iso-structurale  $\text{Mn}_2\text{RhSn}$  qui impose que la structure de spin ne soit pas colinéaire [40]

Le composé tétragonal d'Heusler est une nouvelle génération prometteuse d'aimants durs.  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  a une très haute énergie d'anisotropie magnéto-cristalline (MAE) car il a un nombre d'électrons de valence de  $N_V = 28$  directement lié à  $\Delta E$ , la différence d'énergie entre la singularité de van Hove et  $E_F$ , et une conductivité particulièrement élevée importante a entraîné une faible symétrie cristallographique. L'anisotropie magnéto-cristalline la plus élevée (MCA) est de 3,04 pour  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  avec une faible  $T_C = 374 \text{ K}$  [4], ce qui devient un inconvénient. Les matériaux qui ont un MCA élevé sont également de bons candidats pour les applications STT. Il reste à régler le  $T_C$  pour  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  soit par dopage, soit par substitution.

La distorsion tétragonale peut induire un MAE très élevé pouvant atteindre  $5 \text{ MJ m}^{-3}$  pour les Heusler contenant du Pt, comparable au meilleur aimant en métal de transition connu L10-FePt, et pouvant atteindre  $1 \text{ MJ m}^{-3}$  pour les composés Heusler riches en Co mais sans Pt [38], dans le cas  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  où une distorsion se produit, le changement de volume s'avère très faible, de l'ordre de 0.19% .

La polarisation de spin est complète ou presque complète.  $P(E_F) \approx 100\%$  a été observé dans des composés Heusler cubiques à base de  $\text{Mn}_2$  [42,43]. A partir de la densité d'état, on peut calculer le degré de polarisation de spin au niveau de Fermi par la relation:

$$P = \frac{N(E_F)\uparrow - N(E_F)\downarrow}{N(E_F)\uparrow + N(E_F)\downarrow} \quad (9).$$

P disparaît en dessous de la température de transition magnétique pour les matériaux paramagnétiques ou antiferromagnétiques. En raison de l'approche utilisée, nous avons trouvé une valeur de P inférieure à la valeur citée dans la littérature en raison de l'absence d'écart au niveau des fermis pour le spin minoritaire.

### III.3. 4 Couplage d'échange et température de curie

En utilisant la formule du Liechtenstein [44] pour calculer les interactions d'échange, selon le modèle d'Heisenberg, l'échange total est  $J_{tot} = J_{indirect} + J_{direct}$ . Le comportement des interactions d'échange dans les composés Heusler à base de  $Mn_2$  est complexe et à courte portée. Les électrons  $sp$  de conduction jouent un rôle critique décrit par le modèle  $sd$  d'Anderson. Nous pouvons exprimer  $J_{indirect}$  en termes d'interaction Ruderman-Kittel- Kasuya-Yosida (RKKY) [45-47].

La température de Curie  $T_C$  et l'interaction d'échange  $J_{ij}$  sont liées par la relation suivante [34]

$$T_C k_B = \frac{2}{3} \sum_{i \neq j} J_{ij} \quad (10)$$

Où  $k_B$  est le constant de Boltzmann ( $k_B = 1.38064852 \times 10^{-23}$  j/k) et  $J_{ij}$  représente l'interaction d'échange qui est définie par la relation suivante :

$$J_{ij} = \frac{E_{FM} - E_{AFM}}{2} \quad (11)$$

Où  $E_{FM}$  est l'énergie totale de l'état ferromagnétique (spins parallèles),  $E_{AFM}$  est celle de l'état antiferromagnétique (spins adjacents antiparallèles).

Nous résumons dans le **tableau III.5**, la température de Curie et la polarisation de spin pour les phases cubique et tétragonale pour le  $Mn_2PtSn$  en comparaison avec les données disponibles.

**tableau III.5.** La polarisation de spin calculée au niveau de Fermi  $P_c$ ,  $P_t$ , température de Curie en Kelvin de  $T_{(c,t)}$  tétragonale (C, t) et  $T_{c,c}$  cubique (C, c) pour le composé  $Mn_2PtSn$ . Les changements dus à la transformation tétragonale sont répertoriés comme  $\Delta T_{(C,t-c)}$ .

Matériau	$P_c$	$P_t$	$T_{c,c}$	$T_{c,t}$	$\Delta T_{c,t-c}$
$Mn_2PtSn$	8.93% *	24.74% * 91% <sup>a</sup>	737.27K *	215.01K * 374K <sup>a</sup>	-521.74K *

Notre travail \*. <sup>a</sup> ref [4-5].

D'après les résultats du tableau **III.5**, la polarisation de la phase cubique est de **8.93%** malgré que la température de curie soit très élevés (**737.27K**). En revanche, la polarisation dans la phase tétragonale est de **24.74%** pour une faible température (**215.01K**) et selon le résultat théorique disponible **91%** de polarisation a une température de (**374K**). Cela prédit que la phase tétragonale est plus polarisable que la phase cubique et confirme les résultats de l'étude des propriétés électroniques.

Et aussi l'un des principaux problèmes associés à  $Mn_2PtSn$  est sa basse température de Curie (la valeur calculée  $T_c = 215K$ ) si elle est basée sur les travaux de Y.Huh et al en considération (voir Fig 3b de référence [38]), la température de Curie peut être augmentée en augmentant les paramètres de réseau  $a$  et en diminuant la ration  $c/a$ . Nous avons constaté que le  $Tc$  peut être considérablement augmenté en substituant un autre élément de transition, par exemple Co, à une fraction d'atomes de Pt dans  $Mn_2PtSn$ .

### III.3.5) Conclusion générale :

En résumé, nous avons étudié les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques pour les deux phases du composé  $M_2PtSn$  en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisée (FP-LAPW).

Dans un premier temps. L'étude des propriétés structurales nous donne des résultats qui sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement et expérimentalement pour notre composé, qui est plus stable dans la phase tétragonale que la phase cubique car ( $\Delta E < 0$ ).

Egalement les propriétés électroniques sont étudiées. Pour les densités d'états totaux et partiels (DOS) et si nous basons sur la singularité de Van Hove on trouve un pic considérable près du niveau du Fermi dans le canal majoritaire qui affirme l'instabilité de la phase cubique. Ainsi que notre matériau avait un caractère métallique sellent l'approche que nous avant utilise.

Les constantes élastiques sont calculées, donnant les propriétés mécaniques associées, notamment le module de compressibilité( $B$ ), le module de cisaillement( $G$ ), tel que la valeur  $B / G$  pour la structure tétragonale est égale à 2,77, ce qui affirme que le matériau  $Mn_2PtSn$  dans cette structure est ductile, le module de Young( $E$ ) présente une distribution non-sphérique à cause de l'anisotropie cristalline qui dépasse l'unité, le coefficient de Poisson ( $\nu$ )  $< 1/2$  indique que notre composé est compressible et la température de Debye qui nous informe sur la dureté. Nous avons confirmé en utilisant les critères de stabilité que  $Mn_2PtSn$  favorise la phase tétragonale. Nous prédisons que la phase tétragonale de  $Mn_2PtSn$  a une température de Curie ( $T_c$ ) inférieure à la température ambiante qui devient un obstacle pour les applications technologiques.

Les propriétés magnétiques sont également étudiées pour l'ordre ferromagnétique et antiferromagnétique, et nous notons que la valeur du moment magnétique total de la phase tétragonale est plus proche à celui de la phase cubique. Ce composé à cette phase est peut-être parmi les candidats prometteurs pour les applications de couple de transfert de spin. En conséquence, il est également important d'indiquer que le degré de polarisation de spin est inférieur à la valeur expérimentale qui nous oblige à l'ajuster afin de déterminer si ce matériau est utile pour les appareils basés sur STT.

**References**

- [1] Y Huh, P Kharel, V R Shah, E Krage, R Skomski, J E Shield and D J Sellmyer, IEEE Trans. Magn. 49 3277(2013)
- [2] H Kurt, K Rode, M Venkatesan, P Stamenov and J M D Coey, Phys. Rev. B 83 020405(2011)
- [3] C Felser , V Alizani , J Winterlik , S Chadov and A K Nayak , IEEE Trans. Magn. 49 682 (2013)
- [4] J Kubler and C Felser Phys. Rev. B 85 012405 (2012)
- [5] Jürgen Winterlik, Arunava Gupta, Vajiheh Alijani, Teuta Gasi, Kai Filsinger, Benjamin Balke, Gerhard H. Fecher, Catherine A. Jenkins, Frederick Casper, Jürgen Kübler, Guo-Dong Liu, Li Gao, Stuart S. P. Parkin and Claudia Felser, Adv. Mater. 24, 6283 (2012).
- [6] Delin Zhang, Binghai Yan, Shu-Chun Wu, Jürgen Kübler, Guido Kreiner, Stuart S P Parkin and Claudia Felser , J. Phys.: Condens. Matter 25, 206006 (2013).
- [7] A. Nelson et al Journal Of Applied Physics 115, 17A923 (2014)
- [8] J.C. Slater, Adv. Quant. Chem. 1 .5564(1964).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399.
- [11] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [12] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [13] J.P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533.
- [14] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188e5192.
- [15] F. D. Murnaghan: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244247
- [16] Lukas Wollmann, Stanislav Chadov, Jürgen Kübler, and Claudia Felser Phys. Rev. B 92, 064417 (2015)
- [17] D.Wallace, Thermodynamics of Crystals, Dover books on physics, Dover Publications, 1998.
- [18] mémoire doctorat en science( physique du solide ) benhamida mohamed université de Sétif 01 .2014.
- [19] Calcul de constantes élastiques dematériaux solides par simulations Monte Carlo .N. Desbiens, E. Bourasseau, J.-B. Maillet, C. Denoual,2009

- [20] M. Jamal, N. Kamali Sarvestani, A. Yazdani, A.H. Reshak, RSC Adv. 4 (2014) 57903e57915
- [21] A.H. Reshak, Morteza Jamal, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 12252 e 12263
- [22] R. Hill, Proc. Phys. Soc. 65 (1952) 349.
- [23] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1928.
- [24] A. Reuss, A. Agnew, Math. Mech. 9 (1929) 49
- [25] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids. 24 (1963) 909
- [26] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga (McGraw-Hill, New York, 1973)
- [27] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga (McGraw-Hill, New York, 1973).
- [28] D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals (Wiley, New York, 1972), Chap. 1
- [29] G. V. Sinko and N. A. Smirnow: J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 6989-7006.
- [30] M. Born and K. Huang. Dynamical Theory of Crystal Lattices. Clarendon Press, Oxford, 1956
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K —An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal.
- [32] Van Hove, L. The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal. Phys. Rev. 89, 1189-1193 (1953).
- [33] J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. M. Alves, F. Bernardi, and J. Morais, Phys. Rev. B 77, 054406 (2008).
- [34] T. Gasi, A. K. Nayak, J. Winterlik, V. Ksenofontov, P. Adler, M. Nicklas, and C. Felser, Appl. Phys. Lett 102 (2013), checked.
- [35] A. T. Zayak, P. Entel, K. M. Rabe, W. A. Adeagbo, and M. Acet, Phys. Rev. B 72, 054113 (2005).
- [36] P. Entel, V. D. Buchelnikov, V. Khovailo, A. T. Zayak, W. A. Adeagbo, M. E. Gruner, H. C. Herper, E. F. Wassermann, and V. J. Phys. D: Appl. Phys. 39, 865 (2006).
- [37] S. R. Barman, S. Banik, A. Shukla, C. Kamal, and A. Chakrabarti, Europhys. Lett. 80, 57002 (2007).
- [38] Hongzhi Luo, Pengzhong Jia, Guodong Liu, Fanbin Meng, Heyan Liu, Enke Liu, Wenhong Wang and Guangheng Wu. Solid State Communications 170(2013)44– 47
- [39] Y Huh, P Kharel, A Nelson, V R Shah, J Pereiro, P Manchanda, A Kashyap, R Skomski and D J Sellmyer J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 076002
- [40] O. Meshcheriakova, S. Chadov, A. K. Nayak, U. K. Röbber, J. Kübler, G. André, A. A. Tsirlin, J. Kiss, S. Hausdorf, A. Kalache, W. Schnelle, M. Nicklas, C. Felser. 2014 Large non-

collinearity and spin-reorientation in the novel Mn<sub>2</sub>RhSn Heusler magnet (arXiv:1404.4581v1)

[41] Y-I Matsushita, G Madjarova, J K Dewhurst, S Shallcross, C Felser, S Sharma and E K U Gross. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 095002 (8pp)

[42] J. Kubler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 1745.

[43] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.

[44] A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, P.V. Antropov, A.V. Gubanov, *J. Magn. Magn. Mater.* 67 (1987) 65.

[45] M.A. Ruderman and C. Kittel, *Physical Review* 96, 99 (1954).

[46] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* 16, 45 (1956).

[47] K. Yosida, *Physical Review* 106, 893 (1957).

# Antiferromagnetic Structure and Electronic Properties of $\text{Mn}_2\text{PtSn}$

G. ELOUERED<sup>a</sup>, D. BENSAID<sup>b,c,\*</sup>, F. BENZOUJJI<sup>a</sup>, O. ARBOUCHE<sup>d</sup>, Z. BOUYAKOUB<sup>b</sup>,  
N. MOULAY<sup>b</sup> AND M. AMERI<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Physics Department, Faculty of Science, University of Sidi-Bel-Abbes, 22000, Algeria

<sup>b</sup>Laboratory Physico-Chemistry of Advanced Materials, University of Djillali Liabes,  
BP 89, Sidi-Bel-Abbes, 22000, Algeria

<sup>c</sup>Institute of Science, University Belhadj Bouchaib, BP 284, Ain-Temouchent, 46000, Algeria

<sup>d</sup>DrTahar Moulay University of Saida, 20000 Saida, Algeria

(Received April 8, 2018; May 1, 2019; in final version May 3, 2019)

$\text{Mn}_2\text{PtSn}$  tetragonal is promising for spintronic devices, especially for spin-transfer-torque based devices. We apply the density functional theory formalism to make a detailed study of the structural, magnetic, and electronic properties for  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  crystals. The dependence of the elastic constants  $C_{ij}$  for cubic and tetragonal structure, the aggregate elastic moduli  $B$ ,  $G$ , and the anisotropy  $A$ , along with the related mechanical properties are investigated. The Curie temperatures and the magnetic moments in both the cubic as well as tetragonal phases have been calculated.  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  can be studied in inverse tetragonal crystal structure with antiferromagnetic spin order. Because of the high magnetic anisotropy, low magnetization, and high spin polarization at the Fermi level, this material is expected to be promising for spin-transfer-torque applications.

DOI: [10.12693/APhysPolA.136.42](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.136.42)

PACS/topics:  $\text{Mn}_2$ -based Heusler alloys, magnetic properties, first-principles calculations, spin-polarized electronic bands

## 1. Introduction

The groups of Mn-based tetragonal compounds from the Heusler family are very important materials and have attracted considerable attention for their potential applications in many areas. In this family of compounds,  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  has attracted considerable attention due to its hard-magnetic behavior and possible applications in spin-transfer-torque (STT) based devices [1–3].

$\text{Mn}_2\text{PtSn}$  has been predicted to have ferromagnetic spin phase at the Curie temperature  $T_C = 374$  K in the inverse-tetragonal crystal structure (space group No. 119,  $I\bar{4}m2$ ) with high magnetocrystalline anisotropy ( $\sim 50$  Merg/cm<sup>3</sup>) and high spin polarization ( $P = 91\%$ ) at the Fermi level [4, 5].

$\text{Mn}_3\text{Sn}$  has been predicted to crystallize in both hexagonal  $D0_{19}$  and tetragonal  $D0_{22}$  crystal structures, but only the hexagonal phase has been characterized in experiment [6]. Nelson et al. [7] have studied  $\text{Mn}_{3-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  ( $x = 0, 0.5, 1$ ) nanomaterials, and confirmed that the  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  has mainly inverse tetragonal structure with the ferro- (or ferrimagnetic) behavior at room temperature and has carried relatively low magnetization, high magnetic anisotropy, and low Curie temperature.

$\text{Mn}_2\text{PtSn}$  has been predicted to crystallize in two crystalline structures, cubic  $F\bar{4}3m$  and inverse tetragonal  $I\bar{4}m2$  crystal structures. However, only the inverse

tetragonal phase ( $a = 4.512$  Å,  $c = 6.084$  Å) has been synthesized in experiment by X-ray diffraction (XRD) [7].

Thus, in the present work, we investigate the elastic and the electronic structure properties of  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  by using the full-potential linearized augmented plane wave. In Sect. 2, we have made a brief review of the theoretical method. The results and some discussions are presented in Sect. 3. Finally, in Sect. 4 we summarize conclusions drawn from our study.

## 2. Theory method

First principle calculations, based on the density functional theory (DFT), have shown a good accuracy in the study of many physical and chemical properties for a wide scale of materials. The full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, used for these calculations [8], was implemented in Wien2k code [9–11]. The exchange-correlation (XC) potentials were considered by the Perdew–Burke–Ernzerhof parameterization of the generalized gradient approximations (GGA-PBE) [12, 13]. The muffin tin radii (RMT) were chosen to ensure nearly touching spheres and minimizing the interstitial space.  $\text{RMT} \times K_{\text{max}} = 7$  (where  $K_{\text{max}}$  is the magnitude of the largest  $K$  vector in the plane wave and RMT is the average radius of the muffin tin spheres) was used for the number of plane waves, and the expansion of the wave functions was set to  $l_{\text{max}} = 10$  inside of the muffin tin spheres, while the charge density was Fourier expanded up to  $G_{\text{max}} = 12$  (a.u.)<sup>-1</sup>, where  $G_{\text{max}}$  is the parameter, which, in charge density Fourier expansion, sets the magnitude of largest vector to 14. The Monkhorst–Pack method in the Brillouin zone for our compounds

\*corresponding author; e-mail:

[djillali.bensaid@cuniv-aintemouchent.dz](mailto:djillali.bensaid@cuniv-aintemouchent.dz)

is performed with 2000 special  $k$ -points [14]. To set up the separation of valence and core states, the cut-off energy was chosen as  $-7$  Ry. During the self-consistency cycles we select the total energy convergence as  $10^{-5}$  Ry.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural properties

$Mn_2PtSn$  crystallizes into both structures. The first, in non-centrosymmetric  $I4m2$  structure with two non-equivalent Wyckoff positions occupied by Mn atoms:  $Mn_1$  at 2b (0, 0.5, 0) and  $Mn_2$  at 2d (0, 0.5, 0.75). Pt and Sn elements occupy the 2a (0, 0, 0) and 2c (0, 0.5, 0.25) positions. Secondly, the cubic structure with  $Hg_2CuTi$  type exhibits  $Td$  symmetry (space group no 216,  $F43m$ ). In that structure the  $Mn_2$  atoms occupy the non-equivalent 4b, 4d Wyckoff positions at (0.5, 0.5, 0.5) and (0.75, 0.75, 0.75). The Pt and Sn are located on 4c (0.25, 0.25, 0.25) and 4a (0.0, 0.0, 0.0) positions, respectively, as shown in Fig. 1 with a schematic overview of the type of magnetic order i.e. the Mn moments are oriented perpendicular to the respective planes but the moments have slightly different magnitudes in the two planes. The  $Mn_1$  moments in the Mn–Sn plane are coupled antiferromagnetically to the  $Mn_2$  moments in the Mn–Pt plane. The valence electrons of Mn, Pt and Sn are 7 ( $3d^5 4s^2$ ), 10 ( $5d^9 6s^1$ ), and 3 ( $4d^{10} 5s^2 5p^2$ ), respectively. We present in this manuscript a detailed study of the structural, electronic, and magnetic properties of antiferromagnetic  $Mn_2PtSn$  Heusler compounds, in the both phase structures. The volume and the  $c/a$  ratio optimization has been performed and fitted by the Murnaghan equation of state [15] to obtain the ground state lattice parameters. The equilibrium lattice constant  $a$ , the  $c/a$  ratio, bulk modulus  $B$  and its pressure derivatives  $B'$  for both the cubic and tetragonal phase have been computed and are listed in Table I for the  $Mn_2PtSn$  compounds. We conclude that our results are in excellent agreement with that obtained from other studies. As an example, Wollmann [16] proved that the tetragonal structure is more stable for this material because the difference between the minimum energy for the two structures is negative ( $\Delta E < 0$ ), while on the other hand the cubic structure is unstable.

#### 3.2. Mechanical properties and Debye temperature

In the first framework, we have calculated in this part the elastic constants described by three constants for cubic phase that is  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{44}$ , and six independent constants for tetragonal symmetry, namely  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ , and  $C_{66}$ . These constants are very important for describing the different properties such as stability, stiffness, hardness of materials because these constants determine the response of the crystal to an external stress characterized by the modulus of elasticity as a bulk modulus, Young modulus, shear modulus, and Poisson ratio [17, 18].

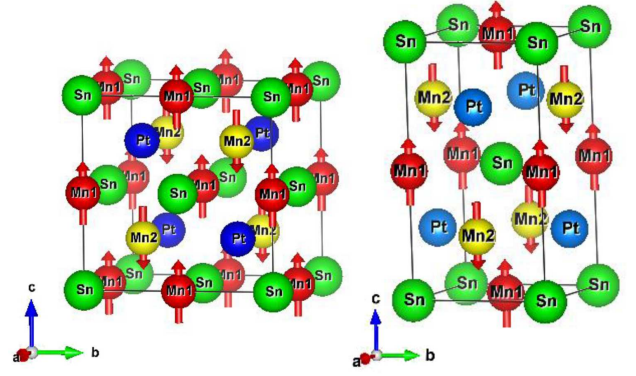


Fig. 1. Crystal and magnetic structure of  $Mn_2PtSn$ , for the two structures: inverse cubic structure ( $F43m$ ) and the inverse tetragonal structure  $I4m2$ , with  $Mn_1$  (red spheres) sitting in the Mn–Sn plane and  $Mn_2$  (yellow spheres) sitting in the Mn–Pt planes. The Sn atoms are shown as green spheres. The arrows represent the direction of the magnetic moment at each atom.

TABLE I

The lattice parameters  $a$ ,  $c/a$ , bulk modulus  $B$  (GPa), relative volume change  $C_{t/c}$  and energy differences  $\Delta E$  between the cubic and tetragonal phases, respectively, for  $Mn_2PtSn$  compared with other experimental and theoretical results

Phase	$a$ [Å]	$c/a$	$B$ [GPa]	$B'$	$C_{t/c}$	$\Delta E$ [Ry]
cubic	6.3839	1.00	119.97	4.31		
	6.39 <sup>a</sup>					
tetragonal	4.1421	1.825	117.13	4.84	-0.328	-0.11617
	4.509 <sup>b</sup>	1.3477 <sup>b</sup>				
	4.512 <sup>c</sup>	1.3484 <sup>c</sup>				
	4.201 <sup>d</sup>	1.32 <sup>d</sup>				
	4.15 <sup>a</sup>	1.81 <sup>a</sup>				

<sup>a</sup> Ref. [16], <sup>b</sup> Ref. [4], <sup>c</sup> Ref [35], <sup>d</sup> Ref. [7]

In order to compute polycrystalline elastic moduli, we apply the Voigt–Reuss–Hill approximation [19]. In this approach, the actual effective modulus for a polycrystalline system is approximated by the arithmetic mean of the two well-known bounds for monocrystals according to Voigt [20], Reuss, and Agnew [21].

The polycrystalline mechanical properties calculated here include the bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young’s modulus  $E$ , Poisson’s ratio  $\sigma$  and the Debye temperature  $\theta_D$  [22, 23]. The mathematical formulation is provided in the following equations:

$$B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5},$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}, \quad B_V = G_R. \quad (1)$$

For cubic solid and for a tetragonal solid

$$B_V = \frac{2}{9} \left( C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{C_{33}}{2} \right),$$

$$G_V = \frac{12C_{44} + 12C + C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}{30},$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})},$$

$$B_R = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}. \quad (2)$$

Hill has estimated the average bulk and shear moduli from relationships

$$B = 1/2(B_V + B_R), \quad G = 1/2(G_V + G_R). \quad (3)$$

In the above equations, the subscript  $V$  denotes the Voigt bound and  $R$  denotes the Reuss bound, The Young modulus  $E$  and Poisson's ratio  $\sigma$  are connected to  $B$  and  $G$  by relations

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad \sigma = \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \quad (4)$$

The Debye temperature  $\theta_D$  is an important fundamental parameter and is closely related to many physical properties of solids such as the specific heat and melting temperature. One of the standard methods to calculate  $\theta_D$  is from elastic constants data, since it may be estimated from the average sound velocity  $v_m$ , using the following equations [24]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{-\frac{1}{3}} v_m, \quad v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}},$$

$$v_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{0.5}, \quad v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{0.5}. \quad (5)$$

Here  $v_m$  is the average sound velocity,  $h$  is Planck's constant,  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $V_a$  is atomic volume,  $v_l$  and  $v_t$  are the longitudinal and transverse sound velocity, respectively. The calculated values of longitudinal, transverse, and average sound velocity ( $v_l$ ,  $v_t$ , and  $v_m$  in m/s) as well as the Debye and melting temperature for both the cubic and tetragonal phases for  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  are listed in Table II.

TABLE II

The longitudinal, transverse, and average sound velocity ( $v_l$ ,  $v_t$  and  $v_m$  in m/s) as well as the Debye  $\theta_D$  for  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  compound

	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$	Melt. temp.
$F\bar{4}3m$	8830.03	7098.6	7523.82	884.17	944.013 $\mp$ 300
$I\bar{4}m2$	4022.44	1972.72	2215.48	260.59	1166.08 $\mp$ 300

For cubic crystal structures, the necessary conditions for mechanical stability are given by

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0, \\ C_{11} > 0, C_{44} > 0, \\ C_{11} + 2C_{12} > 0. \\ C_{12} < B < C_{11}. \end{cases} \quad (6)$$

The stability criteria for a tetragonal crystal [25] are

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, \\ C_{11} - C_{12} > 0, \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0. \end{cases} \quad (7)$$

Table III shows the numerical values of our computation of all the elastic constants for both the structures. These values for cubic structure satisfy all the stability criteria, except the condition  $C_{11} - C_{12} > 0$ . Thus we have concluded that the  $F\bar{4}3m$   $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  is mechanically unstable.

TABLE III

Calculated elastic constants  $C_{ij}$  (in GPa), elastic modulus ( $G$  and  $E$ ) (in GPa), Poisson' ratio ( $\nu$ ),  $B/G$  ratio, shear anisotropic factor ( $A$ ) for the two different shear planes ( $A_1$  and  $A_2$ ) for both the cubic and tetragonal phases for  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  compound

Phase	Cubic	Tetragonal
$C_{11}$	66.16	185.18
$C_{12}$	141.86	56.66
$C_{13}$	–	106.58
$C_{33}$	–	171.019
$C_{44}$	52.17	57.26
$C_{66}$	–	24.55
$G$ [GPa]	90.03	42.21
$E$ [GPa]	216.04	113.26
$A$	–1.899	$A_1 = 1.6,$ $A_2 = 0.382$
$\nu$	–0.413	0.341

Only the  $I\bar{4}m2$  ( $\text{Mn}_2\text{PtSn}$ ) phase was found to be mechanically stable i.e. its elastic constants obey the conditions described in relation (7).

The different elastic constants of cubic and tetragonal  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  at 0 GPa and 0 K are listed in Table III. There is currently no experimental measurement of elastic constants for us to compare.

In the present calculations for tetragonal structure  $C_{11} > C_{33}$ , which exhibited that the bonding strength along the axis [100] and [010] direction is stronger than that of the bonding along the axis [001] direction. Moreover,  $C_{66} > C_{44}$  predicts that the shear in axis and plane [100] (010) is easier than shear in the axis and plane [100] (001), respectively.

The ratio  $B/G$  indicates the ductility or brittleness of the materials, the factor that indicates the resistance to change of volume by the applied pressure which is the bulk module. On the other hand, the resistance to plastic deformation is represented by the shear modulus  $G$ .

The  $B/G$  value for the tetragonal structure is 2.77 which proves that the  $\text{Mn}_2\text{PtSn}$  material behaves ductile.

Elastic or thermal anisotropy is responsible for the microcracks induced in alloys. To measure the degree of anisotropy in the bond between the atoms in different planes it is necessary to calculate the anisotropic shear factors. The anisotropic shear factors along shear planes  $\{100\}$  and  $\{001\}$  are defined as follows [26]:

$$\begin{cases} A_1 = A_{\{100\}} = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \\ A_2 = A_{\{001\}} = \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}} \end{cases} \quad (8)$$

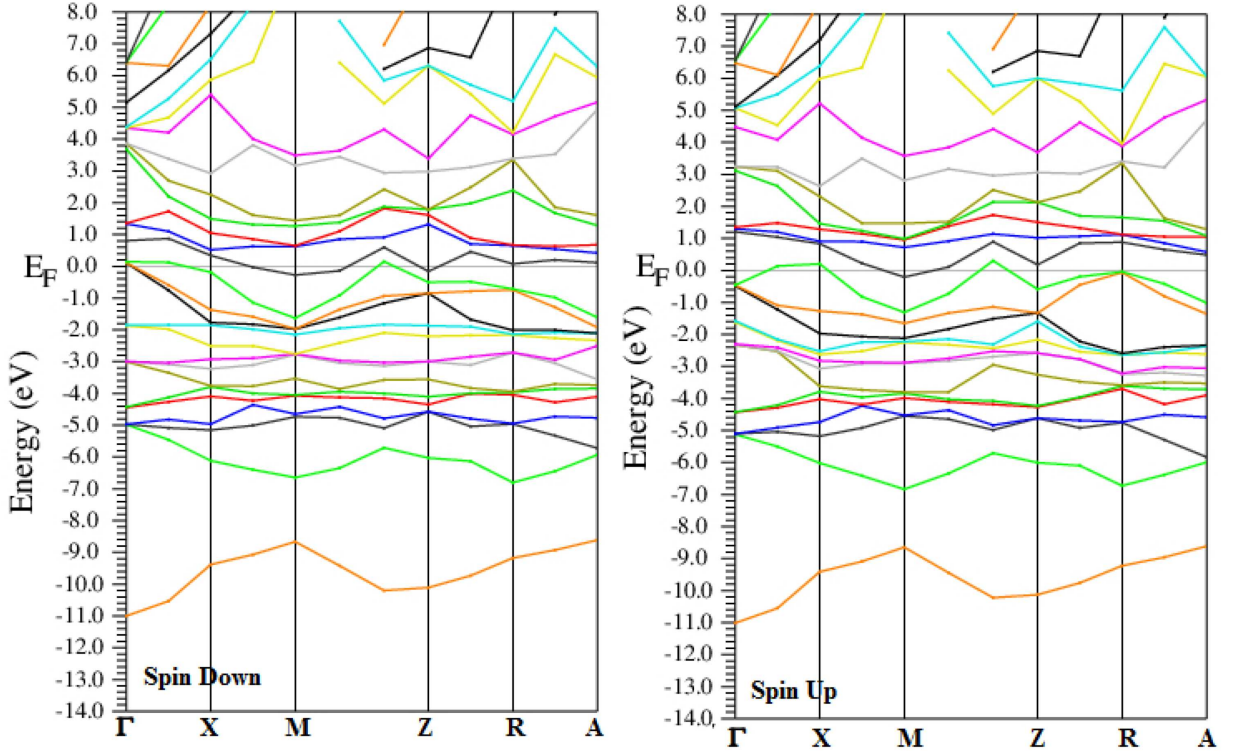


Fig. 2. Calculated the spin up and down band structures for tetragonal ( $I\bar{4}m2$ )  $Mn_2PtSn$  along the high-symmetry axes of the first Brillouin zone.

The measure of the degree of elastic anisotropy of the crystal is given by the deviation of  $A_1$  and  $A_2$  to a one. In the case of an isotropic crystal the factors  $A_1$ ,  $A_2$  must be equal to one. Our results indicate that the elastic anisotropy is not unity ( $A \neq 1$ ) which means that the Young modulus  $E(r)$  exhibits a non-spherical distribution, and the crystal would not be stable in the cubic structure due to the Born–Huang criteria [27]. We note that there is no experimental data to verify our results.

### 3.3. Electronic and magnetic structure

The existence of a high state density peaks (DOS) near  $E_F$  indicates the structural instability of the cubic phase, which is the van Hove singularity [28]. Several attempts have been found in literature to explain the instability of the cubic phase using the Teller effect [29, 30], anomalous phonon vibrations [31, 32], and the Fermi-surface nesting [33].

For the Heusler compound  $Mn_2PtSn$ , the coordinated Mn atoms of octahedra generally have the  $d^4$  configuration of the  $Mn_2^{+3}$  ions and are therefore very sensitive to the Jahn–Teller distortions. If the corresponding degenerated  $e_g$  states are found at  $E_F$  for  $c/a = 1$ , the local minimum of the total energy will be shifted towards  $c/a = 1.8$ .

In Fig. 2 we present the band structure of  $Mn_2PtSn$  for the two spin directions (up and down). It is obvious from the result that our compound has a metallic overlap at the Fermi level because of the approach we used.

Since, we find in our materials the electrons of  $3d$  and  $5d$  transition metals which are strongly correlated, it is necessary to provide another approach to solve this problem, a work that we hope to do in the future.

We try to give an explanation on the instability of the cubic phase based on the DOS study. For the cubic phase, the partial PDOS is shown in Fig. 3a.

The cubic phase is unstable as we see clearly the redistribution of spectral density above the Fermi energy, such that a high DOS near  $E_F$  is moved down by the overture up of a “valley” near  $E_F$  in the tetragonal phase. It is seen that the redistribution occurs particularly in  $e_g$  states with considerable overlap of the  $t_{2g}$  states in the majority channel. The Mn(4b)  $d$ -states are separated because of the strong crystal field splitting. We note that the occupied  $e_g$  states are situating in an interval between  $-3.25$  and  $-1.65$  eV. On the other hand, the  $t_{2g}$  states in PDOS is found between  $-1.25$  eV and the Fermi level  $E_F$ . Although then, separation of the occupied and empty states prohibits the strong exchange split of the Mn(4b)  $d$ -states, in contrast to the  $d$ -states of Pt(4c) and Mn(4d), which are found to be more extensively dispersed, even if the majority and minority states are separated owing to exchange splitting.

The PDOS of the cubic phase are comparable to the PDOS of the tetragonally distorted systems, Therefore, we note that the resulting PDOS are widely scattered and significantly less structured.

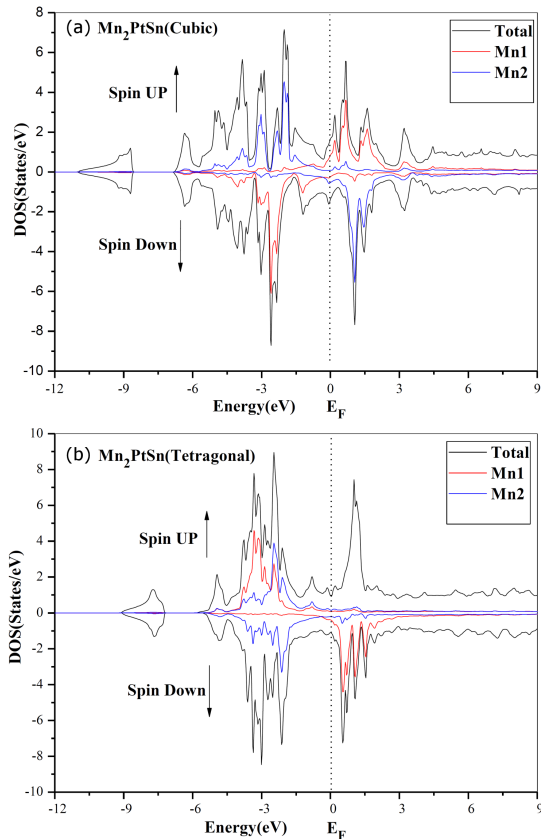


Fig. 3. Density of states of (a) cubic ( $F\bar{4}3m$ ) and (b) tetragonal ( $I4m2$ )  $Mn_2PtSn$ .

In Fig. 2b we present the total and partial DOS for tetragonal phase. It can be found that the general shapes of the cubic and tetragonal DOS are quite similar, with disappearance of the peaks in the tetragonal DOS at 3 eV in majority and minority states.

The amount of DOS at  $E_F$  is decreased after the tetragonal distortion which increases the spin polarization for this phase. The same mechanism has been observed for  $Mn_2PtIn$  [34]. In Fig. 3 we clearly see a great contribution for the majority spins due to the  $d$  states of Mn1 in the conduction band and it disappears during the tetragonal distortion. The cubic phase is highly symmetrical than the tetragonal phase, which influences the distribution of the DOS around the Fermi level and even on the distribution of the  $3d$  states for the two Mn.

In  $Mn_2$ -based Heusler family compounds (cubic or tetragonal) we can find the antiparallel alignment of the magnetic moments in both of the different Mn sublattices. Although, not all  $Mn_2YZ$  accept noncollinearity of magnetic moment. The typical collinear ferrimagnetic state is due to a very significant exchange coupling between the nearest Mn1 (2b) and Mn2 (2d) atoms, which is characterized by a high exchange constant.

The collinear ferrimagnetic order cannot explain the measured saturated magnetization in the tetragonal  $Mn_2RhSn$ ,  $Mn_2PtIn$ , and  $Mn_2IrIn$ . For  $Mn_2PtSn$  we find

that the collinear order can be agitated by the next important interaction  $j$  couplings between the Mn(2d)–Pt planes.

This interaction is antiparallel due to its indirect interaction origin realized through the Sn atom. The exchange constant  $j$  has a tendency to pivot the antiparallel moments to each other of the closest Mn(2d)–Pt planes.

In the Mn(2d)–Pt plane, the Mn moment indicates the value of  $3.344 \mu_B$  which couples antiferromagnetically to the Mn moments in the Mn–Mn plane, which have a low total moment of  $0.037 \mu_B$  for tetragonal structure. The magnetic moment value of  $Mn_2PtSn$  for the antiferromagnetic order is  $3.344 \mu_B/Mn$  which is larger than the experimental saturation magnetic moment value  $1.9 \mu_B/Mn$  [35] and is in good agreement with the value  $3.3 \mu_B/Mn$  predicted theoretically [16].

In Table IV we presented the total magnetic moment as the combination of the moments at the Mn, Pt, and Sn sites with comparisons a literature data. This big difference between the calculated and experimental moment value is due to the real spin structure in the inverse tetragonal  $Mn_2PtSn$ . This deficit may be different from the one assumed in the theoretical calculation where the collinear situation of the magnetic moment is not applicable to this compound. We note that  $Mn_2PtSn$  follow the isostructural model  $Mn_2RhSn$  which requires that the spin structure to be non-collinear [36].

TABLE IV

Calculated total and local magnetic moment (in Bohr magnetons  $\mu_B$ ) for both the cubic and tetragonal phases in the ferromagnetic and antiferromagnetic order for  $Mn_2PtSn$ .

Phase		$M_{tot}$ [ $\mu_B$ ]	$M_{Mn1}$ [ $\mu_B$ ]	$M_{Mn2}$ [ $\mu_B$ ]	$M_{Pt}$ [ $\mu_B$ ]	$M_{Sn}$ [ $\mu_B$ ]
cubic	FM	7.05	2.985	3.342	0.282	-0.034
	AFM	0.185 0.19 <sup>a</sup>	-3.202	3.427	0.0406	0.016
tetragonal	FM	6.99 6.66 <sup>b</sup>	3.384	3.065	0.179	-0.06
	AFM	0.028 -0.02 <sup>a</sup>	-3.307	3.344 3.3 <sup>b</sup> 1.9 <sup>c</sup>	0.001	0.00007

<sup>a</sup> Ref. [16], <sup>b</sup> Ref. [4], <sup>c</sup> Ref. [35]

The Heusler tetragonal compound is a promising new generation of hard magnets.  $Mn_2PtSn$  possesses a very high magnetocrystalline anisotropy energy (MAE) because it has a number of electrons with a valence of  $N_V = 28$  which is directly related to  $\Delta E$ , the energy difference between the van Hove singularity and  $E_F$ , and a particularly high conductivity importantly causing a weak crystallographic symmetry. The highest magnetocrystalline anisotropy (MCA) is 3.04 for  $Mn_2PtSn$  with low  $T_C = 374$  K [4], which becomes a disadvantage. The materials that have a high MCA are also good candidates for STT applications. It remains to settle the  $T_C$  for  $Mn_2PtSn$  either by doping or substitution.

The distortion tetragonal can induce a very high MAE of up to 5 MJ m<sup>-3</sup> for the Heusler compounds containing Pt, comparable to the best known transition metal magnet L10-FePt, and of up to 1 MJ m<sup>-3</sup> for the Co rich but Pt free Heusler compounds [37]. In the case of  $Mn_2PtSn$  where a distortion occurs the volume change is found to be very small nearly 0.19%.

The spin polarization is complete or almost complete,  $P(E_F) \approx 100\%$ , and it has been observed in cubic  $Mn_2$ -based Heusler compounds [38, 39]. From the density of state, we can calculate the degree of spin polarization at the Fermi level by the relation

$$P = \frac{N(E_F) \uparrow - N(E_F) \downarrow}{N(E_F) \uparrow + N(E_F) \downarrow}, \quad (9)$$

$P$  disappears below the magnetic transition temperature in paramagnetic or in anti-ferromagnetic materials. Because of the approach used, we found a value of  $P$  smaller than the value cited in literature because of the absence of gap at the Fermi level for the minority spin.

### 3.4. Exchange coupling and Curie temperature

Using the Liechtenstein formula [40] to calculate the interactions of exchange, according to the Heisenberg model the total exchange is  $J_{tot} = J_{indirect} + J_{direct}$ . The behavior of exchange interactions in  $Mn_2$ -based Heusler compounds is complex and short ranged. The conduction  $sp$  electrons play a critical role described by Anderson's  $sd$  model. We can express  $J_{indirect}$  in terms of interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [41–43].

The Curie temperature  $T_C$  and the exchange interaction  $J_{ij}$  are attached by the following relation [31]:

$$T_C k_B = \frac{2}{3} \sum_{i \neq j} J_{ij}. \quad (10)$$

Here  $k_B$  is the Boltzmann constant ( $k_B = 1.38064852 \times 10^{-23}$  J/K) and  $J_{ij}$  is the exchange interaction defined by the relation:

$$J_{ij} = \frac{E_{FM} - E_{AFM}}{2}. \quad (11)$$

Here  $E_{FM}$  is the total energy of the ferromagnetic state (parallel spins),  $E_{AFM}$  is that for the antiferromagnetic state (anti-parallel adjacent spins).

We summarize, in Table V, the Curie temperature and the spin polarization for both the cubic and tetragonal phases for the  $Mn_2PtSn$  compared with the available data.

TABLE V

The calculated spin polarization at the Fermi level  $P_c$ ,  $P_t$ , the Curie temperature in kelvins of tetragonal  $T_{C,t}$  and cubic  $T_{C,c}$  for  $Mn_2PtSn$  compound. The changes due to the tetragonal transformation are listed as  $\Delta T_{C,t-c}$ .

$P_c$	$P_t$	$T_{C,c}$	$T_{C,t}$	$\Delta T_{C,t-c}$
8.93%	24.74% 91% <sup>a</sup>	737.27 K	215.01 K 374 K <sup>a</sup>	-521.74 K

<sup>a</sup> Ref. [4, 5]

As mentioned in Table V, one of the main issues associated with  $Mn_2PtSn$  is its low Curie temperature (the calculated value  $T_C = 215$  K). According to the work of Huh et al. (see Fig. 3b of Ref. [35]), the Curie temperature can be increased by increase of the lattice parameters  $a$  and decrease of the ratio  $c/a$ .

We have found that the  $T_C$  can be substantially increased by substituting the another transition element, for example, Co for a fraction of Pt atoms in  $Mn_2PtSn$ .

## 4. Conclusion

We have studied the mechanical, electronic, and magnetic properties for both phases of  $Mn_2PtSn$  compound using the full-potential linearized augmented plane wave. The elastic constants are calculated, yielding the related mechanical properties including bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young's modulus  $E$ , Poisson's ratio  $\nu$ , and the Debye temperature. We confirmed employing the stability criteria that  $Mn_2PtSn$  favors the tetragonal phase. We predict that the tetragonal phase of  $Mn_2PtSn$  has a Curie temperature ( $T_C$ ) below the ambient temperature which becomes an obstacle for technological applications. The magnetic properties are also investigated for the ferromagnetic and antiferromagnetic order, and we note that the total magnetic moment of the tetragonal phase is a little larger than that of the cubic phase. This compound at this phase may be promising candidate for spin-transfer-torque applications as a consequence. Also, it is important to indicate that the degree of spin polarization is smaller than the experimental value which obliges us to adjust it and determine if this material is useful for STT-based devices.

## References

- [1] Y. Huh, P. Kharel, V.R. Shah, E. Krage, R. Skomski, J.E. Shield, D.J. Sellmyer, *IEEE Trans. Magn.* **49**, 3277 (2013).
- [2] H. Kurt, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, J.M.D. Coey, *Phys. Rev. B* **83**, 020405 (2011).
- [3] C. Felser, V. Alizani, J. Winterlik, S. Chadov, A.K. Nayak, *IEEE Trans. Magn.* **49**, 682 (2013).
- [4] J. Kubler, C. Felser, *Phys. Rev. B* **85**, 012405 (2012).
- [5] J. Winterlik, A. Gupta, V. Alijani, T. Gasi, K. Filsinger, B. Balke, G.H. Fecher, C.A. Jenkins, F. Casper, J. Kübler, G.D. Liu, L. Gao, S.S.P. Parkin, C. Felser, *Adv. Mater.* **24**, 6283 (2012).
- [6] D. Zhang, B. Yan, S.C. Wu, J. Kübler, G. Kreiner, S.S.P. Parkin, C. Felser, *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 206006 (2013).
- [7] A. Nelson, Y. Huh, P. Kharel, V.R. Shah, R. Skomski, D.J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **115**, 17A923 (2014).
- [8] J.C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* **1**, 5564 (1964).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, 2001.

- [10] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [11] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* **147**, 71 (2002).
- [12] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [13] J.P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [14] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [15] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244247 (1944).
- [16] L. Wollmann, S. Chadov, J. Kübler, C. Felser, *Phys. Rev. B* **92**, 064417 (2015).
- [17] M. Jamal, N.K. Sarvestani, A. Yazdani, A.H. Reshak, *RSC Adv.* **4**, 57903 (2014).
- [18] A.H. Reshak, M. Jamal, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 12252 (2013).
- [19] R. Hill, *Proc. Phys. Soc.* **65**, 349 (1952).
- [20] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig 1928.
- [21] A. Reuss, A. Agnew, *Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [22] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909 (1963).
- [23] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, McGraw-Hill, New York 1973.
- [24] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York 1972, Ch. 1.
- [25] G.V. Sinko, N.A. Smirnow, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 6989 (2002).
- [26] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford 1956.
- [27] L.V. Hove, *Phys. Rev.* **89**, 1189 (1953).
- [28] J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, M.C.M. Alves, F. Bernardi, J. Morais, *Phys. Rev. B* **77**, 054406 (2008).
- [29] T. Gasi, A.K. Nayak, J. Winterlik, V. Ksenofontov, P. Adler, M. Nicklas, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* **102**, (2013).
- [30] A.T. Zayak, P. Entel, K.M. Rabe, W.A. Adeagbo, M. Acet, *Phys. Rev. B* **72**, 054113 (2005).
- [31] P. Entel, V.D. Buchelnikov, V. Khovailo, A.T. Zayak, W.A. Adeagbo, M.E. Gruner, H.C. Herper, E.F. Wassermann, *J. Phys. D Appl. Phys.* **39**, 865 (2006).
- [32] S.R. Barman, S. Banik, A. Shukla, C. Kamal, A. Chakrabarti, *Europhys. Lett.* **80**, 57002 (2007).
- [33] Hongzhi Luo, Pengzhong Jia, Guodong Liu, Fanbin Meng, Heyan Liu, Enke Liu, Wenhong Wang, Guangheng Wu, *Solid State Communications* **170**, 44 (2013).
- [34] Y. Huh, P. Kharel, A. Nelson, V.R. Shah, J. Pereiro, P. Manchanda, A. Kashyap, R. Skomski, D.J. Sellmyer, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 076002 (2015).
- [35] O. Meshcheriakova, S. Chadov, A.K. Nayak, U.K. Rößler, J. Kübler, G. André, A.A. Tsirlin, J. Kiss, S. Hausdorf, A. Kalache, W. Schnelle, M. Nicklas, C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 087203 (2014).
- [36] Y.I. Matsushita, G. Madjarova, J.K. Dewhurst, S. Shallcross, C. Felser, S. Sharma, E.K.U. Gross, *J. Phys. D Appl. Phys.* **50**, 095002 (2017).
- [37] J.K. Ubler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys. Rev. B* **28**, 1745 (1983).
- [38] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [39] A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, P.V. Antropov, A.V. Gubanov, *J. Magn. Mater.* **67**, 65 (1987).
- [40] M.A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [41] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956).
- [42] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).