



N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

Merhoun Charifa

THEME

**Etude théorique des propriétés électroniques et magnétiques
des alliages d'Heusler demi- métalliques Co_2MnX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$)**

Soutenue le : 00/00/2013

Devant le jury composé de :

Baaziz Hakim	MCA Univ. de M'sila	Président
Charifi Zoulikha	Prof Univ. de M'sila	Rapporteur
Fetah Sabah	MAA Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2013

Remerciements

Je tiens à remercier ALLAH qui m'a donné la force de faire ce modeste travail.

Je suis très heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur

Mme CHARIFI Zoulikha, je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait

bénéficier de ses compétences scientifiques et d'avoir proposé et dirigé ce travail.

Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et je la remercie de m'avoir orientée pour la réalisation de ce travail.

Un grand merci à M. Baaziz Hakim, pour ses aides techniques, son savoir scientifique de qualité, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.

J'adresse mes sincères remerciements à demoiselle " GHALAB Torkia " et Mme " berarma Khadidja " qui m'a donné ses avis, ses orientations et son conseil sur cet ouvrage j'ai le plaisir de remercier Mme Fetah Sabah et M.H.BAAZIZ pour avoir accepté de juger ce travail. Je tiens à exprimer toute mes respects à mes parents et mes sœurs qui m'ont toujours encouragé.

Mes remerciements vont également à tous les professeurs de département de physique.

Je ne saurais aussi oublier mes amis et mes collègues, ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour l'élaboration de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mon père pour tous ce qu'il ma donné.

A ma mère pour tout son sacrifice

A ma grande mère NANA LOUIZA

*A mes sœurs : MOUNIRA, HAYET, SOURIA, HASSIBA, et
mon deux frères SAMI, et ATHMAN*

A mon marie BENZAZA said

A bon frère de mon marie Abdelhalim

A tous ceux qui me sont chères et proches

A tous famille MARHOUNE et BENZAZA

A tout mes amies

A tous qui m' ont aidé de près ou de loin

MERHOUN CHARIFA

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

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

I.1. Introduction.....	4
I.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	4
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	6
I.4. L'approximation de Hartree-Fock.....	7
I.4.a. L'approximation de Hartree.....	7
I.4.b. L'approximation de Hartree-Fock.....	8
I.5. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	11
I.5.1. Aperçu historique.....	11
I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	11
I.5.3. Les équation de Kohn-Sham.....	13
I.5.4. L'approximation de la densité locale (LDA).....	15
I.5.4.a. La méthode $X\alpha$	15
I.5.4.b. L'approximation de Ceperley et Alder.....	16
I.5.4.c. L'approximation de Hedin et Lunqvist.....	17
I.5.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
I.5.6. L'auto-cohérence dans les calculs.....	19

Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction	22
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	23
II.3. La méthode de ondes planes augmentés linéarisées (FP-LAPW)	25
II.3.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW)	25
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	26
II.5. Constructions des fonctions radiales.....	27
II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes	27
II.6. Résolution de l'équation de Poisson	28

II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	30
II.7.1. Les fenêtres d'énergie multiples.....	30
II.7.2. Développement en orbitales locales.....	31
II.8. Traitement des effets de spin-orbit	32
II.9. Wien2k	32

Chapitre III : Les alliages d'Heusler demi-métalliques

III.1. Introduction.....	35
III.2. L'électronique de spin.....	36
III.3. Polarisation en spin.....	37
III.4. Les demi-métaux.....	38
III.4.1. Définition d'un demi-métal.....	38
III.4.2. Quelques exemples de demi-métaux.....	40
III.5. Les alliages d'Heusler.....	41
III.5.1. Structure cristalline des alliages d'Heusler.....	42
III.6. Une application actuelle de la spintronique : la GMR	42
III.6.1. La magnétorésistance géante.....	42
III.6.2. Exemples d'utilisation de la GMR.....	43
III.6.2.1. Le disque dur.....	43
III.6.2.1.1. Fonctionnement général du disque dur	43
III.6.2.2. Autres applications de la GMR.....	44
III.7. Potentiel de la spintronique et applications futures.....	45
III.7.1. La magnétorésistance tunnel (TMR).....	45
III.7.1.1. Une application de la TMR : la MRAM.....	46
III.7.2. Les hétéro-structures matériaux ferromagnétiques/semi-conducteurs.....	47
III.7.2.1. Présentation des hétéro-structures et des problèmes qu'elles posent.....	47
III.7.2.2. Les applications possibles.....	47

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV. Résultats et discussion.....	49
IV.1. Introduction.....	49
IV.2. Détails de calculs.....	49
IV.3. Les propriétés structurales des alliages Co_2MnX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$).....	52
IV.4. Les propriétés électroniques des alliages Co_2MnX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$).....	56
IV.4.1. Structure de bandes d'énergie.....	56
IV.4.2. L'asymétrie de spin au niveau de Fermi.....	60
IV.4.3. Densité d'états (DOS).....	61
IV.5. Les propriétés magnétiques des alliages Co_2MnX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$).....	69
IV.5.1. Rappel de magnétisme.....	69
IV.5.2. Moment magnétique des alliages Co_2MnX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$).....	69
Conclusion générale.....	71
Références	

Introduction générale

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de croissance des couches cristallines. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

Les premières méthodes «quantiques» développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité «DFT» qui est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [1], où l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale LDA [2], avec ses extensions relativement récentes GGA [3] et EV-GGA [4], a apporté la solution qui permet aux méthodes

quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré.

Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [5]. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. d'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

L'électronique de spin (ou spintronique) est une discipline en plein essor. cette branche de la physique se situe au carrefour de l'électronique traditionnelle et du magnétisme puisqu'elle utilise les propriétés du spin de l'électron. Certaines applications industrielles existent déjà, puisque toutes les têtes de lecture des disques durs font maintenant appel à la magnétorésistance géante. Le recours à la magnétorésistance géante permet en effet d'augmenter considérablement la densité d'informations contenue sur les disques durs et contribue donc à la montée en puissance des ordinateurs.

D'autres propriétés sont très prometteuses pour les applications. En particulier, de nouveaux dispositifs sont apparus mettant en jeu la magnétorésistance tunnel (TMR). Les matériaux impliqués doivent avoir la polarisation la plus grande possible afin d'avoir la TMR la plus élevée possible. Les matériaux les plus intéressants sont donc les matériaux demi-métalliques, puisqu'ils possèdent une polarisation de 100%. [6]

L'alliage d'Heusler demi- métallique Co_2MnX ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Si}$), ils sont des semi-conducteurs et éléments de transition et ils sont utilisés dans l'industrie moderne comme le domaine de spintronique [7-9]. Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA). Dans le second chapitre, nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW). Dans le troisième chapitre, nous exposons les alliages d'Heusler demi-métallique et dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure des bandes, densité d'états électronique) et les propriétés magnétiques (moment magnétique) des alliages d'Heusler Co_2MnGe et Co_2MnSi .

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

I.1. Introduction:

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [10].

Les solides sont constitués par une association de particules, les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés, mais dans ce cas la mécanique classique peut être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal [11].

I.2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin:

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [11]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Où H est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (I.2)$$

$\vec{r}_i = 1 \dots N_e$ représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et

$\vec{R}_i = 1 \dots N_\alpha$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système. l'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment:

1) L'énergie cinétique totale des électrons:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (I.3)$$

avec m la masse de l'électron

2) L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (I.4)$$

avec M_{α} la masse du noyau

3) L'énergie d'interaction électrons-électrons:

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (I.5)$$

4) L'énergie d'interaction noyaux-noyaux:

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta (\alpha \neq \beta)} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (I.6)$$

Z_{α} et Z_{β} Les nombres atomiques des noyaux α et β

5) L'énergie d'interaction noyaux-électrons:

$$U_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} \quad (I.7)$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme:

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez}) \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (I.8)$$

Cette équation contient $3(Z+1)N_\alpha$ variables, et puisque on trouve dans un 1 cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on fait appel à l'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation adiabatique.

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer:

Les diverses méthodes de calcul des propriétés physiques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [12]. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons (un noyau atomique possède une masse 1836 fois supérieure à celle d'un électron) et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constant, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine. Compte tenu de ce que $T_z = 0$ et $U_z = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par:

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \quad (I.9)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I.10)$$

$$\left[\sum_i^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a^0|} \right] \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_a^0) = E_e(R_a^0) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_a^0) \quad (I.11)$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e le $\vec{R}_a^0$ figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

E_e : représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaire pour décrire la fonction Ψ_e . En outre, tous les termes de Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, cause de la complexité des interactions électron – électron. C'est Pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree – Fock [13].

I.4. L'approximation de Hartree-Fock:

I.4.a. L'approximation de Hartree:

L'approximation de Hartree ignore l'antisymétrie de la fonction d'onde. On cherche des solutions sous la forme:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (I.12)$$

On obtient alors pour l'énergie E_e l'expression suivante [14]:

$$E_i \Psi_i(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \Psi_i(\vec{r}_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\Psi_j(\vec{r}_i)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} d\vec{r} \right] \Psi_i(r_i) + U_i(\vec{r}_i, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \Psi_i(r_i) \quad (I.13)$$

r_{ij} : La distance entre l'électron i et l'électron j.

L'équation de Hartree obtenue est simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons Résultats. Le défaut principal est que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli [15]. Et si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock.

I.4.b. L'approximation de Hartree-Fock:

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron:

$$H = \sum_i H_i \quad (I.14)$$

avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (I.15)$$

tel que :

$$V_N(\vec{r}) = -ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (I.16)$$

Le potentielle que subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux K.

$$V_H(\vec{r}) = -e \int d^3 r' \rho(r') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.17)$$

C'est le potentiel de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (I.18)$$

V_H : Le potentiel de Hartree.

V_N : Le potentiel d'interaction électron-tout autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger, on trouve [16].

$$-\frac{1}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.19)$$

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (I.20)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (I.21)$$

Il est néanmoins facile de construire le type de solution convenable à partir des fonctions d'onde individuelles. ϕ_α Si les particules sont des bosons, la fonction est antisymétrique et est donnée par:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \phi_\alpha \phi_\beta \dots \phi_N \quad (I.22)$$

Où la somme porte sur toutes les permutations possibles (il y en a N!). Si les particules sont des fermions, la fonction d'onde est antisymétrique:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p \phi_\alpha \phi_\beta \dots \phi_\nu \quad (I.23)$$

Où le symbole $(-1)^p$ vaut +1, si p est une permutation paire, et (-1) dans le cas contraire.

$$\Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(X_1) & \dots & \Phi_N(X_1) \\ \Phi_1(X_N) & \dots & \Phi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (I.24)$$

C'est ce que l'on appelle le déterminant de Slater. Une fonction d'onde conduite à partir de fonction d'onde à une particule est donc un déterminant. Nous savons que cet objet est nul si deux colonnes ou deux lignes sont identiques, cela exprime le fait que deux particules ne peuvent pas être dans le même état quantique, c'est le principe d'exclusion de Pauli [13].

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (I.23) on ne peut espérer qu'à obtenir une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental.

On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminant de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

I.5. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT):

I.5.1. Aperçu historique:

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Ainsi le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde Ψ .

Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L. H. Thomas et E. Fermi en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène.

Ce modèle a été amélioré par P. A. Dirac en 1930, avec un terme d'échange. un peu plus tard, en 1951 J. C. Slater proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater, fut essentiellement utilisée en physique du solide dans les années 70. Mais la DFT a véritablement commencé avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité [17].

Alors que le premier succès applications de DFT pour la recherche sur la structure électronique moléculaire a commencé à apparaître dans les années 90 avec le développement des fonctionnels d'échange et de corrélation, les plus précises et les plus rapides pour le calcul des propriétés électroniques de grands systèmes moléculaires.

Enfin nous signalons par le prix Nobel qui a été attribué à Kohn et à Pople, en 1998 dans le cadre de développement de cette méthode [17].

I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [1] (1964). Les deux Théorèmes sont comme suit:

Théorème 01:

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$ donnée.

ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 , comme suit:

$$E = \langle \phi | H | \phi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.25)$$

$$F[\rho] = \langle \phi | U + T | \phi \rangle \quad (I.26)$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve:

$$F[\rho] = \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \quad (I.27)$$

$G[\rho]$ Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02:

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (I.28)$$

Hohenberg et *Kohn* ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

I.5.3. Les équations de Kohn-Sham:

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [5]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.29)$$

$\Psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: représente le terme de *HARTREE* donné par:

$$V_H(\vec{r}) = -e \int d^3 r' \rho(r') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.30)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.31)$$

donc les équations de *KOHN-SHAM* peuvent s'écrire sous la forme:

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.32)$$

où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par:

$$V_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \quad (I.33)$$

les orbitales des K-S sont décrites par l'expression suivante:

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (I.34)$$

avec

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit:

$$(H - \phi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.35)$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

I.5.4. L'approximation de la densité locale (LDA):

Il nous faut à présent une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en Compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham et consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. l'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange – corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r [5].

L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.36)$$

Ou $\varepsilon_{xc}[\rho]$: est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

I.5.4.a. La méthode $X\alpha$:

Cette approximation dite la méthode $X\alpha$ a été formulé par Slater [18] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par:

$$E_{xc}[\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{3}{4}}(r) d\vec{r} \quad (I.37)$$

L'énergie d'échange $E_{xc}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [19] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement $\frac{3}{2}$ [20].

Avec la méthode $X\alpha$, Slater a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Le potentiel (dit de kohn-Sham-Gaspàr [20]), est donnée par:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3} 6 \alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (I.38)$$

I.5.4.b. L'approximation de Ceperley et Alder:

Dans cette approximation l'énergie d'échange $\varepsilon_x(r)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (I.39)$$

avec:

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.40)$$

Ce qui donne [21]:

$$V_x = -\frac{C_x}{3} \rho^{\frac{-2}{3}} \quad (I.41)$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\vec{r})$ est paramétrée par Perdew et Zunger [22] par un calcul de Monté Carlo en posant:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.42)$$

r_s : est le paramètre de séparation inter-électronique

Pour : $r_s < 1$

$$V_c = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s \quad (I.43)$$

et Pour : $r_s \geq 1$

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445 r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (I.44)$$

I.5.4.c. L'approximation de Hedin et Lunqvist:

L'approximation de Hedin-Lunqvist (H-L) [23] est la plus utilisée, pour déterminer Séparément les termes d'échange et de corrélation. Le terme d'échange est donné par:

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = \frac{3e^2}{4\pi \alpha r_s} \quad (I.45)$$

Ou r_s : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s \alpha_\beta)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (I.46)$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante:

$$V_X(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (I.47)$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suit:

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1+X^3) \log\left(1 + \frac{1}{X}\right) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (I.48)$$

$$A=21, \quad C = 0.045 \quad \text{et} \quad X = \frac{r_s}{A}$$

Le potentiel de corrélation est donnée par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{X}\right) \quad (I.49)$$

I.5.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA):

La *LSDA* donne un bon résultat pour un système avec une densité lentement variable. Mais comme toute modélisation, la *LSDA* atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont la densité $\rho(\vec{r})$ varie localement, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$

Les premières tentatives d'approximations consistaient à calculer systématiquement toutes les corrections des gradients de la forme $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|, |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2, \vec{\nabla}^2\rho(\vec{r}), \dots$ cette approche a été appelée approximation de développement du gradient (GEA, gradient Expansion Approximation), pour les premiers termes du développement des corrections des gradients l'énergie cinétique dans l'approximation de Thomas-Fermi s'écrit :

$$T^{GEA}[\rho] = T^{LDA}[\rho] + \frac{1}{72} \int d^3\vec{r} \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (I.50)$$

dans ce développement, on calcule l'énergie d'échange par une expression de la

forme :

$$E_x^{GEA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] - \frac{10}{432\pi(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \int d^3\vec{r} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}} \quad (I.51)$$

Les corrections d'ordre supérieur sont difficiles à calculer. Toute fois leurs contributions à l'énergie d'échange sont faibles par rapport aux premiers termes. Le calcul de $E_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})]$, en série de puissances du gradient de la densité électronique est une tâche qui n'est pas facile. On a recours à l'Approximation du gradient généralisé (GGA, *Generalized Gradient Approximation*).

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA) ou l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] \quad (I.52)$$

Où f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée. La GGA est donnée par différentes paramétrisations parmi elles celles de perdew et ses Collaborateurs [3].

I.5.6. L'auto-cohérence dans les calculs:

Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure I.1.

On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn-Sham,

et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.53)$$

i : représente le nombre de l'itération.

α : Un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée [24]. on peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

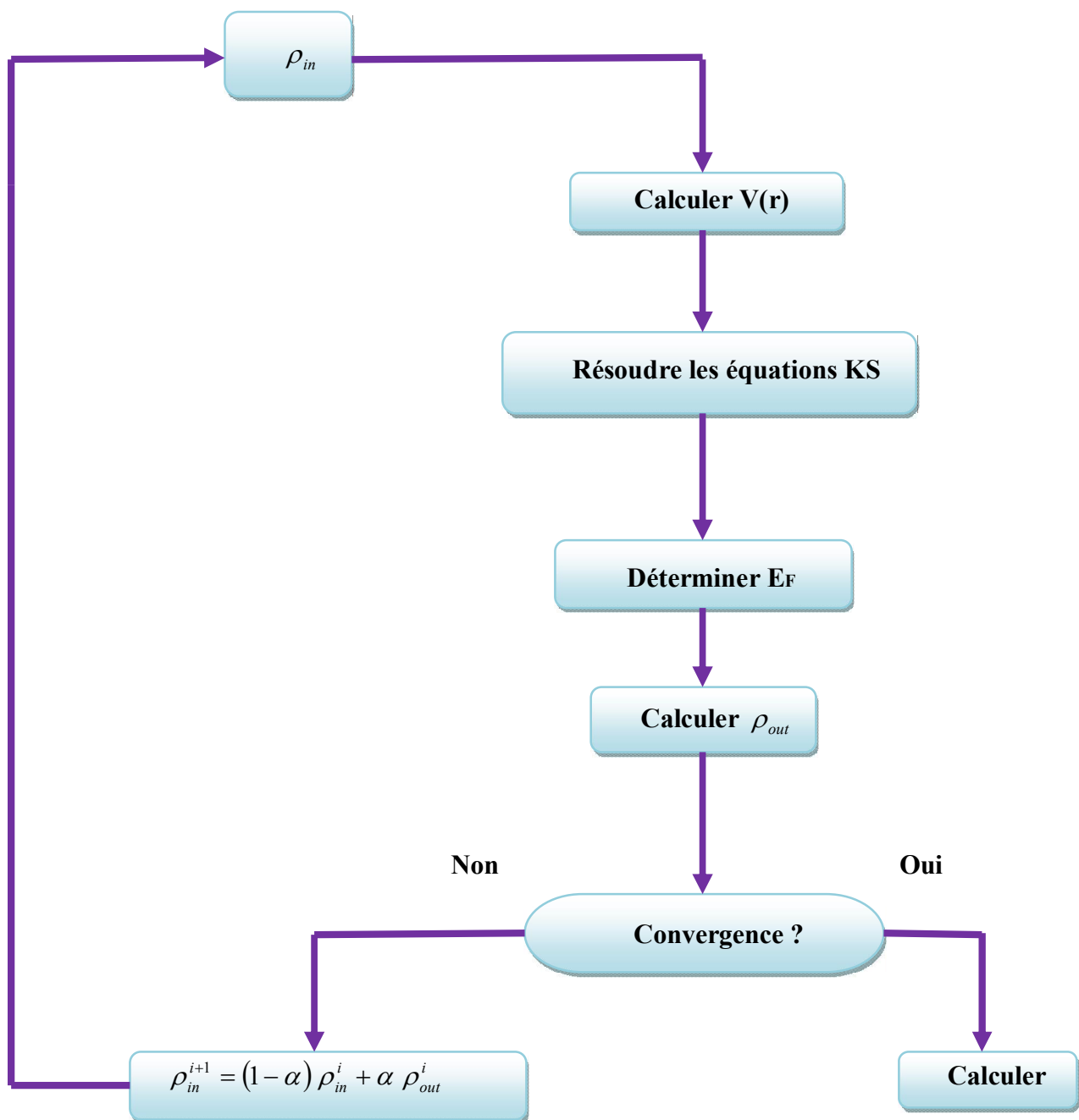


Fig. I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.1. Introduction:

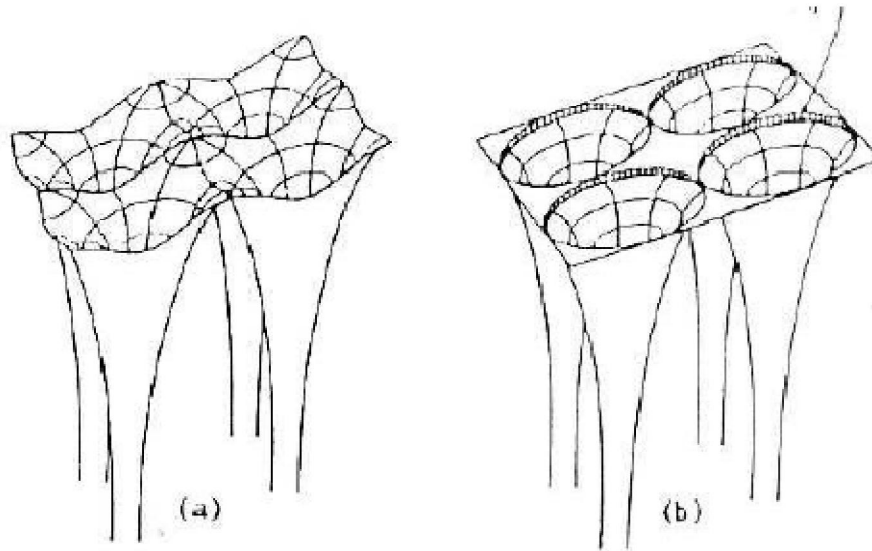
En 1937, Slater [25] a développé la méthode des ondes planes augmentés (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [26]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-Tin. Ce potentiel est représenté dans Fig. II.1 et Fig. II.2. Selon cette approximation, le Potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$], et assumé constant à l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$] donc, le potentiel s'écrit sous la forme:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (II.1)$$

avec $r = |\vec{r}|$

avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).



**Fig. II.1 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:
(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.**

II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Fig. II.2): région de cœur et région interstitielle ; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C e^{i(\vec{G}+\vec{K})} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (II.2)$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

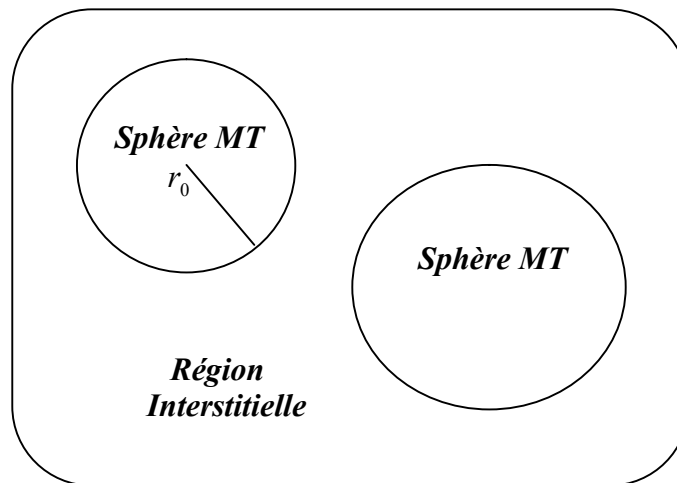
C_G : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [21]:

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

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.



**Fig. II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire
En sphères atomiques et en région interstitielle.**

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [25]. Comme la montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (II.4)$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [21], nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(K + G | r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (II.5)$$

j_l La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (II.4) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [26], ainsi que celui de Koelling et Abrman[27]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

II.3.1. Les bases de (FP-LAPW):

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (II.6)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (II.7)$$

Où

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l$

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [21] comme suit:

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (II.8)$$

Avec $O((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas le l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie est de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marche bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres. la raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l.

les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont

sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur.

pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

II.5. Constructions des fonctions radiales:

Dans la méthode (FP-LAPW), Les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivé $\dot{U}_l(r)$ sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer:

1-les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$

2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure $l_{\max}$ de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes, $G_{\max}$.

II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (II.9)$$

Où $V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l$ d'après [21] est:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (II.10)$$

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ d'après [21] est donné:

$$\int_0^{R_G} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (II.11)$$

Avec le choix de la norme $\|U_l\|$ permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\left\| \dot{U}_l \right\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (II.12)$$

Où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes.

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

- 1- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée Par Goedecker [28].

II.6. Résolution de l'équation de Poisson:

Dans l'équation de Kohn et Sham, Le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien. On a:

$$\vec{\nabla}^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (II.13)$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [29] et Weinert [30] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes:

1- la densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.

2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (II.14)$$

Le développement de la fonction de Bessel J_l permet de calculer les ondes planes $e^{i\vec{G}\vec{r}}$

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}R)}{G} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (II.15)$$

alors:

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(\vec{G}\|\vec{r}-\vec{r}_\alpha\|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r}-\vec{r}_\alpha) \quad (II.16)$$

Où r : est la coordonnée radiale.

r_α : est la position de la sphère α

Le potentiel coulombien devient:

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (II.17)$$

En intégrant l'équation (II.17), on trouve:

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_v(r) \quad (II.18)$$

Où : V_{PW} Le potentiel interstitiel.

soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (II.19)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\alpha}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (II.20)$$

Où $\rho_v(r)$: sont les parties radiales de la densité de charge.

II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW):

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FPLAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens.

L'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales Locales.

II.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie [24]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Fig. II.2.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface

de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

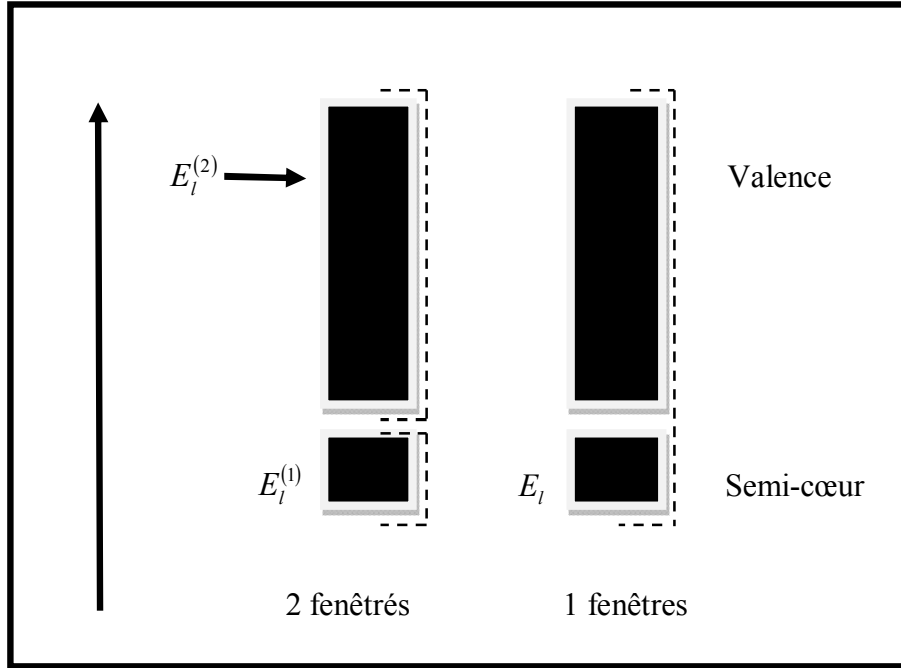


Fig. II.3 : les fenêtres d'énergie multiples

II.7.2. Développement en orbitales locales:

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda[31], Perta [32], smrka [33], Shaughnessy [34] et Singh [35] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. la fonction propre à la forme suivante:

$$\phi_{lm} = \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad (II.21)$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

II.8. Traitement des effets de spin-orbit:

Dans l'étude non relativiste Le terme spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

on peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit:

$$\begin{aligned} \langle \phi_G^\sigma | H^{SO} | \phi_{G'}^{\sigma'} \rangle = \sum_{lm l' m'} & \left[A_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle \right] + \\ & B_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle + A_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle + \\ & B_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (II.22)$$

$$\text{avec } \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'} \left(\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma.L Y_{l' m'} \chi_{\sigma'} \right) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (II.23)$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

II.9. Wien2k:

Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW *Wien2k*.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, *Wien2k* va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de coeur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de coeur, de semi-coeur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont

exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La figure II.4 résume le fonctionnement et la structure de *Wien2k*.

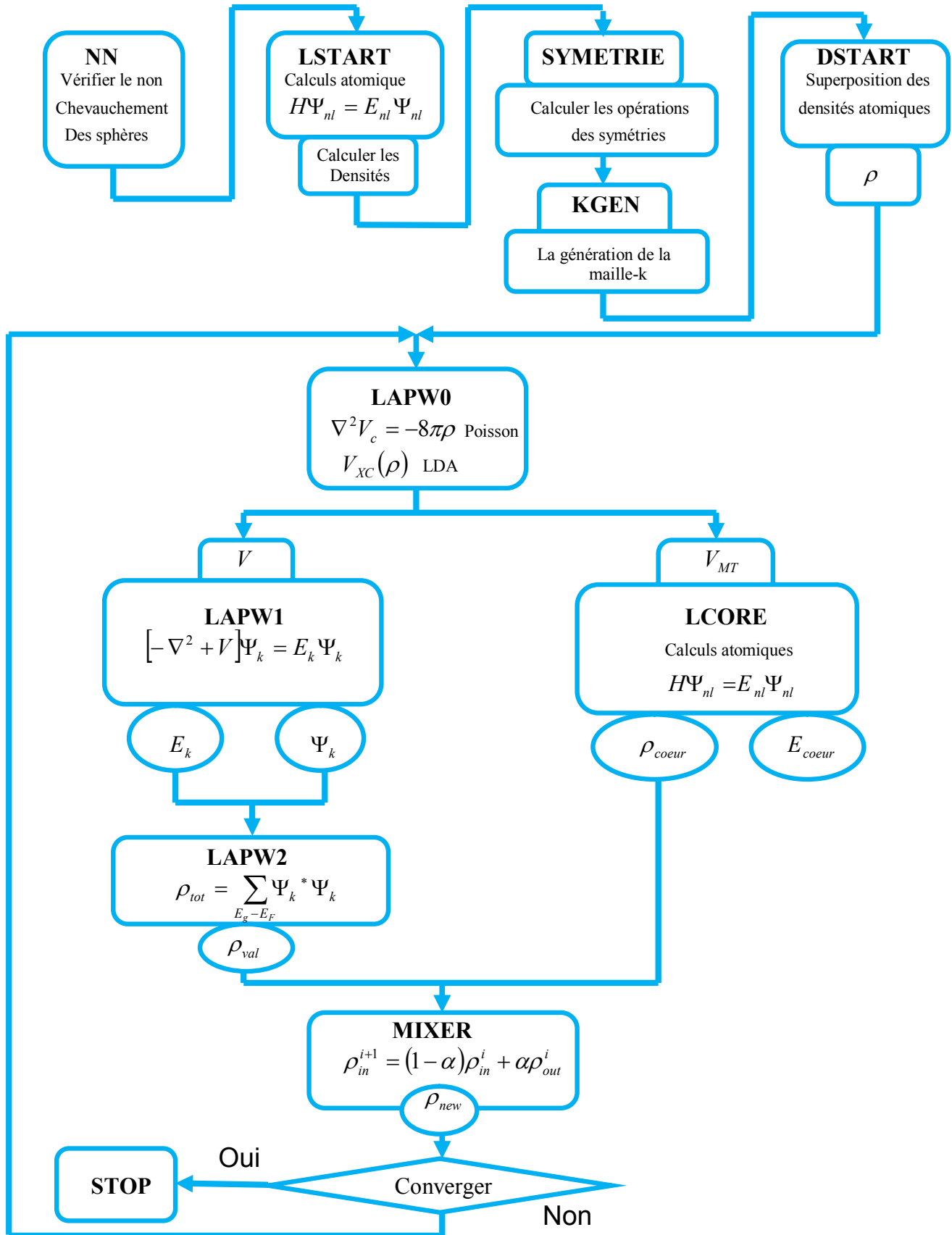


Figure. II.4: La structure du programme Wien2k.



III.1. Introduction:

L'ajout du degré de liberté de spin à l'électronique classique permet d'enrichir la gamme de matériaux pertinents (les matériaux magnétiques) et de mettre en évidence de nouveaux mécanismes associant magnétisme et transport (magnétorésistances, effet Hall anormal, manipulation de courants polarisés). De nouvelles échelles liées au spin apparaissent (libre parcours moyen dépendant du spin, longueur de diffusion de spin, temps de relaxation de la polarisation en spin ...) et de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte (polarisation en spin de la bande de conduction, symétrie des porteurs polarisés, magnétisme des interfaces...). L'électronique de spin met donc en avant de nouvelles classes de matériaux comme les conducteurs ferromagnétiques demi-métalliques (manganites, magnétite, alliages d'Heusler, etc) ou les semi-conducteurs ferromagnétiques dilués qui associent ferromagnétisme (et donc polarisation en spin des courants) et caractère semi-conducteur (CdTe:Mn, GaAs:Mn) qui les rattache à des familles de semi-conducteurs développées par ailleurs. Ce dernier domaine est d'ailleurs très actif actuellement afin d'amener la température de Curie de ces semi-conducteurs dilués au-dessus de l'ambiante (matrices ZnO ou TiO₂ substituées par des ions de métaux de transition, voire HfO₂ lacunaire ...). Les deux dernières années ont également connu un spectaculaire renouveau autour des matériaux multiferroïques, c'est à dire présentant un ordre magnétique et un ordre électrique. L'existence d'un couplage entre ces ordres pouvant permettre de manipuler la polarisation électrique avec un champ magnétique ou, réciproquement, l'aimantation avec un champ électrique permet d'envisager des applications en spintronique. Du point de vue du transport dépendant du spin, des structures de plus en plus performantes sont élaborées (telles les jonctions tunnel magnétiques à barrière épitaxiale de MgO, ou à barrière ferromagnétique) et le couplage entre transport et magnétisme apparaît maintenant pouvoir être mis en évidence et utilisé. Par exemple l'interaction courant polarisé en spin-magnétisme par

transfert de spin est un sujet en plein développement. Le déplacement de paroi par injection d'un courant polarisé en spin ainsi que le renversement d'aimantation par transfert de spin ont été démontrés expérimentalement et théoriquement. Les développements les plus récents concernent l'injection ou l'émission de courants hyperfréquence dans les dispositifs à transfert de spin. La résonance d'une paroi magnétique a pu être obtenue par injection d'un courant radiofréquence. Il a aussi été récemment montré que le phénomène de transfert de spin pouvait entraîner une précession entretenue d'aimantation, induisant ainsi l'émission d'un courant microonde. La physique de la dynamique d'aimantation générée par transfert de spin reste à explorer. Elle donne notamment lieu à des phénomènes hautement non linéaires jusqu'ici peu étudiés en magnétisme (auto-synchronisation par exemple) [36].

III.2. L'électronique de spin:

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose sur une propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de magnétoélectronique, est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semi-conducteurs, est basée sur l'état de spin « up » ou « down » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium. Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [37], et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne [38, 39]. Une équipe de recherche d'IBM menée par Stuart Parkin a réalisé la même expérience sur des couches polycristallines en 1989, ouvrant la voie à des applications suffisamment peu chères pour envisager des applications commerciales. Les débouchés industriels ne se sont pas fait attendre. L'une des premières applications a été la

réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par IBM en 1997. Aujourd'hui, 90 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante. de manière générale, les phénomènes de l'électronique de spin n'apparaissent que pour des longueurs d'échelle caractéristique ; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure au libre parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm.

III.3. Polarisation en spin:

Les premières expériences d'électronique de spin utilisant l'effet tunnel sont reportées dans les années 1970 par Tedrow et Meservy en 1971 [40], Dans ces expériences, les auteurs utilisent une électrode supraconductrice qui permet de mesurer le taux de polarisation en spin du courant d'électrons provenant du métal ferromagnétique. La polarisation en spin P du courant est définie comme:

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

où $I^{\uparrow}$ et $I^{\downarrow}$ sont respectivement les courants d'électrons de spin majoritaire ($\uparrow$) et minoritaire ($\downarrow$). Le tableau III.1. montre la polarisation de quelques matériaux. On constate que la polarisation atteint 51 % pour l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$.

Ferromagnétique	Polarisation
Fe	44 %
Co	45 %
Ni	33 %
Ni ₈ Fe ₂₀	48 %
Co ₅₀ Fe ₅₀	51 %

Tableau III.1: polarisation en spin de quelques matériaux ferromagnétiques [41]. Les métaux de transition et leurs alliages ont des polarisations en spin généralement inférieures à 50 %.

III.4. Les demi-métaux:

Une nouvelle classe de matériaux découverte et proposée en 1983 par De Groot et ses collaborateurs : les demi-métaux ferromagnétiques. D'après leur définition, ces matériaux possèdent une polarisation en spin de 100 % de leur bande de conduction.

III.4.1. Définition d'un demi-métal:

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 [42]. Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » Figure III. 1.

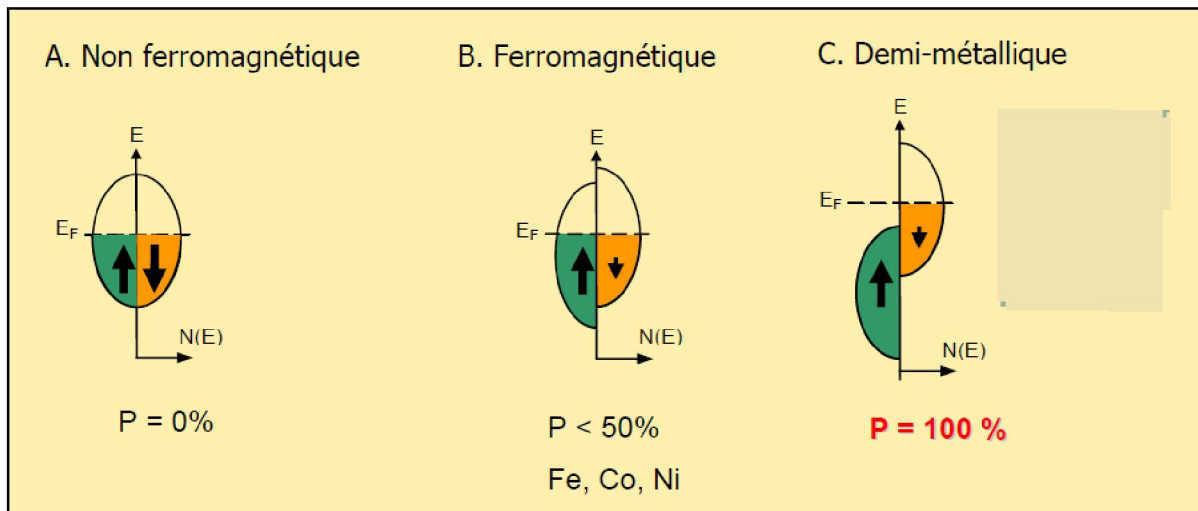


Figure III.1: représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « up » ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique.

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

III.4.2 Quelques exemples de demi-métaux:

quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie. La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée.

Structure	Matériaux	P à 5k	$M_s(\mu_B/u.f)$	Tc (K)	Références pour la polarisation
Rutile AO_2	CrO_2	96%	2	390	[43]
Spinnelle AB_2O_4	Fe_3O_4		4	840	[44]
Heuslers A_2MnB	Co_2MnSi	89%	5	985	[45]
Demi-Heusler $AMnB$	$NiMnSb$		4	730	[46]
Manganites $ABMnO_3$	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	95%		340	[47]
SC magnétiques dilués	$(Ga, Mn)AS$	85%		110	[48]
Double pérovskite	Sr_2FeMoO_6	85 %	4	415	[49]

Tableau III.2: Quelques propriétés de quelques matériaux demi-métaux.

On peut remarquer tout d'abord que les matériaux du Tableau III. 2 ne paraissent pas avoir grand-chose en commun au niveau de leur structure cristallographique, alors qu'ils sont tous demi-métalliques.

De plus, les demi-métaux dont on a pu mesurer une polarisation proche de 100 % sont peu nombreux. Cela est dû, d'une part à des difficultés expérimentales de synthèse des matériaux, et d'autre part à des difficultés de mesure de la polarisation. Beaucoup de demi-métaux ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. Cela se comprend assez facilement en regardant le schéma précédent. En effet, $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ est entier. Or, dans l'exemple de la Figure III.1, $n_{\uparrow}$ est entier car tous les états sont occupés, donc $n_{\downarrow}B$ est aussi entier. L'aimantation, qui se calcule

par la formule $M_s = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_B$, est donc bien égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Enfin, on remarque que certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications. En effet, la perte de l'ordre ferromagnétique s'accompagne d'une décroissance de la polarisation [50]. Certains demi-métaux, comme la magnétite, offrent des températures de Curie très élevées, mais posent des problèmes d'élaboration sous forme de couches minces, par exemple à cause de phases parasites.

III.5. Les alliages d'Heusler:

Le terme 'Heusler' est attribué à un groupe de composés constitué de deux familles : les demi-Heuslers (de formule générale XYZ) et les Heuslers complets (X_2YZ), X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III-V. Certains composés d'Heuslers sont des demi-métaux présentant une forte polarisation en spin suscitant ainsi, ces dernières années, un grand intérêt pour leur étude, de part leur très fort potentiel pour une intégration dans des dispositifs nano-électroniques notamment pour l'injection d'un courant polarisé en spin à partir d'un matériau ferromagnétique.

Les demi-Heusler sont des candidats potentiels pour la thermoélectricité du fait de leur faible résistivité électrique et de leur fort pouvoir thermoélectrique, mais leur conductivité thermique est élevée. Les composés Semi-Heusler les plus intéressants d'un point de vue thermoélectrique sont du type MNiSn (ou M=Zr, Hf, Ti) [51].

La structure de bande des alliages d'Heuslers, la largeur et la position de leur gap peuvent être ajustées par rapport au niveau de Fermi en changeant la composition. Il en résulte la possibilité de concevoir de nouveaux matériaux avec des propriétés structurales, électroniques et magnétiques adéquates pour diverses applications. De plus, de nombreux alliages d'Heuslers possèdent une température de Curie (température à laquelle le caractère ferromagnétique est perdu) relativement élevée, propriété essentielle pour la stabilité des performances des dispositifs utilisant des matériaux ferromagnétiques. Les alliages d'Heuslers à base de Co_2 (de formule Co_2YZ) présentent la température de Curie la plus élevée d'où l'intérêt particulier que nous allons donner à ces composés. Cependant, une condition indispensable pour réussir l'implémentation de ces alliages dans des dispositifs réels est une bonne compréhension de la corrélation entre leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

III.5.1. Structure cristalline des alliages d'Heusler:

Des alliages d'Heusler sont habituellement séparés dans deux catégories différentes demi-Heusler et full-Heusler. Le premier est décrit par la formule XYZ et la seconde par X_2YZ , où le X et Y sont des atomes de métal de transition et le Z est un SP élément de groupe principal. Généralement les composés de formule chimique X_2YZ cristallisent dans la structure cubique $L2_1$, appartenant au groupe d'espace (Fm3m) (225). Les atomes X sont placés dans la position 8c de Wyckoff (1/4, 1/4, 1/4), Y sont situés sur 4a (0, 0, 0) et Z sur 4b (1/2, 1/2, 1/2).

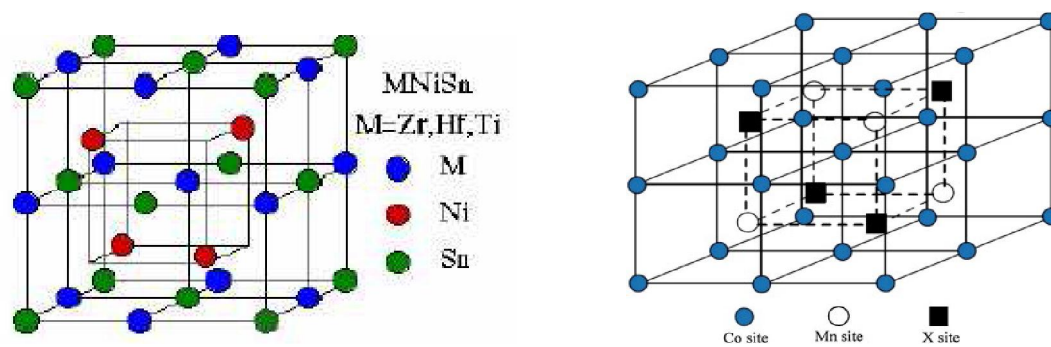


Figure III.2: structure cristalline du composé demi-Heusler MNiSn et full-Heusler Co_2MnX .

III.6. Une application actuelle de la spintronique:

III.6.1. La magnétorésistance géante (GMR):

La magnétorésistance géante (en anglais Giant Magnetoresistance ou GMR) est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste par une importante modification de la résistance de ces empilements sous l'effet d'un champ magnétique. En supposant qu'à champ nul, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont une aimantation antiparallèle, alors, sous l'effet d'un champ magnétique externe, les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît et devient constante. Si les champs coercitifs des deux électrodes ferromagnétiques sont différents, il est possible de les commuter indépendamment. Ainsi, on peut réaliser un alignement parallèle ou antiparallèle. Ce système, appelé vanne de spin

ou spin-valve, présente un grand intérêt industriel et commercial car il est utilisé notamment dans les têtes de lecture des disques durs [52].

III.6.2. Exemples d'utilisation de la GMR:

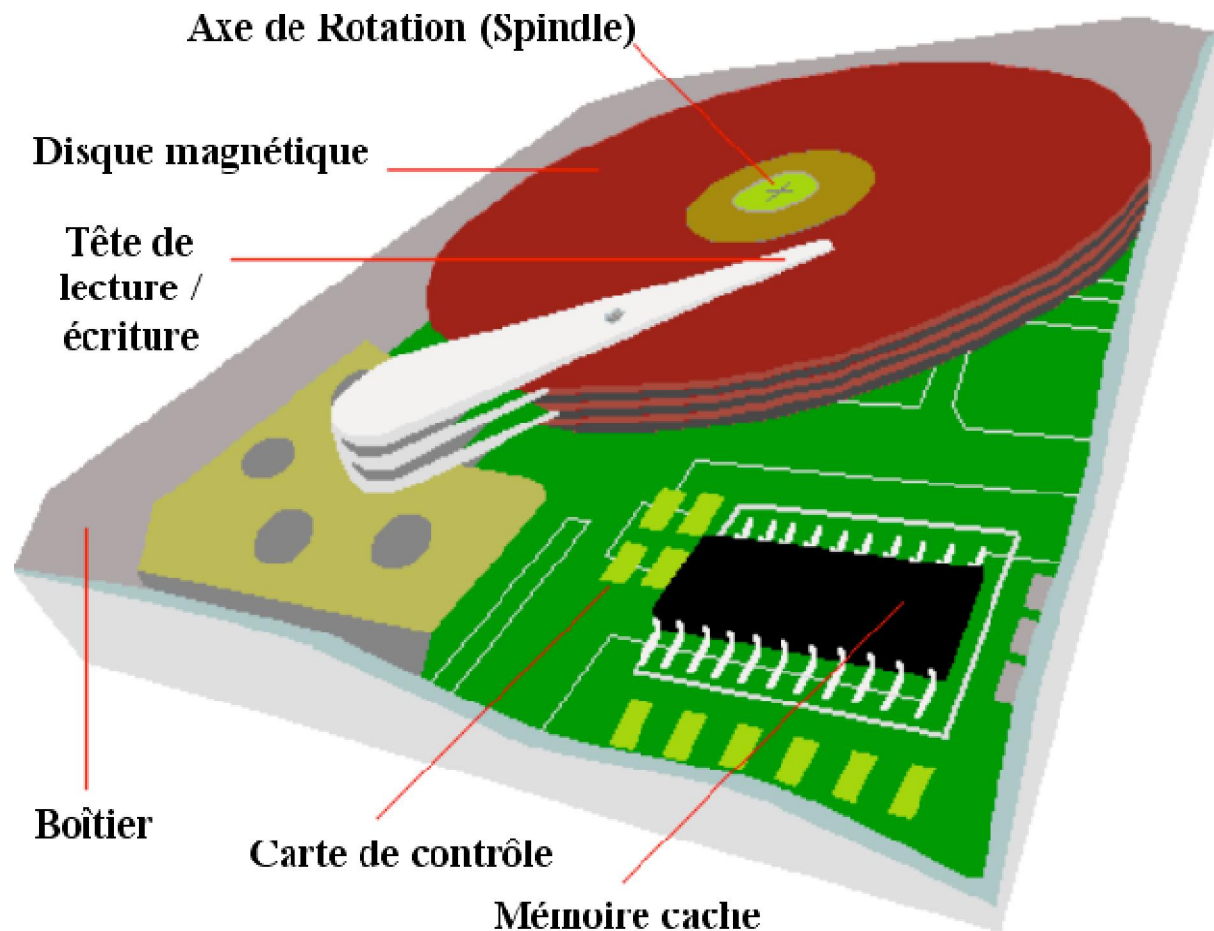
III.6.2.1. Le disque dur:

Le disque dur est actuellement le moyen de stockage réinscriptible le plus utilisé dans le monde. Il permet de sauvegarder des données sur un disque métallique non amovible, ainsi que de les lire. C'est donc un support de stockage informatique compétitif de par l'équilibre entre son faible coût et la rapidité d'accès aux informations.

Récemment, une nouvelle technologie est venue accroître énormément les capacités de stockage des disques durs : la GMR dépassant les données qu'on peut stocker dans un disque dur classique.

III.6.2.1.1. Fonctionnement général du disque dur:

Un disque dur est un composant nécessaire à tout ordinateur actuel, car il contient le système d'exploitation ainsi que les applications installées sur l'ordinateur. Il sert également de stockage pour les données comme les films, les travaux photos, les rapports, etc.



Lors de la lecture, les données sont transmises par la tête de lecture puis traduites en bits par la carte de contrôle. Elles sont ensuite transférées via le bus ATA, S-ATA ou SCSI au reste de l'ordinateur pour être interprétées ou modifiées.

Lors de l'écriture, les données arrivent par le bus de données au disque, sont stockées temporairement dans le cache puis traduites et écrites sur le disque par la tête d'écriture.

III.6.2.2. Autres applications de la GMR:

Le disque dur n'est pas la seule application actuelle de la GMR. En effet, cette technologie est utilisée dans de nombreux secteurs comme l'automobile par exemple, où on la retrouve dans les systèmes de contrôle de freinage ABS [53].

III.7. Potentiel de la spintronique et applications futures:

La spintronique pourrait à terme succéder à l'électronique, qui commence déjà à atteindre ses limites au niveau de la miniaturisation. Elle devrait permettre de réduire la taille des composants ainsi que d'améliorer la vitesse de traitement des informations, pour produire des appareils électroniques plus petits, plus rapides, plus puissants et consommant moins d'énergie. Nous allons ici aborder deux domaines d'étude de la spintronique : tout d'abord la TMR, dont la principale application, la mémoire MRAM, puis les structures alliant matériaux ferromagnétiques et semi-conducteurs, qui promettent des applications fortes intéressantes.

III.7.1. La magnétorésistance tunnel (TMR):

La "magnétorésistance tunnel" concerne les jonctions tunnels magnétiques, constituées de deux couches de matériaux ferromagnétiques séparées par une couche d'isolant suffisamment fine pour qu'un certain courant puisse circuler perpendiculairement aux couches par un phénomène quantique appelé effet tunnel. Pour observer cette magnétorésistance, il faut bien sûr que le spin des électrons soit conservé lors de la traversée de l'isolant, et donc que l'épaisseur de cette couche soit aussi inférieure à la distance de relaxation du spin dans ce matériau. Les couches utilisées ont ainsi une épaisseur de l'ordre du nanomètre [53].

La magnétorésistance tunnel est en fait la variation de résistance que l'on observe dans ces structures suivant l'orientation relative de l'aimantation des couches ferromagnétiques : comme pour la GMR, il circulera un courant plus important lorsque les aimantations de ces couches seront parallèles, c'est-à-dire orientées dans le même sens.

La TMR peut atteindre plusieurs dizaines de pourcents à température ambiante (40% par exemple pour une jonction constituée d'alliages tels que CoFe ou NiFe avec une couche isolante d' Al_2O_3). Des recherches sont aussi effectuées concernant des matériaux à forte polarisation en spin comme les demi-métaux, qui ne laisseraient passer aucun des électrons ayant un spin antiparallèle à leur aimantation.

III.7.1.1. Une application de la TMR: La MRAM

L'application principale de la TMR réside dans la mémoire MRAM, pour "magnetic random access memory". Ce nouveau type de mémoire informatique non volatile pourrait bientôt supplanter les mémoires vives actuelles.

Alors que les mémoires de type SDRAM ("static random access memory") ou DRAM ("dynamic random access memory"), à base de semi-conducteurs, perdent toute information stockée dès qu'elles ne sont plus alimentées en électricité, les mémoires magnétiques sont permanentes. Grâce à elles, on n'aurait ainsi plus besoin de recharger en mémoire vive les divers programmes et données lors du démarrage d'un ordinateur, ce qui augmenterait considérablement la vitesse de lancement. De plus, contrairement aux mémoires actuelles qui consomment de l'énergie même en période de veille de l'ordinateur, la MRAM a seulement besoin d'énergie lors d'un travail effectif. La faible consommation de ces mémoires les destinerait donc à investir les appareils électroniques nomades, comme les ordinateurs portables ou encore les téléphones mobiles, qui verraient ainsi la durée de vie de leur batterie s'allonger. La MRAM profite de plus d'un meilleur temps d'accès et d'une meilleure fiabilité que les mémoires actuelles, incluant la mémoire Flash qu'elle pourrait aussi concurrencer. Par contre, la mémoire magnétique a pour l'instant la même densité que les autres mémoires, et n'apporterait donc pas de progrès au niveau de la miniaturisation des systèmes. Chaque bit de la MRAM est constitué d'une jonction tunnel. Une résistance élevée de cette jonction est associée à l'état 0, et une résistance plus faible à l'état 1. L'aimantation de la couche ferromagnétique inférieure est permanente, et c'est celle de la couche supérieure qui définit donc l'état de la cellule mémoire [53].

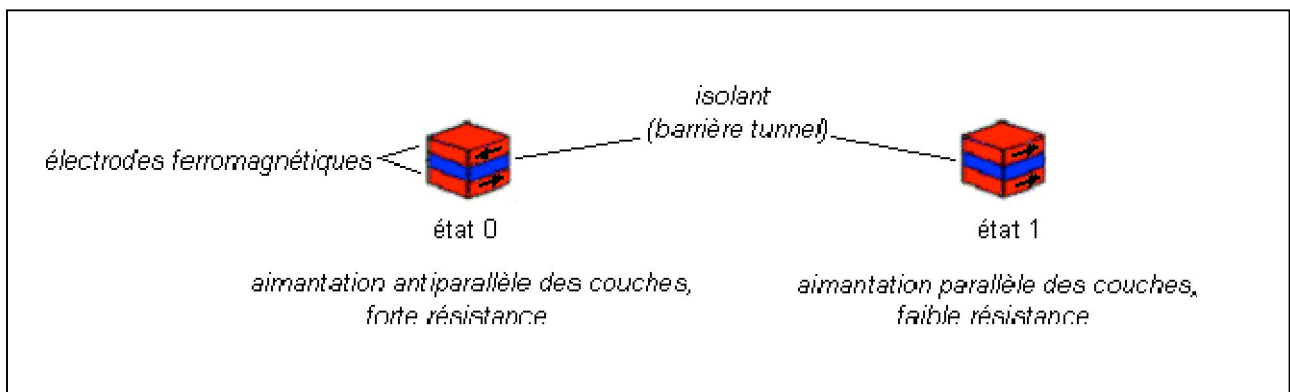


Figure III.3: Mémoires MRAM : schéma et principe de fonctionnement [53].

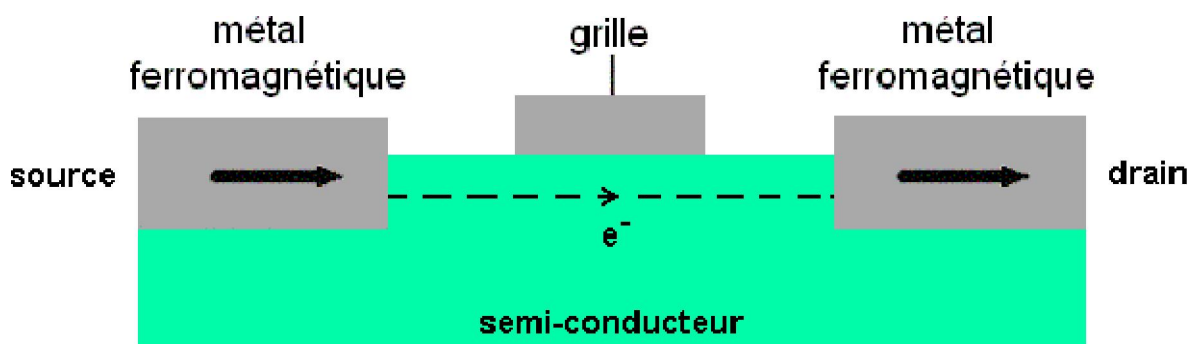
III.7.2. Les hétéro-structures matériaux ferromagnétiques/semi-conducteurs:

III.7.2.1. Présentation des hétéro-structures et des problèmes qu'elles posent:

Un autre domaine d'étude de la spintronique concerne des hétéro-structures constituées de matériaux ferromagnétiques liés à des semi-conducteurs. Ces structures permettraient donc de concilier électronique et spintronique. Au vu de la complexité de la liaison entre matériau ferromagnétique et semi-conducteur, il est ici plus simple de travailler en géométrie planaire, en considérant que le gaz d'électrons traversant le semi-conducteur est bidimensionnel. Mais le fait que le spin des électrons soit conservé lors du passage de cette liaison n'a pas encore été démontré expérimentalement, et c'est en cela que réside la difficulté majeure de ces hétéro-structures[53].

III.7.2.2. Les applications possibles:

La première application de l'hétéro-structures serait de réaliser un transistor à spin, constitué d'une source, d'une grille et d'un drain en métal ferromagnétique, et d'un canal bidimensionnel en semi-conducteur [53].



Le potentiel appliqué sur la grille permet de contrôler la stabilité du spin des électrons qui traversent le canal. Il est ainsi possible de moduler le courant qui traverse ce transistor : si l'on suppose que seuls les électrons de spin "up" peuvent traverser la première électrode en métal, le potentiel élevé ou faible de la grille fera qu'une plus ou moins grande population de ces électrons verra son spin changer, sous l'influence du champ électrique créé par ce potentiel. Seuls les électrons ayant gardé un spin "up" pourront ensuite traverser le drain et sortir du transistor, et le courant de sortie sera ainsi plus au moins faible. Pour obtenir un tel résultat, il faut que la largeur de semi-conducteur traversée par les électrons soit à la fois inférieure à leur

temps de relaxation moyen, de manière à ce que leur spin n'ait pas le temps de changer naturellement tout au long du parcours, mais aussi supérieure à la distance minimale nécessaire au spin pour effectuer deux rotations complètes, pour que le champ électrique engendré par la grille puisse avoir un effet sur les électrons. De tels transistors n'ont pas encore été réalisés à température ambiante, mais des résultats à basse température laissent présager des avancées prochaines. L'intégration des matériaux ferromagnétiques aux semi-conducteurs devrait ainsi permettre de concevoir des puces capables de réaliser le traitement et le stockage magnétique des données à la fois, et promet donc une future révolution des technologies [53].

Etude ab-initio des alliages d'Heusler demi-métalliques Co₂MnX (X= Ge, Si)

IV. Résultats et discussion:

IV.1. Introduction:

Jusqu'aux années 1960, la communauté scientifique utilisait essentiellement deux approches complémentaires : la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : la résolution analytique des modèles physique réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. L'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier à cette difficulté, même si les temps de calculs peuvent demeurer longs dans certains cas.

Notre travail porte ici sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétique des composés Co₂MnSi et Co₂MnGe par simulation numérique.

Pour réaliser cette étude. Nous avons utilisé le code (WIEN2K) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel total (FP-LAPW), dans son cas non relativiste. Le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé dans l'approximation du gradient généralisée (GGA).

IV.2. Détails de calculs:

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab-initio WIEN2K [54]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel totale (FP-LAPW). Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA, paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [3].

Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions:

- (1) - les sphères (Muffin-tin sphères) de rayon R_{mt} .
- (2) -la région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques multiplient par la fonction radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de

coupure $L_{\max} = 10$) et en série de Fourier dans la région interstitielle.

La première étape consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

Les valeurs de R_{mt} [Rayon du Sphère de muffin-tin, données en unité atomiques (u.a)]. Que nous avons utilisées représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères:

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

$K_{\max}$: Le vecteur d'onde maximum dans le réseau réciproque (vecteur d'onde pour les ondes planes).

$G_{\max}$: est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

Nous avons effectués des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés Co_2MnX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$) en fonction des paramètres R_{mt} et $K_{\max}$ et en fonction du nombre de point K dans la zone réduite de Brillouin (irréductible).

Le calcul à été effectué d'une façon auto-cohérent, en utilisant l'approximation GGA pour le potentiel d'échange-corrélation [55]. Les paramètres de convergence utilisés sont donnés dans le Tableau IV.1.

Co_2MnX	$R_{mt}K_{\max}$	K_{points}	$R_{mt}(\text{Co})$	$R_{mt}(\text{Mn})$	$R_{mt} X$ ($X = \text{Ge}, \text{Si}$)
Co_2MnGe	8	900	2.20	2	1.9
Co_2MnSi	8	900	2.20	2	1.9

Tableau IV.1: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés Co_2MnX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$).

Les matériaux Co_2MnX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$) se cristallisent dans la phase d'Heusler.

Dans cette structure la maille primitive contient 4 atomes occupant les positions suivantes $(1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4, 3/4), (0,0,0), (1/2, 1/2, 1/2)$.

l'unité de longueur étant le paramètre de maille (a), avec le groupe spatial $Fm\bar{3}m$.

Les phases d'Heusler des alliages Co_2MnGe et Co_2MnSi sont représentées sur les figures IV.1 et IV.2.

Dans nos calculs, nous avons traité les états : Co : $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$, Mn : $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, Ge : $[\text{Ni}] 4s^2 4p^2$, Si : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$

* *Co, Mn* : Sont des éléments de transitions.

* *Ge, Si* : Sont des éléments semi-conducteurs.

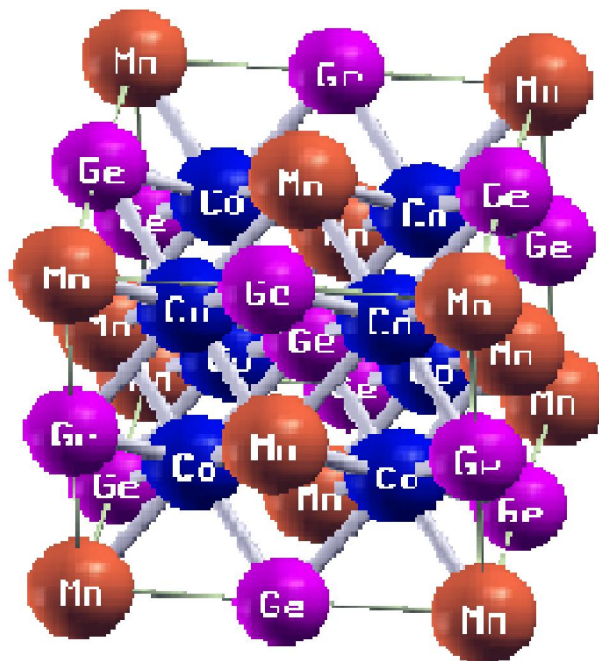


Figure IV.1: illustration schématique de la structure des alliages Co_2MnGe .

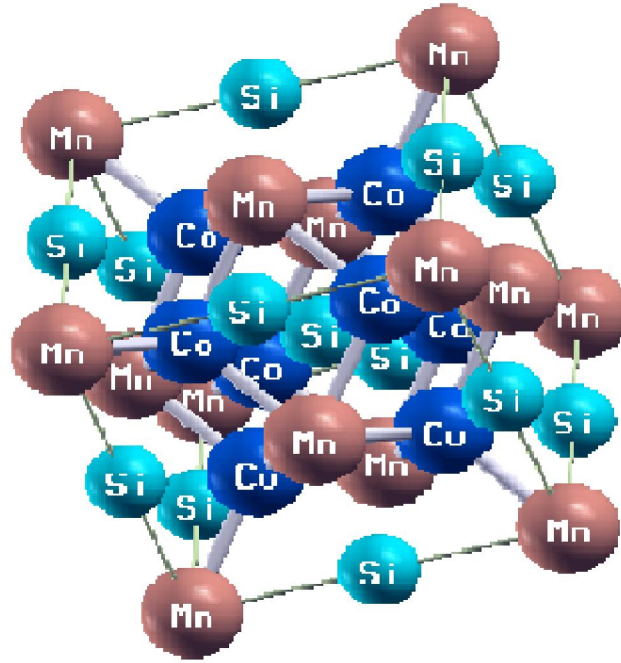


Figure IV.2: illustration schématique de la structure des alliages Co_2MnSi .

IV.3. Les propriétés structurales des alliages d'Heusler demi-métalliques Co_2MnX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$):

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre (tel que le paramètre du réseau a_{th} , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau " a " au voisinage du paramètre expérimental a_0 , ensuite on a interpolé ces valeurs à une équation d'état (EOS) de Murnaghan [56] donnée par:

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

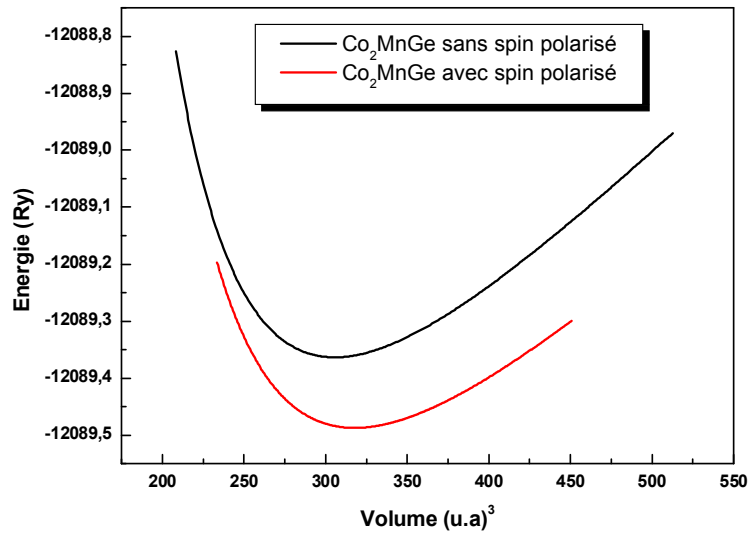
E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

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

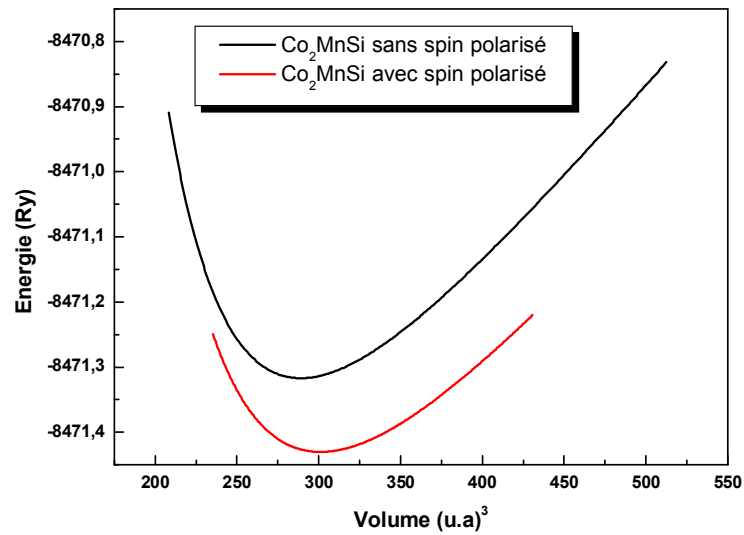
Afin d'étudier la stabilité des phases des composés Co_2MnGe et Co_2MnSi , nous avons effectué deux types de calcul. Le premier sans spin polarisé (non magnétique) et le deuxième avec spin polarisé (magnétique).

Dans les figures IV.3 et IV.4. Nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés Co_2MnGe et Co_2MnSi sans et avec spin polarisé dans leur structure.

A partir des Figures IV.3 et IV.4, Nous constatons que la phase la plus stable pour les deux composés Co_2MnGe et Co_2MnSi est la phase ferromagnétique (spin polarisé). Cela est en bon accord avec des études antérieures [57].



Figures IV. 3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Co_2MnGe avec et sans spin polarisé.



Figures IV. 4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Co_2MnSi avec et sans spin polarisé.

Le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que sa dérivé, et l'énergie minimum des composés Co_2MnX (Ge, Si), sont rassemblés dans le Tableau IV.2

Co_2MnX		Nos résultats	Résultats Théoriques	Résultats Expérimentaux
Co_2MnGe sans spin polarisé	$a(\text{\AA})$	5.6580		
	$B(\text{GPa})$	211.5016		
	B'	5.2208		
	$E_{\min}(R_y)$	-12089.363374		
Co_2MnGe avec spin polarisé	$a(\text{\AA})$	5.7329	5.734 [58]	5.743 [59]
	$B(\text{GPa})$	191.7813	188 [58]	
	B'	5.1489		
	$E_{\min}(R_y)$	-12089.487261		
Co_2MnSi sans spin polarisé	$a(\text{\AA})$	5.5539		5.651 [60,61]
	$B(\text{GPa})$	241.1831		
	B'	5.5760		
	$E_{\min}(R_y)$	-8471.317024		
Co_2MnSi avec spin polarisé	$a(\text{\AA})$	5.6293	5.639 [62]	5.645 [60,61]
	$B(\text{GPa})$	216.6490	214 [62]	
	B'	5.1684	4.674 [62]	
	$E_{\min}(R_y)$	-8471.430406		

Tableau IV.2: le paramètre du réseau d'équilibre, le module de compressibilité **B** et sa dérivée **B'** de composés Co_2MnX (X= Ge, Si).

En analysant le Tableau IV.2, on constate que l'énergie totale E a diminué pour les deux alliages Co_2MnGe et Co_2MnSi , lors du passage de l'états sans spin polarisé vers un l'état avec spin polarisé. Bien que le paramètre du réseau croît, le module de compressibilité démunie.

On remarque aussi que le module de rigidité B du Co_2MnGe est plus petit que celui de Co_2MnSi . Cela indique que Co_2MnSi est plus rigide que Co_2MnGe . En remplaçant l'atome Ge par un atome Si dans l'alliage Co_2MnX , on voit que le paramètre du réseau diminue.

IV.4. Les propriétés électroniques des alliages d'Heusler demi-métalliques

Co_2MnX (X= Ge, Si):

IV.4.1. Structure de bandes d'énergie:

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde, ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap (dans le cas d'un semi conducteur).

La première zone de Brillouin de la phase d'Heusler est représentée sur la figure IV.5.

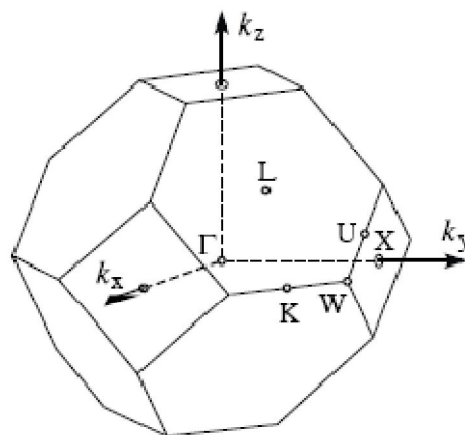


Figure IV.5: Première zone de Brillouin de la maille primitive de Co_2MnX (X= Ge, Si).

les points de haute symétrie sont indiqués.

Le gap d'énergie est définie comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Pour différents valeurs de K_z et le long des lignes de haute symétrie dans la 1^{ère} zone de Brillouin. Nous avons calculé l'énergie correspondante dans la phase d'Heusler.

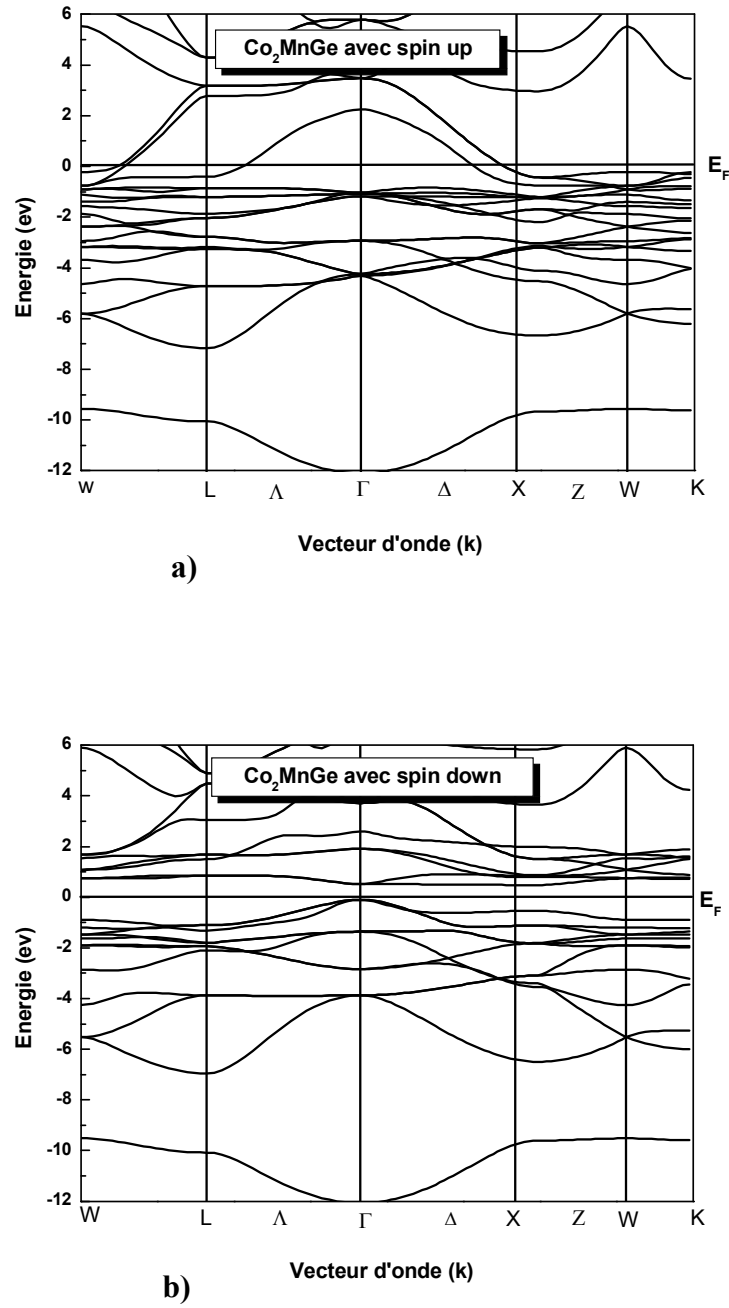


Figure IV.6: la structure de bandes du Co_2MnGe avec spin polarisé a) « up » ($\uparrow$) et b) « down » ($\downarrow$).

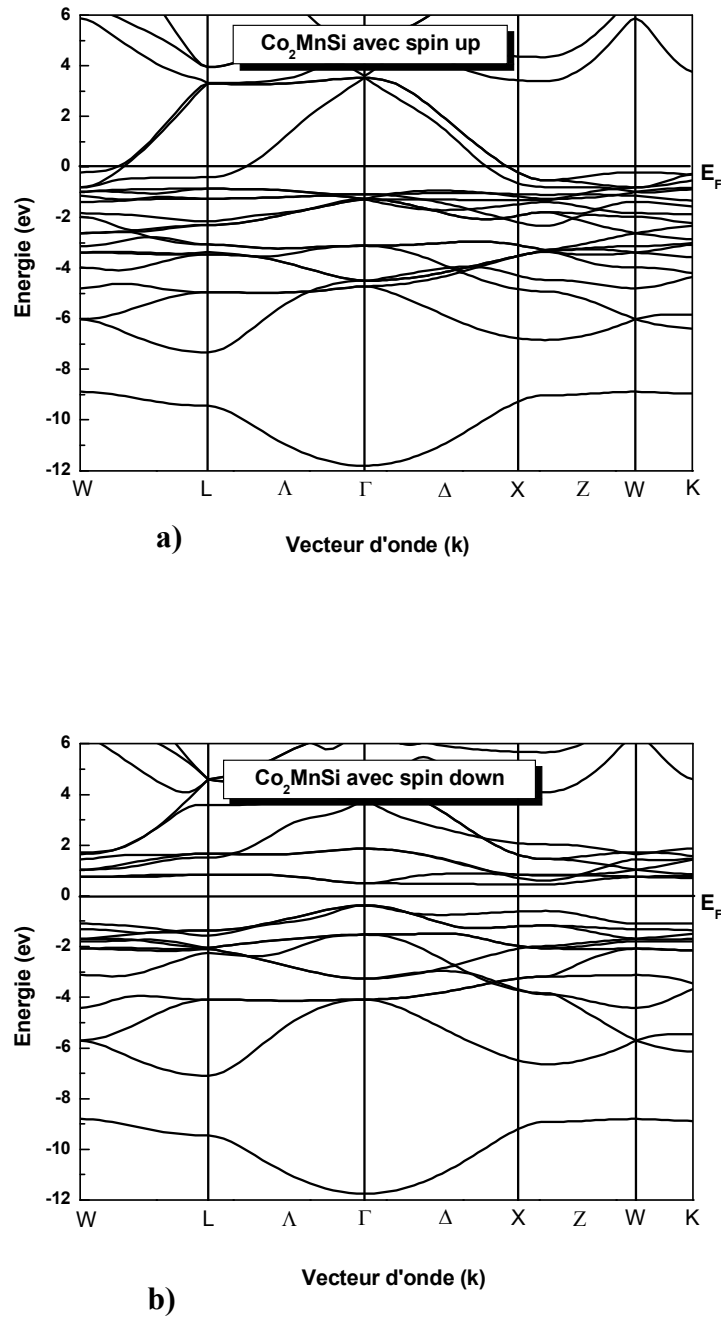


Figure IV.7: la structure de bandes du Co_2MnSi avec spin polarisé a) « up » ($\uparrow$) et b) « down » ($\downarrow$).

Les figures IV.6 et IV.7 représentent la structures de bandes de l'énergie en fonction du vecteur d'onde (k) dans l'état magnétique des alliages Co_2MnGe et Co_2MnSi . A partir de la figure IV.6. b), et figure IV.7.b), on constate l'existence d'un gap d'énergie indirect ($\Gamma - X$) pour un spin down et le niveau de Fermi se trouve dans ce gap.

Dans le cas du Co_2MnGe , il passe par le maximum de la bande de valence, par contre pour l'alliage Co_2MnSi il passe approximativement par le milieu du gap.

Maintenant, si on analysons les figures IV.6.a) et IV.7.a) on remarque que les bandes se chevauchent autour du niveau de Fermi et par conséquent l'absence du gap d'énergie pour le spin « up ». ce type de matériau qui se comportent comme des semi conducteurs pour le spin « down » et des métaux pour le spin « up » s'appellent des matériaux demi-métaux comme conclusion générale, les alliages d'Heusler Co_2MnX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$) appartiennent à cette catégorie de matériaux.

IV.4.2. L'asymétrie de spin au niveau de Fermi:

Dans les métaux de transition 3d, la densité électronique au niveau de Fermi de spin up $N(E_F) \uparrow$ n'est pas la même que celle de spin down $N(E_F) \downarrow$, ce qui induit une polarisation de spin au niveau de Fermi, responsable du moment magnétique permanent observé dans ces matériaux. Un courant d'électrons circulant dans un métal ferromagnétique de transition est donc polarisé en spin alors qu'il ne l'est pas dans un métal non ferromagnétique. Le transport électronique peut alors dépendre du spin. En supposant les renversements de spins négligeables à l'échelle des phénomènes étudiés, il est possible de traiter séparément les deux canaux de spin (spin up ($\uparrow$) et spin down ($\downarrow$)). Dans ce cas, il est alors possible de définir un courant de spin qui représente la différence entre le courant des électrons de spin ($\uparrow$) et ceux de spin ($\downarrow$).

Les valeurs du niveau de Fermi ainsi que la densité d'états $N(E_F)$ sont données dans le Tableau IV.3.

Après avoir calculé les gaps d'énergie des alliages Co_2MnGe et Co_2MnSi nous constatons que ces gaps sont des gaps indirects avec des valeurs 0.42908 et 0.04531ev pour $X = \text{Ge}$ et Si respectivement.

On note que lorsqu'on remplace le l'atome du Si par Ge, le gap d'énergie augmente.

Co ₂ MnX (X= Ge, Si)	Le niveau de Fermi (E _F) (Ry)	La densité d'états au niveau de Fermi N (E _F)		Le gap énergétique E _g (Γ – X)dn
		N (E _F) up	N (E _F) dn	
Co ₂ MnGe	0.70430	1.2948	0.00	0.42908
Co ₂ MnSi	0.73838	1.2463	0.00	0.04531

Tableau IV.3: Les valeurs de niveau de Fermi et la densité d'états au niveau de Fermi N (E_F) et le gap énergétique pour les deux matériaux Co₂MnGe et Co₂MnSi.

On remarque que N(E_F) augmente lorsqu'on remplace l'atome Si par l'atome du Ge dans l'alliage Co₂MnX (X= Ge, Si).

IV.4.3. Densité d'états (DOS):

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales des alliages Co₂MnGe et Co₂MnSi en utilisant l'approximation (GGA).

Une fois le calcul auto-cohérent fini, il est possible d'extraire différentes données concernant les propriétés physiques du matériaux étudié. Ces données peuvent se présenter sous plusieurs formes. Les densités d'états (DOS - Density Of States) sont des courbes présentant le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies sera en général fixée au niveau de Fermi. Ces courbes sont très riches en information et permettent de visualiser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome à la DOS totale. Elles permettent ainsi d'effectuer des comparaisons entre les matériaux massifs et les matériaux présentant des défauts. Les DOS sont calculées à partir des valeurs propres et s'obtiennent après intégration sur tous les vecteurs ($\vec{K}$) de la première zone de Brillouin.

$$n^\sigma(\vec{r}, E) = \sum_{\vec{K} \in 1^{re} ZB} |\psi_{\vec{K}}^\sigma(\vec{r})|^2 \delta(E - E_{\vec{K},\sigma}(\vec{r})) \quad (IV.3)$$

Les valeurs et vecteurs propres n'étant calculés que pour un nombre fini de vecteurs ($\vec{K}$) l'obtention des DOS nécessite l'utilisation d'une méthode d'interpolation (méthode des tétraèdres). La densité d'états est définie par une somme de fonctions δ de Dirac. Les courbes seront obtenues après convolution de ces pics de Dirac par une gaussienne.

L'allure de la courbe de DOS ne dépend donc pas simplement du calcul auto-cohérent. Le nombre de pics de DOS, leur hauteur et leur largeur apparente dépendent également de ces paramètres.

Les figures IV.8-IV.17 représentent la densité d'états totale et partielle des alliages Co_2MnGe et Co_2MnSi calculée par l'approximation (GGA).

Les figures IV.8 et IV.9 et IV.13, IV.14 confirment que les matériaux Co_2MnGe et Co_2MnSi se sont des demi-métaux et cela du à l'absence du gap dans la densité d'états (up) et sa présence dans celle de spin (down).

A partir des figure IV.10-IV.11 et IV.15-IV.16. On note que la grande contribution autour de niveau de Fermi revient aux atomes Co et Mn. Par contre les atomes du groupe IV (Si ou Ge) ne jouent aucun rôle au niveau de Fermi.

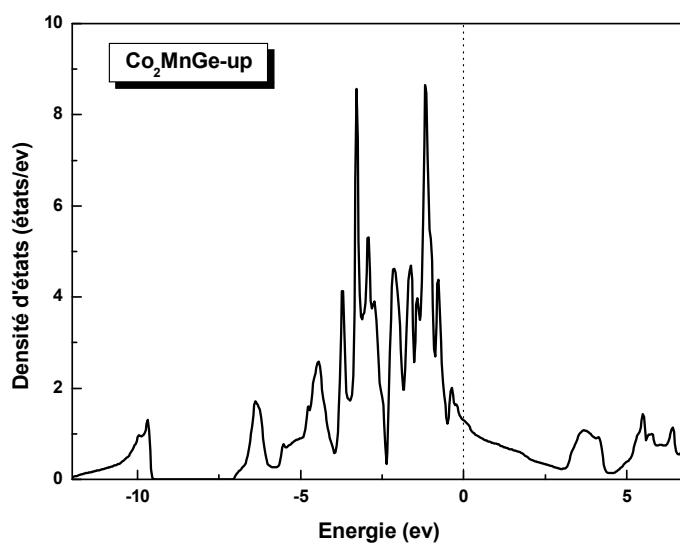


Figure IV.8: la densité d'états totale du Co₂MnGe avec spin polarisé « up ».

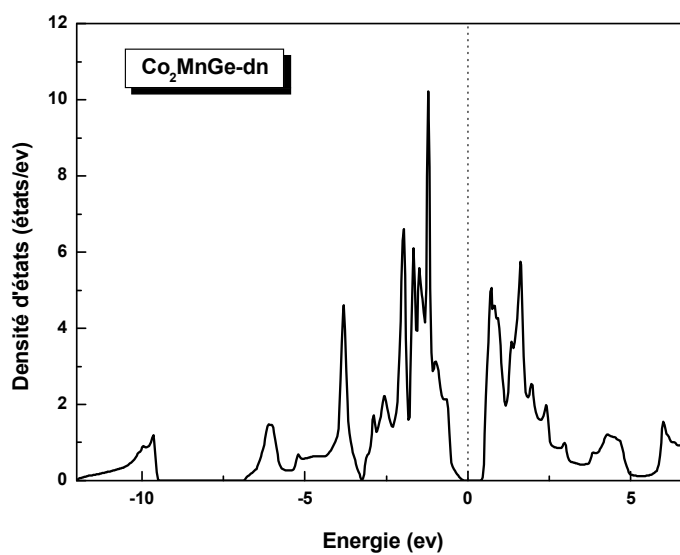


Figure IV.9: la densité d'états totale du Co₂MnGe avec spin polarisé « down ».

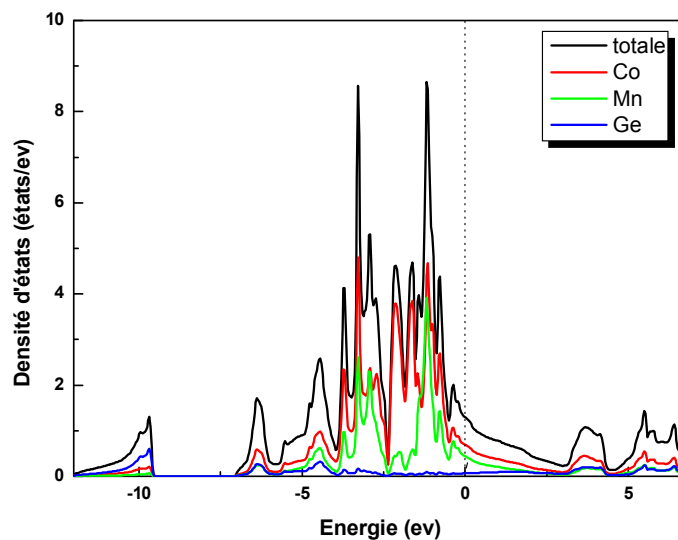


Figure IV.10: la densité d'états totale et partielle du Co_2MnGe avec spin polarisé « up ».

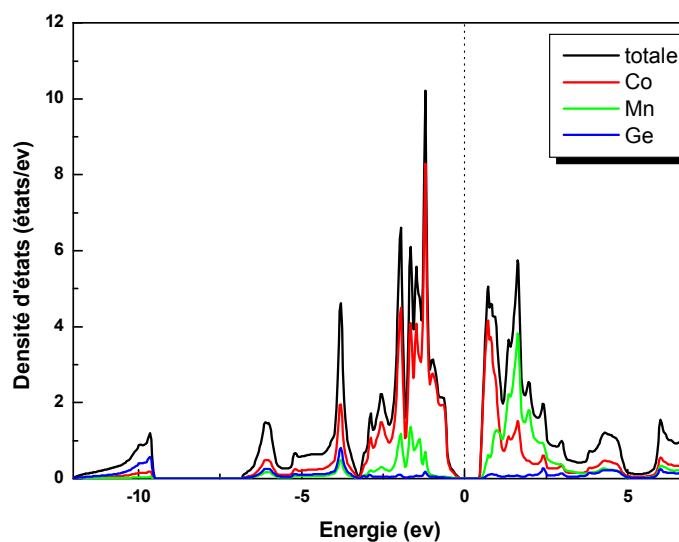


Figure IV.11: la densité d'états totale et partielle du Co_2MnGe avec spin polarisé « down ».

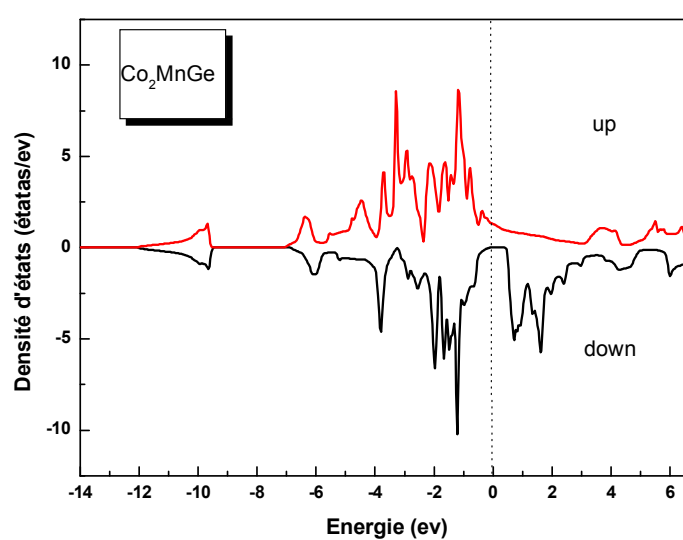


Figure IV.12: la densité d'états totale du Co_2MnGe avec spin polarisé « up » et « down »

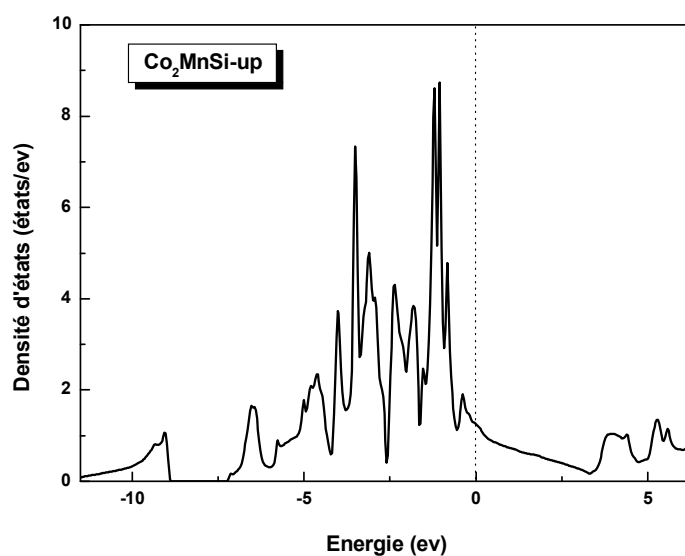


Figure IV. 13: la densité d'états totale du Co_2MnSi avec spin polarisé « up ».

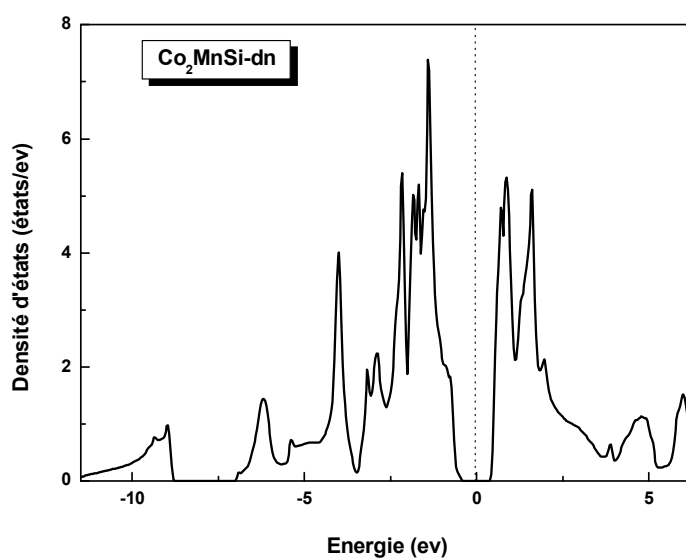


Figure IV. 14: la densité d'états totale du Co_2MnSi avec spin polarisé « down ».

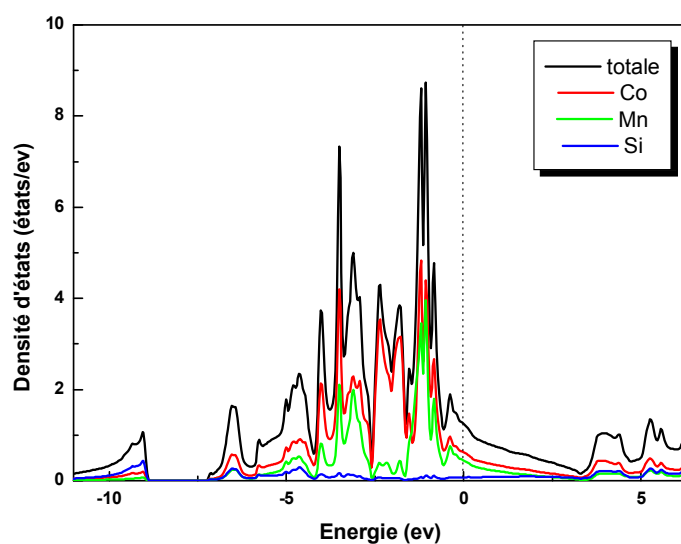


Figure IV.15: la densité d'états totale et partielle du Co_2MnSi avec spin polarisé « up ».

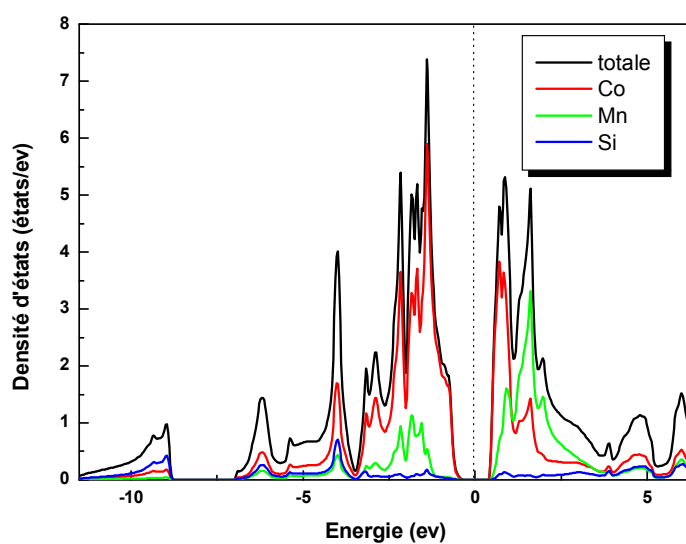


Figure IV.16 : la densité d'états totale et partielle du Co_2MnSi avec spin polarisé « down ».

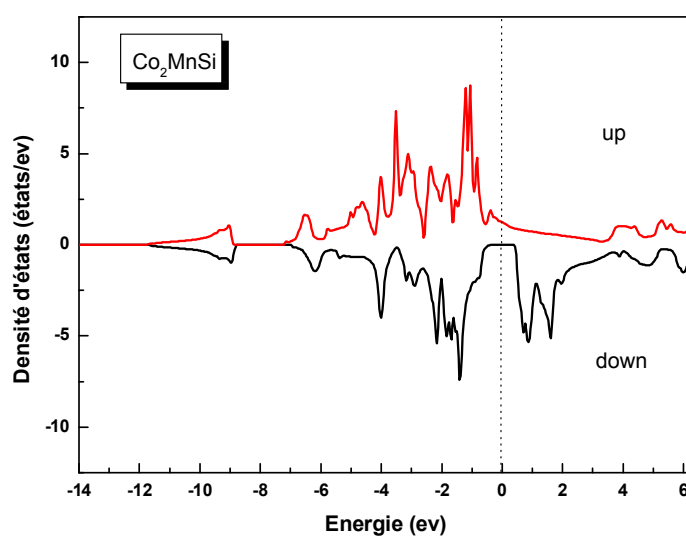


Figure IV.17: la densité d'états totale du Co_2MnSi avec spin polarisé « up » et « down ».

IV.5. Les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler demi-métalliques Co_2MnX (X= Ge, Si):

IV.5.1. Rappel de magnétisme:

Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Afin de comprendre comment certains éléments chimiques ou certains alliages peuvent posséder cette faculté si particulière, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique.

Pour certains atomes, ce moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [63]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme.

Dans l'image planétaire de l'atome, les éléments sont soumis à deux mouvements : une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital $\vec{l}$ et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin $\vec{s}$. Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux ($\vec{L}$) ou de spin ($\vec{S}$) non nuls.

Les propriétés magnétique des composés résultent des interactions agissant sur les moments ($\vec{L}$) et ($\vec{S}$) associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit : $\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S}$ ou μ_B est le magnétique de Bohr.

IV.5.2. Moment magnétique des alliages Co_2MnX (X= Ge, Si):

Nous avons calculé le moment magnétique totale ainsi que ceux des atomes Co, Mn, Si et Ge et les comparés avec les résultats disponibles théoriques [58, 62] et expérimentaux [64].

Le Tableau IV.4 montre les moments magnétiques (m_0) calculées pour Co_2MnGe et Co_2MnSi par l'approximation GGA.

Co_2MnX (X= Ge, Si)	$m_0(\mu_B /$ $f.u)$ Nos résultats	$m_0(\mu_B$ $/f.u)$ interstitielle	$m_0(\mu_B$ $/f.u)$ Co	$m_0(\mu_B$ $/f.u)$ Mn	$m_0(\mu_B$ $/f.u)$ (X=Ge, Si)	$m_0(\mu_B /$ $f.u)$ Résultats théoriques	$m_0(\mu_B /$ $f.u)$ Résultats expérimentaux
Co ₂ MnGe	5.00069	0.03137	1.04453	2.89970	-0.0194	5.00 [58]	4.941 [64]
Co ₂ MnSi	5.00520	0.00178	1.12173	2.78520	-0.0252	5.00 [62]	4.940 [64]

Tableau IV.4: Les valeurs théoriques et expérimentales de moments magnétiques (m_0)

Calculées pour Co₂MnGe et Co₂MnSi.

On note que le moment magnétique totale est égal à $5 \mu_B$ pour les alliages Co₂MnX (X= Ge, Si). On conclut que l'atome X n'a aucun effet sur le moment magnétique.

On constate toujours du Tableau IV.4 que la contribution de l'atome Mn est beaucoup plus grande que celle de Co et l'atome X au niveau de Fermi. Enfin, nos résultats sont en très bon accord avec les résultats théoriques [58, 62] et expérimentaux [64].

Conclusion générale

Pour tous nos calculs, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la Fonctionnelle de la densité en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Le premier objectif de ce travail consistait à étudier les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie totale d'équilibre, et les propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité d'états), et les propriétés magnétiques (le moment magnétique) et la stabilité de phase des composés Co_2MnGe et Co_2MnSi .

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de compressibilité et l'énergie minimale, qui sont obtenus par l'approximation (GGA) dans le cas magnétique sont en excellents accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales par rapport au cas non magnétique en dégénérescence du spin.

Les deux composés possèdent un gap d'énergie indirect au point de haute symétrie Γ pour le spin down qui correspond à des transitions indirectes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Les valeurs de gaps d'énergie calculées par l'approximation GGA sont égales 0.42908 et 0.04531 pour Co_2MnGe et Co_2MnSi respectivement. Ce gap énergétique est absent pour le spin up. Ce type de matériaux qui se comportent comme des semi conducteurs pour le spin « down » et des métaux pour le spin « up » s'appelle les demi-métaux.

Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales (DOS) et partielles de ces alliages Co_2MnGe et Co_2MnSi . Nous avons remarqué que les courbes des densités d'états obtenus par l'approximation GGA sont presque similaire pour les deux alliages et que la contribution de l'atome Mn est beaucoup plus grande que celle de Co et l'atome X au niveau de Fermi. Le moment magnétique a été trouvé égal à $5 \mu_B$ pour les alliages Co_2MnX (X= Ge, Si) et il a été conclut que l'atome X n'a aucun effet sur le moment magnétique.

Enfin nos résultats sont en très bon accord avec ceux trouves expérimentalement et théoriquement.

Références

- [1] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [2] D. M. Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] E.Engel, S.H.Vosko Phys. Rev. B47, 20 (1993).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [6] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)cr magnetic superlattices. Physical Review Letters, 61 :2472, 1988.
- [7] M.-Z. Huang, W. Y. Ching, J. Phys. Chem Solids. 46. 977 (1985).
- [8] Y. Al-Douri, H. Abid, H. Aourag, Physica.B 305,186 (2001).
- [9] Y. Al-Douri. H. Abid, H. Aourag. Materials Letters 2034 59 (2005).
- [10] I. Hernández.Calderón, "Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors", in II-VI Semiconductor Materials and their Applications, Taylor and Francis New York, 113 –170 (2002).
- [11] P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [12] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [13] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [14] N. Labgaa, Mémoire de Magister Université Ferhat Abbas-Sétif, (2004).
- [15] L.H. Thomas, Proc. Cam. phil. Soc, 26,376 (1930).
- [16] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [17] B. yamina, Mémoire de Magister . Université batna (2008).
- [18] J. C. Slater , Phys. Rev., 81, 385(1951).
- [19] K. Schwartz. Phys. Rev. B 5, 2466 (1972).
- [20] R. Gaspar , Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).
- [21] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. (2004).
- [22] J. P. Perdew, A. Zunge. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [23] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [24] K. Athmane. Thèse Magister, Université de M'sila, (2009).
- [25] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [26] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [27] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).

-
- [28] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
 - [29] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
 - [30] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
 - [31] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
 - [32] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
 - [33] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
 - [34] G.R. Evans, M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
 - [35] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
 - [36] Journées de la Matière Condensée (JMC10), Toulouse, France, 28 août - 1er septembre 2006, Grollier J. (ed.) SFP.
 - [37] Grünberg, P., R. Schreiber, et al. Phys. Rev. Lett. **57**: 2442 (1986).
 - [38] Baibich, M. N., J. M. Broto, et al. "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices." Phys. Rev. Lett. **61**: 2472 (1988).
 - [39] Binash, G., P. Grünberg, et al. Phys. Rev. B **39**: 4828 (1989).
 - [40] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. Physics today, 58 (1995).
 - [41] Moodera, J. S. and G. Mathon, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**(1-3): 248(1999).
 - [42] de Groot, R. A. and e. al. Phys. Rev. Lett. **50**: 2024 (1983).
 - [43] Ji, Y., G. J. Strijkers, et al. Phys. Rev. Lett. **86**(24): 5585 (2001).
 - [44] Hu, G. and Y. Suzuki. Phys. Rev. Lett. **89**: 276601 (2002).
 - [45] Sakuraba, Y., J. Nakata, et al. Jpn. J. Appl. Phys. **Part 2 44**: L1100 (2005).
 - [46] Soulen, R. J., J. M. Byers, et al. Science **282**: 85 (1998).
 - [47] Bowen, M., M. Bibes, et al. Applied Physics Letters **82**(2): 233-235 (2003).
 - [48] Braden, J. G., J. S. Parker, et al. " Phys. Rev. Lett. **91**: 056602 (2003).
 - [49] Bibes, M., K. Bouzehouane, et al. Applied Physics Letters **83**(13): 2629 (2003).
 - [50] Choy, T. S., J. Chien, et al. J. Appl. Phys. **86**: 562 (1999).
 - [51] O. Boffoué. Revue physique appliquée **15**, 741(2008).
 - [52] Jullière, M. Physics Letters **54A**: 225 (1975).
 - [53] La spintronique : Dossier réalisé dans le cadre des projets documentaires par Marion AMAT, Nathalie AUREL, Vincent BAUDOUÏ et Thomas BELUCH, du groupe K, en 1^{ère} année à l'INSA de Toulouse en 2003-2004.
 - [54] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K,
 - [55] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, M. Rajagopalan .J , phys. Chem. So 64 ,15-26 (2003).
 - [56] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).

- [57] Wenxu Zhang, these de doctorat, Dresden (2007).
- [58] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 66 (2002) 094421.
- [59] P.J. Webster, J. Phys. Chem. Solids 32, 1221 (1971).
- [60] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Y. Chen, C. L. Chien, M. Zhang, J.Chen, Z. Liu, G. Wu, and X. X. Zhang, Phys. Rev. B **68**,104430 (2003).
- [61] L. J. Singh, Z. H. Barber, Y. Miyoshi, Y. Bugoslavsky, W. R.Branford, and L. F. Cohen, Appl. Phys. Lett. **84**, 2367 (2004).
- [62] G. Gökoğlu, O. Gülseren, Eur. Phys. J. B 76, 321 (2010).
- [63] Tomonaga, S.I. university of Chicago press, 1997. ISBN 0-226-80794-0 (1997).
- [64] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Part 2.,edited by H. R. J. Wijn, Landolt-Boörnstein, New Series, Group III, Vol. 19/c (Springer, Berlin),75 (1988).

ملخص

لأجل دراسة العزم المغناطيسي و كثافة الحالات و نصف تمعدن (half-métallicity) سبائك هوسلر (Heusler) ذات الصيغة الكيميائية Co_2MnX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$) في الطور L_{21} . استعملنا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا في إطار نظرية دالية الكثافة. و عالجا كمون (تبادل-ارتباط) بواسطة تقريب التدرج المعمم (GGA). وقد توصلنا إلى أن ثابت الشبكة و معامل الانضغاطة جد متوافق مع النتائج النظرية و التجريبية المتوفرة.

السبائك Co_2MnSi و Co_2MnGe وجدت نصف معدنية و العزم المغناطيسي المحسوب وجدناه يساوي $5 \mu_B$.

الكلمات المفتاحية: حساب ab-initio, DFT, LAPW, الخواص المغناطيسية, spintronic, demi-métallicité.

Abstract

The calculations were performed using the linearized augmented plane waves method (FP-First principles self-consistent linearized augmented plane waves calculations based on density functional theory were performed in order to study magnetic moments, density of states and half-metallicity of L_{21} type full-Heusler alloys with formula Co_2MnX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$) the exchange-correlation potential was treated using GGA the obtained lattice constants and bulk modulus were in good agreement with other theoretical and experimental results. The alloys Co_2MnX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$) have been found to be half-metals the calculated magnetic moments was found to be $5 \mu_B$.

Key words: ab-initio Calculation, DFT, LAPW, magnetic properties, half metals, spintronic.

Résumé

Pour étudier le moment magnétique, la densité d'états, et la demi-métallicité des alliages d'Heusler de formule chimique Co_2MnX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$) dans la phase L_{21} , nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linearisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé GGA. Les paramètres du réseau et les modules de rigidité sont en très bon accord avec les résultats théorique et expérimentales. Les alliages Co_2MnX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$) ont été trouvés des demi-métaux. Le moment magnétique calculé a été trouvé égal à $5 \mu_B$.

Mots Clés : Calcul ab-initio, DFT, LAPW, les propriétés magnétiques, demi-métallicité, spintronique.