

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Physique.

Filière : Physique.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.

Option : **Physique des matériaux.**

Présenté par :

M^{elle} HADDOU Asmae

THEME :

**Prédictions théorique des propriétés électroniques et
magnétiques du Pd₂PrF et étude de l'effet de GGA+U
sur ces propriétés.**

Soutenu le : /07/2021

Devant le jury composé de :

ABBES Charef	MCA	Université de Mostaganem	Président
BENDAHMA Fatima	MCA	Université de Mostaganem	Examinatrice
BENATMANE Saadiya	MCA	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire 2020-2021

Résumé : Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé full-Heusler : Pd₂PrF vont être calculé par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code de Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA(06)) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC).

Mots Clés : Demi-metal, propriétés magnétiques, GGA-PBE, DFT, ferromagnétique.

Abstract: A large number of researches who is interested on the class of half-metallic ferromagnets HMF like transition metal oxides, Heusler alloys and manganites. The existence of HMF is marked from its band structure. In full-Heusler compounds X₂YZ, where X and Y represent two different transition metals (or a transition (T) metal with a rare earth (RE) metal), and Z represents a *p* element of the 3rd, 4th, or 5th main group.

In this Paper We have performed ab-initio calculations with spin polarization using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on the density-functional theory (DFT), the exchange-correlation potential was treated with the generalized gradient approximation (PBE-GGA), whereas for the treatment of strong on-site *4f* electron–electron interactions on Pr the PBE-GGA+U approximation (where U is the Hubbard Coulomb energy term) are applied for the calculation of the structural, elastic, electronic and magnetic properties of Pd₂PrF.

Keys Words: Half-metallicity, magnetic properties, GGA-PBE, DFT, ferromagnet.

Dédicaces

*Grâce à l'aide de Dieu le tout puissant, Qui m'a donné de l'espoir et de
m'avoir permis d'en arriver là.
Je dédie ce modeste travail à ceux qui se sont toujours sacrifiés pour me voir
réussir
A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source
De joie et de bonheur, à papa **Haddou Menouar**

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon
Cœur, ma vie et mon bonheur à maman **Yahla Zahira**.

A ma grand-mère **Nania** que dieu la garde pour nous.

Aux personnes les plus chères dans le monde «ma sœur **Hajer Aya** et mes
frères **Oussama** et **Mohamed El Miloud** » avec qui je sens le gout de
bonheur.

A mon oncle **Houari**, ma tante **Fatima** et ma Grande tante **Fatma** Avec tout
mon amour pour leur soutien et leurs encouragements. J'espère rester à la
hauteur de leurs espoirs.

A mes chères tantes **Kheira** et **Zoulikha** que Dieu les protège et leur accorde
la santé et une longue vie.
A mes sœurs et mes chères cousines qui m'ont toujours ouvert les portes de
l'espoir : **Fouzia**, **Fatima Zohra**, **Iméne**, **Malika** et **Ines**
A mes cousins : **Amin**, **Ilyes** et **Mohamed Ihab**
Et à mes copines: **Safa**, **Meriem**, **Angham**, **Achwak** , **Achwek**, **Fatima**, **Asma**
Et enfin à toutes personnes que je connais et dont le nom ne figure
malheureusement pas sur ces pages. Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon
estime et de ma gratitude.*

Remerciements

En préambule, je veux adresser tous mes remerciements aux personnes avec lesquelles j'ai pu échanger et qui m'ont aidé à la rédaction de ce mémoire.

*En premier, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à **M^{me} BENATMANE Saadiya**, mon encadreur pour le suivi de ce projet de fin d'études, pour son aide précieuse et pour le temps qu'elle m'a consacré.*

*Mes vifs et sincères remerciements à Monsieur **ABBES Charef** Qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.*

*Je remercie aussi **M^{me} BENDAHMA Fatima** pour avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examineur.*

Je remercie avec chaleur l'ensemble des enseignants du département de physique et de la faculté des sciences exactes.

Liste des figures

Figure I.1	Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi [3].	6
Figure I.2	Configurations magnétiques	6
Figure I.3	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1]	9
Figure I.4	Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [7].	9
Figure I.5	Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et Semi-Heusler.	11
Figure I.6	Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.	12
Figure I.7	Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.	13
Figure I.8	Densité d'états de paramagnétique, matériaux semi-métalliques ferromagnétiques et ferromagnétiques [22].	13
Figure II.1	Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.	25
Figure II.2	Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle».	27
Figure II.3	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	31
Figure II.4	Organigramme des différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes	33
Figure III.1	Différents types de structure pour le composé Pd_2PrF	39
Figure III.2	Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE.	40
Figure III.3	Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du Pd_2PrF (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	46
Figure III.4	Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du Pd_2PrF La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	48

Liste des tableaux

Tableau III.1	Valeurs des RMT en u.a pour les différents atomes Pd, Pr et F	38
Tableau III.2	Etat de valence pour chaque atome du composé Pd ₂ PrF	38
Tableau III.3	Valeurs des calculs ferromagnétique, non ferromagnétique et anti ferromagnétique en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée (B'), et la différence d'énergie entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (meV), énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry)	41
Tableau III.4	les constantes et les paramètres élastique	45
Tableau III.5	Valeurs du gap E_g (eV) en utilisant l'approximation GGA-PBE et GGA-PBE+U	47
Tableau III.6	Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_B /molécule), par atome μ_{Pd} , μ_{Pr} , μ_F (μ_B)	49

Liste des abréviations

E_f	Niveau de Fermi (Fermi level)	18
P	Polarisation	19
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)	29
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)	33
LDA	Approximation de densité Locale (Local Density Approximation)	33
FP-LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total	36
SCF	Self Consistent Field	42
NM	Non-magnétique (Non-magnetic)	55
FM	Ferromagnétique (Ferromagnetic)	55
AFM	Antiféromagnétique (Antiferromagnetic)	55
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)	56
A	Paramètre de maille (Lattice parameter)	56
E_c	Energie de cohésion (The cohesive energy)	57
E_f	Energie de formation (The formation energy)	58
DOS	Densité d'états (Density of States)	63

Table des matières

Introduction Générale	1
REFERENCES.....	3
Chapitre I. Le magnétisme et les alliages d'Heusler	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 Rappel sur les différents types de magnétisme.....	4
I.2.1 le diamagnétisme.....	5
I.2.2 Le paramagnétisme.....	5
I.2.3 Le ferromagnétisme.....	5
I.2.4 Le ferrimagnétisme.....	6
I.2.5 L'antiferromagnétisme.....	6
I.3 Définition d'un alliage.....	7
I.4 Classification des alliages semi-conducteurs.....	7
I.4.a Alliage binaire.....	7
I.4 .b Alliage ternaire	8
I.4 .b.1 Un alliage ternaire anionique.....	8
I.4.b.2 Un alliage ternaire cationique	8
I.4 .c Alliage quaternaire.....	8
I.4 .c.1 Des solutions quadratiques	8
I.4 .c.2 Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes.....	8
I.4 .c.2.1 Des solutions purement anioniques	8
I.4 .c.2.2 Des solutions purement cationiques.....	8
I.5 Généralité sur les alliages Heusler.....	8
I.5.1 Alliage semi Heusler XYZ (Half-Heusler)	10
I.5.2 Alliages Heusler complets X_2YZ (Full-Heusler)	11
I.5.3 Composés Heusler Quaternaires.....	12
I.6 Demi-métallicité des alliages Heusler.....	13
I.7 Les applications.....	14
I.7.1 magnéto-résistance Géante (GMR)	14
I.7.2 Magnéto-résistance Tunnel (TMR)	14
I.8 Conclusion.....	15
REFERENCES.....	16
Chapitre II. Formalise et méthodes de calculs	18

II.1	Introduction.....	18
II.2	Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger.....	18
II.2.1	L'approximation de Born Oppenheimer.....	18
II.2.2	Approximation de Hartree.....	19
II.2.3	Approximation de Hartree-Fock.....	19
II.3	Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	19
II.3.1	Principe.....	19
II.3.2	La densité électronique.....	19
II.3.3	Premier théorème de Hohenberg et kohn.....	20
II.3.4	Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	20
II.3.5	Les équations de Kohn et Sham.....	21
II.3.6	Energie totale de Kohn et Sham.....	22
II.3.7	La résolution des équations de Kohn et Sham à une particule.....	22
II.3.8	La résolution de l'équation de Poisson.....	23
II.3.9	L'approximation de densité Locale (LDA)	23
II.3.10	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	23
II.4	Les systèmes à spin polarisés.....	23
II.5	La procédure de calcul dans la DFT	24
II.6	Succès et limites de la DFT	25
II.7	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	26
II.8	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	26
II.9	Les bases de (FP-LAPW)	28
II.10	Les rôles des énergies de linéarisation E_l	29
II.11	Construction des fonctions radiales	30
II.12	Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	30
II.13	Les fenêtres d'énergies multiples.....	30
II.14	Développement en orbital local.....	31
II.15	Le code Wien2k.....	31
II.16	Conclusion.....	34
	REFERENCES.....	35
	Chapitre III. Résultats et discussions.....	37

III.1 Introduction.....	37
III.2 Détails de calculs	37
III.3 Propriétés structurales	38
III.4 Propriétés élastiques	42
III.5 Propriétés électroniques	45
III.5.a Structure de bande	45
III.5.b Densité d'états.....	47
III.6 Propriétés magnétiques.....	49
III.7 Conclusion	50
REFERENCES.....	51
CONCLUSION GENERALE.....	53

Introduction Générale

La science des matériaux est une science qui s'est reconnue comme une science nécessaire dans le but de déterminer les principales propriétés qui caractérisent les matériaux de l'échelle atomique vers l'échelle microscopique. La progression de l'outil d'informatique et les procédures de calcul numériques permettent mieux comprendre la physique d'un matériau qui nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phase et ses diverses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelle et mécanique.

L'histoire de l'une des classes des matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétique [1].

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin, ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Les composés Heusler demi métallique à base de Co_2 ont un grand intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [1].

Les composés Heusler ont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique est plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé Heusler ternaire a une formule générale X_2YZ , dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois,

est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité [2].

L'objectif de notre travail est une prédiction théorique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de l'alliage Pd_2PrF de la formule générale X_2YZ où X un métal de transition, Y un élément de terre rare et Z un élément du groupe VII (Halogènes), et l'étude de l'effet de GGA+U (l'approximation du gradient généralisé) sur ses propriétés, GGA+U qui prend compte la corrélation forte entre les électrons des couches 3d des métaux de transition par l'ajout d'une correction de type Hubbard U.

Ce manuscrit est divisé en trois parties essentielles, dans le premier chapitre nous présentons quelques rappels sur le magnétisme en décrivant les différents comportements des matériaux en présence du champ magnétique, puis nous nous intéressons aux alliages d'Heusler

Le deuxième chapitre se focalise sur les outils mathématiques de calculs utilisées, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les approximations du gradient généralisé (GGA-PBE).

Dans le dernier chapitre nous présentons les résultats des calculs effectués sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé Pd_2PrF .

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

REFERENCES

[1] H.Zenasni, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2013).

[2] N. Belkhouane, Mémoire de Master Physique Théorique, « Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'alliage semi-Heusler, Tlemcen, (2018).

Chapitre I

Le magnétisme et les alliages d'Heusler

I.1 Introduction

L'alliage Heusler est connu pour être l'un des meilleurs ferromagnétiques demi-métalliques en raison de sa haute température de curie. Afin de mettre en œuvre les alliages Heusler en « spintronique », la demi-métallicité doit être maintenue sous sa forme de film mince. Cela nécessite de surmonter les défis majeurs tels que la formation de la phase entièrement ordonnée et le désordre atomique sur les surfaces [1].

Dans ce chapitre on va donner quelques notions de base concernant le magnétisme et on va décrire les différents comportements des matériaux en présence d'un champ magnétique extérieur, puis on va définir les alliages d'Heusler, leurs types et leurs propriétés, et on finit cette partie par les applications de ces matériaux en domaine de la spintronique.

I.2 Rappel sur les différents types de magnétisme

Le magnétisme trouve essentiellement son origine dans les propriétés des électrons telles qu'elles sont expliquées par la physique quantique. Leur état quantique de spin avait deux parties responsables : la première partie c'est le magnétisme de spin et une deuxième partie est imputable au mouvement orbital des électrons autour du noyau de l'atome (magnétisme orbital) et également au magnétisme du noyau lui-même (magnétisme, nucléaire) on trouve ça dans les techniques d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire. Le magnétisme est donc produit par des charges électriques en mouvement. La force agissant sur ces charges ce que nous appelle la force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique.

La manifestation de différents types de magnétisme peut être associée à cinq grandes familles: Diamagnétisme, Paramagnétisme, Ferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme. Les matériaux dans deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

Les matériaux dans les trois derniers groupes montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique.

I.2.1 le diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

I.2.2 Le paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

I.2.3 Le ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques présentent une magnétisation spontanée importante même en absence de champ magnétique excitateur car les moments magnétiques s'alignent parallèlement de la même façon au sein des domaines magnétiques (voir Figure I.1). Dans ces substances la permittivité magnétique est élevée $\mu \gg 1$ et l'induction à l'intérieur dans ce type des matériaux est beaucoup plus élevée que le champ appliqué comme certains métaux : Fer, Nickel, Cobalt, Gadolinium...etc. Si la température augmente les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux

paramagnétiques au-dessus d'une certaine température qui s'appelle la température de Curie qui atteint 747(K) pour le Co_2CrSi [2].

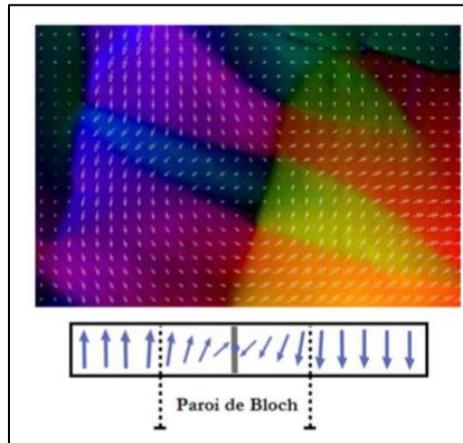


Figure I.1 : Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi [3].

I.2.4 Le ferrimagnétisme

Les matériaux Ferrimagnétiques également se décomposent en deux sous-réseaux comme les Antiferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitudes différents, au-delà l'aimantation magnétique résultante est non nulle. Ils possèdent une magnétisation spontanée même en absence de champ appliqué. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4) et $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [4] sont des exemples de matériaux Ferrimagnétiques.

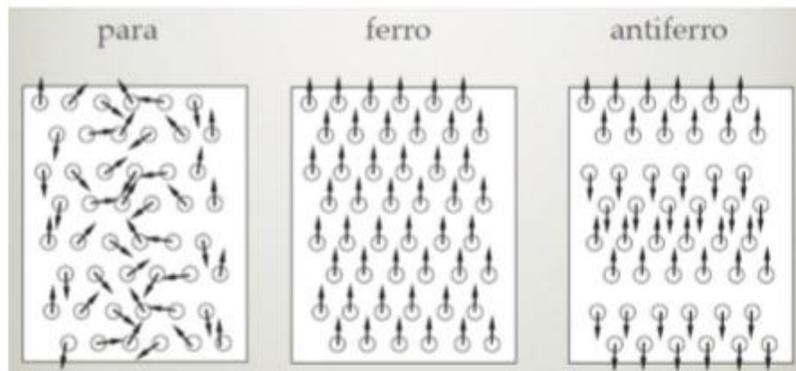


Figure I.2: Configurations magnétiques

I.2.5 L'antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont égaux mais de sens opposé, au-delà l'aimantation magnétique résultante est nulle. Dans une même structure cristalline on peut avoir plusieurs configurations Antiferromagnétiques comme le cas de la structure cubique qui possède trois types de configuration Antiferromagnétiques par maille élémentaire. Ces substances perdent leurs propriétés antiferromagnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une température critique qui s'appelle la température de Néel [5] qui atteint 350 (K) pour le Pt_2MnGa [6]. Les alliages ErAs, Ru_2CrGe et l'oxyde NiO sont aussi des exemples des matériaux antiferromagnétiques.

I.3 Définition d'un alliage

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, plus particulièrement la céramique et les polymères.

Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline, et la purification des semi-conducteurs a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires ternaires et quaternaires. Un alliage semi-conducteur est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physique afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectronique.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologues à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs.

I.4 Classification des alliages semi-conducteurs

En combinant deux semi-conducteurs A et B à l'aide des techniques de croissance, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins.

Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage en :

I.4.a Alliage binaire

Il est de la forme $A^N B^{8-N}$

I.4 .b Alliage ternaire

Si deux éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

I.4 .b.1 Un alliage ternaire anionique

Il est de la forme $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$

I.4.b.2 Un alliage ternaire cationique

Il est de la forme $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x

I.4 .c Alliage quaternaire

On a également dans la gamme des alliages semi-conducteurs les matériaux quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type est caractérisé par deux coefficients stœchiométriques x et y . Ces alliages peuvent être soit.

I.4 .c.1 Des solutions quadratiques

Ont la forme suivante $A_{1-x}^N B_x^N C y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$

I.4 .c.2 Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes**I.4 .c.2.1 Des solutions purement anioniques**

Ont la forme suivante $A^N B_{8-x}^N C y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$

I.4 .c.2.2 Des solutions purement cationiques

Ont la forme suivante $A_x^N B y^N C_{1-x-y}^N D^{8-N}$

Le critère qui concerne l'accord de paramètres dans tout type d'alliages semi-conducteur est un outil purement technologique conditionnant la réalisation du matériau, cependant le nouveau composé doit alors avoir des caractéristiques intermédiaires entre les composés de bases (les constituants).

I.5 Généralité sur les alliages Heusler

Dans la littérature, Il existe différents types d'alliages Heusler tels que la figure I.3. Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [8].

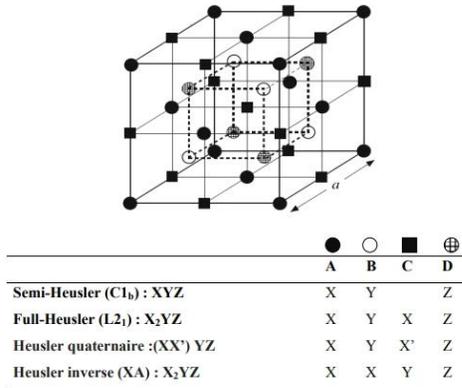


Figure I.3 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [1]

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [9]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [10].

X₂YZ Heusler compounds

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

Figure I.4 : Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [7].

I.5.1 Alliage semi Heusler XYZ (Half-Heusler)

La famille des alliages semi-Heusler a été largement étudiée ces dernières années et sont connus pour la richesse de leurs propriétés physiques, qui comprennent : le ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés de la mémoire de forme, les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques. Les alliages demi-Heusler XYZ sont intermétalliques ternaires impliquant deux TM différents X et Y, et Z est un élément à sp valence et cristallisé dans la structure cubique du type MgAgAs cubique ou du type C1b (groupe de l'espace $F4 / 3m (216)$). Cette structure se compose de trois sous-réseaux fcc interpénétrant et remplis. La troisième structure fcc est décalée d'un quart de la cellule unitaire de la diagonale du corps de la structure du sel de roche (NaCl) [11]. En principe, les alliages demi-Heusler forment une variante farcie et farcie de semi-conducteurs classiques à coquilles fermées d'électrons qui cristallisent dans un réseau de Zinc blende (type ZnS) tel que GaAs. Les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les espaces vacants octaédriques dans le réseau de type ZnS. Ce fait conduit automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type rocheux caractérisé par une interaction de liaison ionique [12]. La relation entre ces différents réseaux cristallins est affichée dans la (figure I.3)

La relation entre ces trois structures peut être comprise de la manière suivante : dans la structure stable conventionnelle, les atomes Y et Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), formant le rock- arrangement de structure de sel. L'atome X est situé dans la poche coordonnée octaédrique, à l'une des positions centrales du cube 4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) laissant l'autre position 4d ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) vide. Lorsque les positions atomiques Z sont vides, la structure est analogue à la structure zinc-blende, ce qui est courant pour un grand nombre de semi-conducteurs [13].

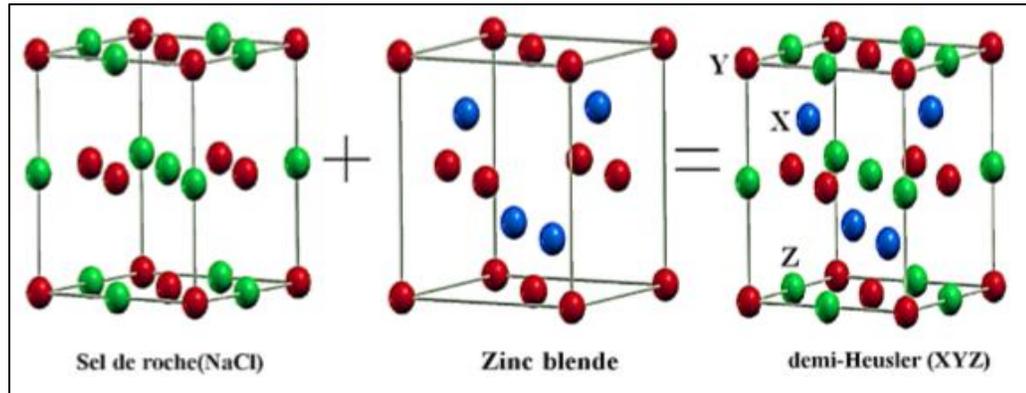


Figure I.5: Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et Semi-Heusler.

I.5.2 Alliages Heusler complets X_2YZ (Full-Heusler)

Les alliages Heusler complets sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stœchiométrique X_2YZ , où X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de groupe III, IV ou V. Cu_2MnSn a été le premier alliage Heusler découvert par Heusler [14]. Par la suite, un grand nombre d'alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques.

Les alliages Heusler complets X_2YZ sont généralement cristallisés en deux structures cubiques :

- Structure cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) avec groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N 225), [15]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ($Z(X) > Z(Y)$), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements $(0,0,0)$ et $(1/2,1/2,1/2)$, tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z (Figure I.6(a)).
- La structure cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2CuTi) avec le groupe spatial $F\bar{4}3m$ (N 216) [16]. Si $Z(Y) > Z(X)$ Les atomes X sont placés sur les positions 4a $(0,0,0)$ et 3d $(3/4, 3/4, 3/4)$ alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2,1/2,1/2)$ et 4c $(1/4,1/4,1/4)$, respectivement. (Figure I.6(b))

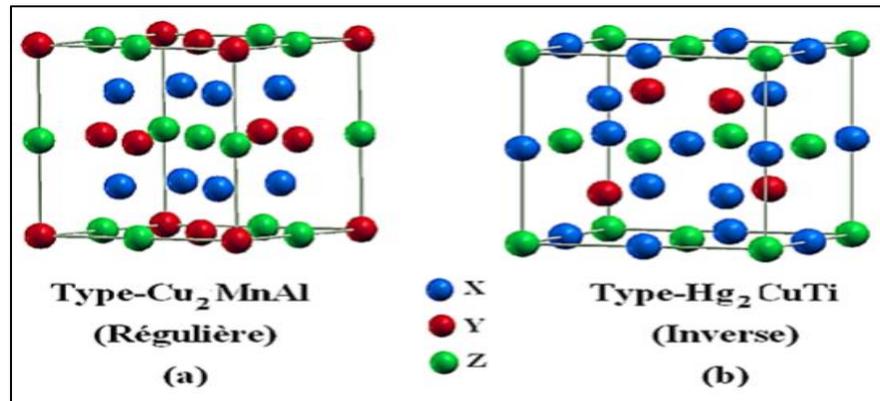


Figure I.6: Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.

I.5.3 Composés Heusler Quaternaires

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [17]. Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (composés Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X' , un composé quaternaire avec la composition $XX'YZ$ peut désigner pour Heusler quaternaire, où X, X' et Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments de groupe principal. $XX'YZ$ cristallise dans un $LiMgPdSn$ (Figure I.7).

Pour les composés de Heusler quaternaires de type $LiMgPbSb$, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [18]. La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [19].

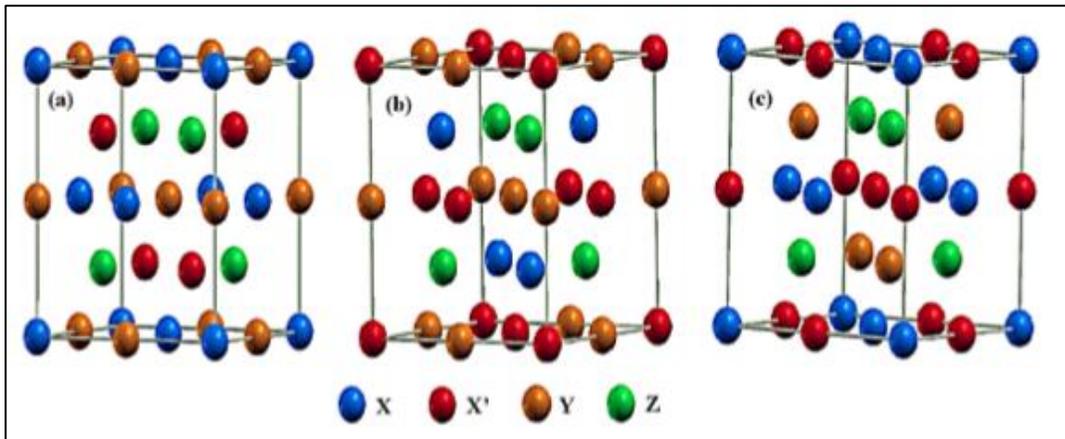


Figure I.7 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.

I.6 Demi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al, en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi Heusler : NiMnSb [20]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N\downarrow(E_F)$). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [21] :

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

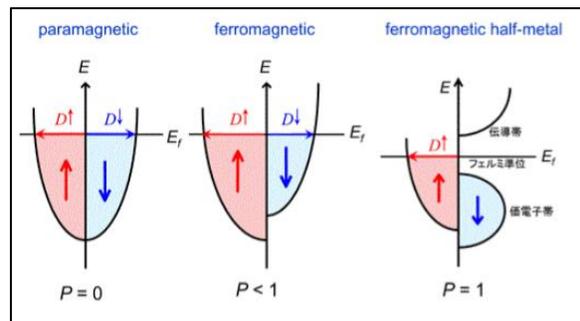


Figure I.8: Densité d'états de paramagnétique, matériaux semi-métalliques ferromagnétiques et ferromagnétiques [22].

Les matériaux semi-métalliques ($P=1$) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

Depuis l'étude de Groot [20] un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler CrO_2 [23] ou le graphène [24] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de ports effets magnéto résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

I.7 Les applications

Ces dernières années, la Spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information.

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarise en spin.

I.7.1 magnétorésistance Géante (GMR)

La GMR elle est observée dans un empilement de type Ferro Métal Ferro. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, est une configuration où les aimantations sont antiparallèles, la GMR est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques communément appelées multicouches [25-28].

I.7.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR)

La TMR peut être observé dans les systèmes Ferro Isolant Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la

différence d'états disponibles pour les spins up et les spins down, de part et d'autre et d'autre de la barrière [29].

I.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel le thème s'inscrit. Les alliages de Heusler présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles, comme une forte aimantation, une température de Curie élevée et un faible amortissement magnétique. On note que malgré des nombreux travaux sur ces alliages de Heusler, beaucoup de mécanismes restent mal compris, comme montre par les écarts entre prédictions théoriques et résultats expérimentaux. Cela justifie le fait que, après 115ans de sa découverte, le nombre de travaux sur ces alliages ne cessent de développé.

Dans le chapitre qui suit, nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité qui s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

RÉFÉRENCES

- [1] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [2] X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl, arXiv preprint cond-mat/0611466, (2006).
- [3] G. Ortiz Hernandez, Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [4] S. Blum, P.C. LI, Journal of the American Ceramic Society, 44 (1961) 611-617.
- [5] L. Neel, Magnétisme et champ moléculaire local, in : Conference Nobel, 1970, pp. 57.
- [6] S. Singh, S. D'Souza, J. Nayak, E. Suard, L. Chapon, A. Senyshyn, V. Petricek, Y. Skourski, M. Nicklas, C. Felser, Nature Communications, 7 (2016).
- [7] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, Heusler alloy/semiconductor hybrid structures, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., vol. 10, no. 2, pp. 93–107, Apr. 2006.
- [8] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976)1540.
- [9] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [10] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [11] T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39 (2011) 1-50
- [12] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser ; Semicond. Sci. Technol. 27 (2012)063001
- [13] B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, J. Phys : Condens. Matter 17 (2005)5037-5048
- [14] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [15] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50(1983)2024.
- [16] M. Pusej and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41(1969)79.
- [17] Peng-Li Yan, Jian-Min Zhang, Bo Zhou, Ke-Wei Xu, J. Phys. D : Appl. Phys. 49 (2016) 255002.
- [18] J. Ma, L. Feng, R. Guo, Y. Liao, R. Khenata, G. Liu and L. Wang, Materials 2017, 10(12), 1367
- [19] Y.C. Gao, X. Gao, AIP Advances 5, (2015)057157.
- [20] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets," Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [21] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "Magnétorésistance géante et électronique de spin." Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10-

Nov 2002.

- [22] M. Miao and W. R. Lambrecht, "Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures," *Physical Review B*, vol. 71, p. 064407, 2005.
- [23] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism : Example of CrO₂ (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, (2002).
- [24] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphenenanoribbons," *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [25] M. Julliere. *Physics Letters A*, 54 :225 –226, 1975.
- [26] M. Johnson and R. H. Silsbee. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :1790–1793, Oct1985.
- [27] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2472–2475, Nov 1988.
- [28] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev. B*, 39 :4828–4830, Mar 1989.
- [29] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, *Phys Rev B* 81 (2010) 140402.

Chapitre II

Formalise et méthodes de calculs

II.1 Introduction

Les propriétés des semi-conducteurs sont gouvernées par le moment des électrons qui baignent dans un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Le système obéit à l'équation de Schrödinger :

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

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit [1]:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad (\text{II.2})$$

Où:

\hat{T}_{noy} : est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_{\text{él}}$: est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{\text{noy-él}}$: est l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons.

$\hat{V}_{\text{él-él}}$: est l'énergie d'interaction des électrons.

$\hat{V}_{\text{noy-noy}}$: est l'énergie d'interaction des noyaux.

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\mathbf{F}_j}^2}{m_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{F}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\mathbf{F}_i - \mathbf{F}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 z_i z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Où :

\mathbf{R}_i, M_i : La position et la masse du noyau ;

\mathbf{F}_j, m_j : La position et la masse de l'électron.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, trois approximations sont utilisées pour résoudre cette équation.

II.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer

Dans ce cas $T_{\text{noy-noy}} = 0$, $V_{\text{noy-noy}}$ est constante [2], l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$\hat{H}^{\text{él}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él}} \quad (\text{II.4})$$

Soit

$$\hat{H}^{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j) i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux, mais elle ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

II.2.2 Approximation de Hartree

En considérant que les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres [3]. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\psi(r_i) = \psi_1(r_1) \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II.6})$$

II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

Fock a montré qu'en exprimant la relation de Hartree (II.6) à l'aide d'un déterminant de Slater (II.7) on tient compte plus finement des interactions [4].

$$\psi(r_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(r_{N_e}) & \psi_2(r_{N_e}) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (\text{II.7})$$

L'approximation de Hartree-Fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ) définie dans l'espace physique R^3 . Par la méthode DFT on peut résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que de l'observable ρ , au lieu de l'espace de configuration à $3N$ variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

II.3 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

II.3.1 Principe

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique ρ de l'état fondamental :

$$E = E_{\min}(\rho) \quad (\text{II.8})$$

II.3.2 La densité électronique

Un électron ne peut être localiser en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître la disposition spatiale des électrons.

II.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn

Le théorème de Hohenberg et Khon [5] montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque consiste à donner une justification théorique à l'idée à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $v_{ext}(r)$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$ qui fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Dans ce cas on peut déterminer l'hamiltonien si les énergies cinétiques et d'interactions entre particules sont spécifiées :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad (\text{II.9})$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, $E = E[\rho(r)]$, que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, v_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{noy-el}[\rho(r)] \\ &= F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Et

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{el-el}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{el-el}[\rho]$, l'énergie potentielle due a l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de V_{el-el} la partie classique, énergie de Hartree ($V_{el-el}^{cal}[\rho]$).

$$V_{el-el}^{cal}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.12})$$

II.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

La densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Mais, comment pouvons-nous être sur qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}]$. D'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | \hat{H} | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \psi_{fond} | \hat{H} | \psi_{fond} \rangle \quad (\text{II.13})$$

Remarques

L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnel se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

II.3.5 Les équations de Kohn et Sham

Le choix de Kohn et Sham [6] référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger monoélectroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham, La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\rho(r) \rightarrow v^{eff}[\rho(r)] = v^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.14})$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les φ_i .

$$v_{eff}(r) \rightarrow \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.16})$$

II.3.6 Energie totale de Kohn et Sham

La fonctionnelle de l'énergie totale donnée par Kohn et Sham et donnée par

$$E(\psi_i) = 2 \sum \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3 r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3 r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho_{r_1} \rho_{r_2}}{|r_1 - r_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[R_i] \quad (\text{II.17})$$

Où :

E : représente l'énergie de Kohn et Sham.

i : Fonction d'onde associée aux états électroniques.

E_{ion} : est l'énergie de coulomb associé aux ions localisés aux positions

V_{ion} : est le potentiel électronique total associé à l'interaction ion-électron.

$\rho(r)$: la densité de charge électronique.

$E_{xc}[\rho(r)]$: l'énergie d'échange et de corrélation.

La densité de charge $\rho(r)$ est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.18})$$

Seule la valeur minimale de l'énergie de Kohn et Sham a un sens physique, elle correspond à l'énergie totale du système à l'état fondamental. Il suffit donc de déterminer les fonctions d'ondes électroniques ψ_i qui minimisent l'énergie totale E [7].

II.3.7 La résolution des équations de Kohn et Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul tout en ayant une bonne précision sur les résultats. Les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \varphi_\alpha(r) \quad (\text{II.19})$$

Où :

$\varphi_\alpha(r)$: Sont les fonctions de base ;

$C_{i\alpha}$: sont les coefficients de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées.

Dans la plupart des approches utilisées pour le calcul de la fonctionnelle de densité, l'optimisation des coefficients $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge ont lieu séparément, il est nécessaire de déterminer d'une manière répétitive les coefficients $C_{i\alpha}$, ils représentent les solutions des équations à une particule pour une densité de charge fixe ; ceci est fait en utilisant des techniques standard de matrice.

II.3.8 La résolution de l'équation de Poisson

Dans les équations de Khon et Sham on trouve le terme d'échange et de corrélation et aussi le terme coulombien $V_c(r)$:

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.20})$$

II.3.9 L'approximation de densité Locale (LDA)

L'approximation de densité locale « LDA » [8], [9] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange–corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.21})$$

Où :

$\varepsilon[\rho(r)]$: est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est déterminée par des procédures de paramétrisation. Elle est divisée en deux contributions ; énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.22})$$

Remarque

La L.D.A suppose qu'en un point r , l'énergie d'échange et de corrélation par atome, d'un gaz électronique homogène, notée $\varepsilon_{xc}(r)$ est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène, mais ayant la même densité $\rho(r)$.

II.3.10 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA [10-11] où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (\text{II.23})$$

Où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$: est la densité d'énergie d'échange–corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytique de ε_{xc}^{GGA} . A cet effet, de nombreuses fonctionnelles ont été développées.

II.4 Les systèmes à spin polarisés

Pour un système étudié, si le spin des électrons n'est pas considéré, la densité s'écrit comme une somme sur les états occupés N_{occ} :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.24})$$

$$\sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = Ne \quad (\text{II.25})$$

Où :

f_i : est le nombre d'occupation de l'orbitale i étant fixé à 1.

Pour traiter les systèmes polarisés en spin, il suffit de séparer la sommation de l'équation (II.25) en deux parties :

$$\rho(r) = \rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r) = \sum_{i=1}^{Ne \uparrow} |\psi_i \uparrow (r)|^2 + \sum_{i=1}^{Ne \downarrow} |\psi_i \downarrow (r)|^2 \quad (\text{II.26})$$

Où :

$\rho \uparrow, \rho \downarrow$: Désignent respectivement les densités associées aux états spin up et down, avec : $Ne \uparrow + Ne \downarrow = Ne$

Et dans ce cas l'énergie totale devient alors une fonctionnelle des deux densités de spin :

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

Dans le cas où la position des noyaux N_a est fixée, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot}^{KS} = \sum_i \left\langle \psi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} - \int dr \rho(r) \sum_{i=1}^{N_a} \frac{Z_i}{r-R_i} - \sum_{IJ} \frac{Z_I Z_J}{R_I - R_J} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.28})$$

$$E_{tot}^{KS} = T_c^0 + E_H - E_{ext} + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II.29})$$

II.5 La procédure de calcul dans la DFT

Les équations (II.15), (II.19) et (II.26) sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent représenté par la Figure II.1.b, mais on doit d'abord calculé la valeur de densité de départ ρ^{int} , procédure décrite en Figure II.1.a, l'équation séculaire (II.19) est diagonalisée tout en assurant l'ortho normalisation des orbitales. Une nouvelle densité ρ^{out} est alors trouvée.

Dans le cas où la convergence n'est pas encore atteinte, la nouvelle densité est combinée à la densité initiale suivant l'équation :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^{i+\alpha} \rho_{out}^i \quad (\text{II.30})$$

Où :

i : représente le nombre d'itérations ;

α : est le paramètre de mélange.

La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

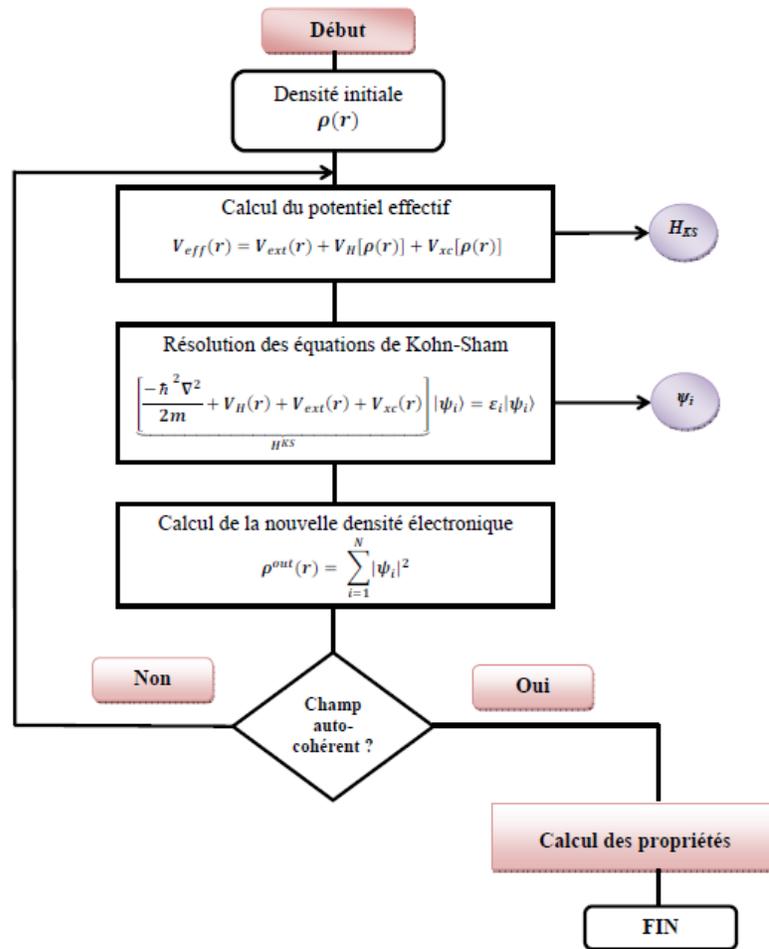


Figure II.1: Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.

II.6 Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs de Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs de Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ses dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques,...etc.) Pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaire, les fréquences de vibrations, le potentiels d'ionisation,...etc.).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer un fonctionnelle donné, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme d'enveloppe ci-dessus.

II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [12-13], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivés [13-14] applicables aux bandes de conduction de caractère " s-p " des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [15]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [16] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales "muffin-tin" linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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 dans les sphères.

II.8 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Figure II.2): région de coeur 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 :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}(r) U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développem

$U_l(r)$: Le solution régulière de l'équation suivante [18] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.32})$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

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

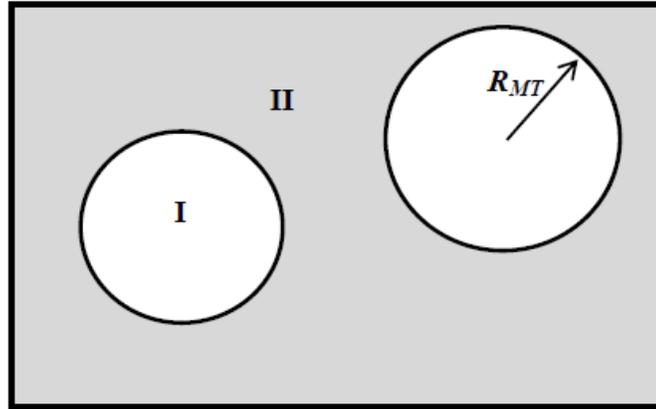


Figure II.2: Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle».

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du coeur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [17]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.33})$$

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 [18], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K+G|r_0) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.34})$$

Où 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 coeur 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.32) 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 apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [19], ainsi que celui de Koelling et Abrman [20]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\mathcal{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.9 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 dérivés par rapport à l'énergie. $\mathcal{U}_l(r)$ $Y_{lm}(r)$

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\mathcal{U}_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.35})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , r > R_\alpha ; \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \mathcal{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha . \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Où

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

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \mathcal{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 [18] comme suit :

$$U_l(E_l, r) + (E - E_l) \mathcal{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.37})$$

Où

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

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 au deux parties.

II.10 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 l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et dans les bandes d'énergie 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 marchent 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 coeur (seulement connu comme état de semi-coeur) 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 $\mathcal{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du coeur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du coeur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du coeur 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 coeur, ce qui introduit de faux états du coeur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

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

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

II.11 Construction des fonctions radiales

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

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$.

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

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

II.12 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-coeur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.13 Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-coeur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [20]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure II.2.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-coeur 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 $U_l(r)$ et $U_l^*(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du coeur 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.

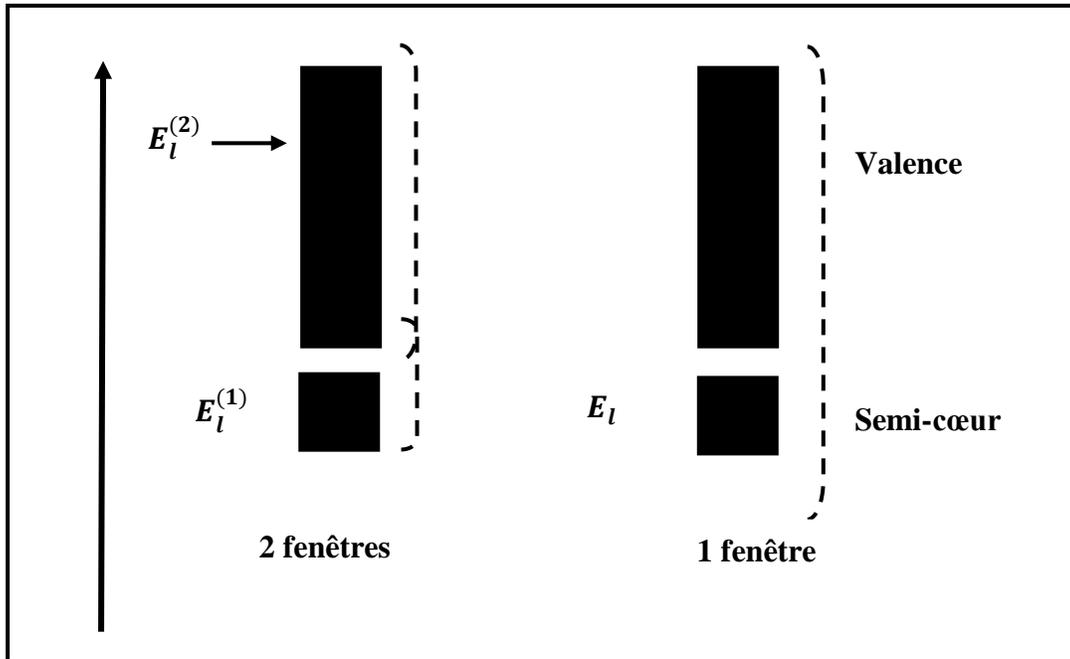


Figure II.3: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

II.14 Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [21], Perta [22], smrka [23], Shaughnessy [24] et Singh [25] 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 a la forme suivante :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.38})$$

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

II.15 Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN [26], un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz, et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter

avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

Il existe plusieurs versions du code WIEN97, qui ont été amélioré pour donner le code WIEN2K, l'organigramme de celui-ci est représenté par la Figure II.4.

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

1-L'initiation: Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires.

NN: Un sous programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon atomique de la sphère.

LSTART: Il permet de générer les densités atomiques; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

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

KGEN: Il génère le nombre de points spéciaux (points K) dans la zone de Brillouin.

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

2- Calcul auto-cohérent (ou self-consistent): Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

LAPW0: Il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: Il permet de calculer les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: Il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER: Il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur).

3- Détermination des propriétés: Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges,...etc) sont alors déterminer.

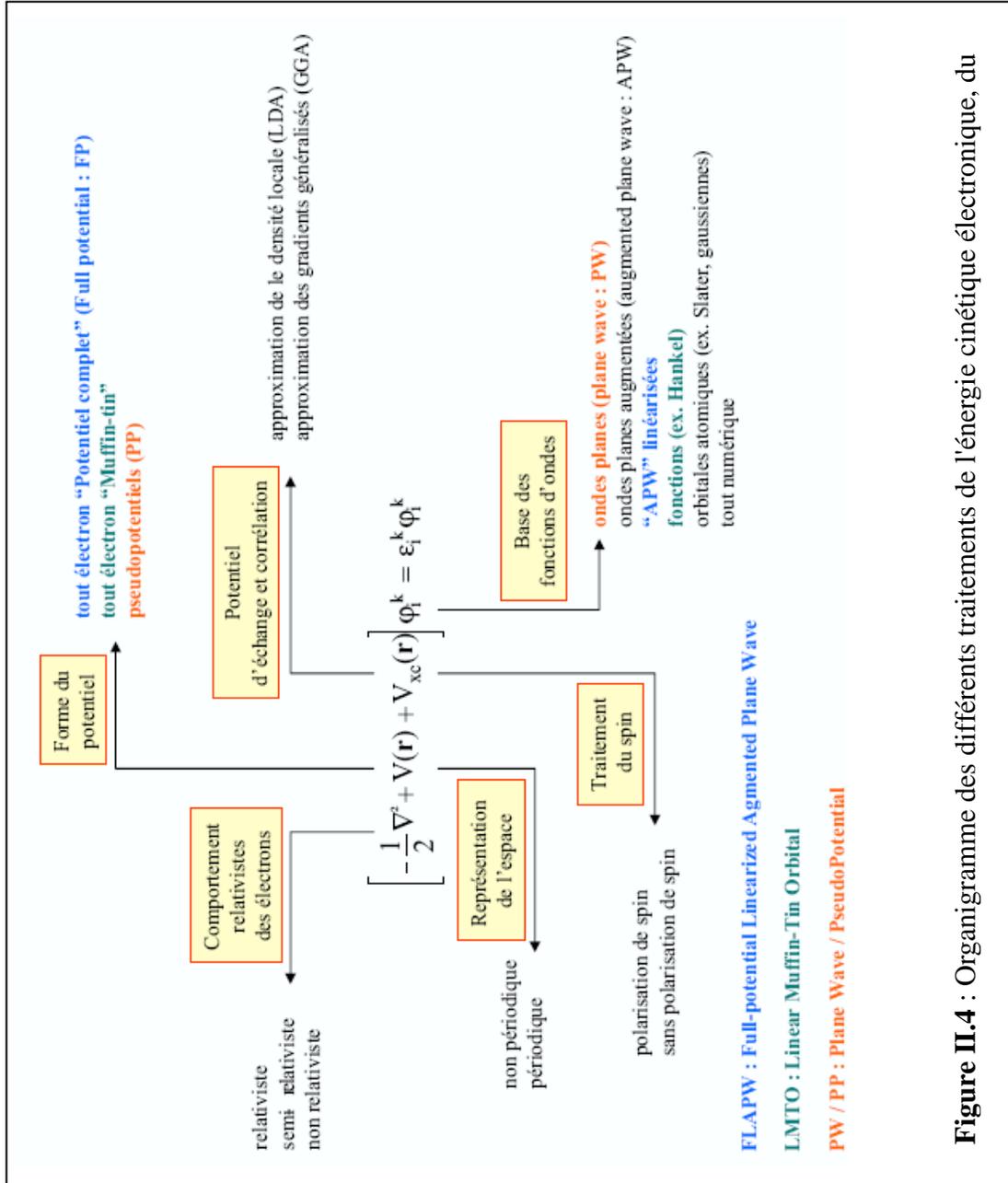


Figure II.4 : Organigramme des différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du

II.16 Conclusion

J'ai présenté dans ce chapitre la méthodologie qui me servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce qui me concerne, la mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul wien2k. La DFT nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans les simulations atomistiques. Certaines sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.

REFERENCES

- [1] P. Kireev."La physique des semi-conducteurs".Edition MIR Mouscou.
- [2] H.Benaissa. " Etude des propriétés structurales électroniques de l'alliage $\text{InN}_x\text{As}_{1-x}$ ". 2007. Thèse de magistère
- [3] N. Hout-Saidi "Propriétés structurales et électronique des composés binaires Ti-V par la méthode FP-LAPW". 2008. Thèse de doctorat.
- [4] V.A.Fock, Z.Phys, 15 126, (1930).
- [5] P. Hohenberg and W.Khon, Phys. Rev. B 136, 867, (1964)
- [6] W.Khon and L.J.Sham, phys. Rev.140, 1133, (1965).
- [7] D.W.DuMond and J.P.Youtz, J.Appl. Phys, 11 357 (1940).
- [8] W.Khon, phys.Rev.A, 34, 737, (1986).
- [9] W.E.Pickett, "pseudo-potential methods in condensed matter applications", North-Holland-Amsterdam 1989.
- [10] J. P.Perdew, J. A.Chevary, S. H Vosko, K. A .Jackson., M. R Pederson., D. J Singh. and C. Fiolhais. Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [11] J. P. Perdew, S. Burk and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [12] M. Coté , O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55,13025 (1997).
- [13] Y. Al-Douri , H. Abid, H. Aourag Physica B 322, 179 (2002).
- [14] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32, 7988 (1985).
- [15] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag .Physics Letters. A 275,113 (2001).
- [16] J.M. Row, R.M. Nicklow, D.L. Price, K. Zanio, Phys. Rev.B 10,671 (1974).
- [17] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [18] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [19] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [20] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [21] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [22] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [23] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [24] G.R. Evans , M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [25] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J.Luitz. WIEN2k, An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's

Guide, 2001.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà mentionnée, les alliages d'Heusler jouent un rôle important dans la physique de la spintronique parce qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin. Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique, les alliages d'Heusler ont été grandement étudiés.

L'objectif du travail est l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé Heusler Pd₂PrF, En effet, à notre connaissance il y'a relativement moins d'investigation encore pour les composés d'Heusler à base d'atome de terre rare (4f) dans la structure Heusler inverse avec Hg₂CuTi comme prototype.

III.2 Détails de calculs

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k [1] basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [2, 3]. Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [4]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [5]. Nous avons également utilisé le potentiel effectif de Hubbard qui consiste en une correction de l'approximation GGA, se basant sur le modèle de Hubbard avec des interactions effectives sur site (U) et des interactions d'échange (J) remplacées par un seul paramètre effectif $U_{eff} = UJ$. [6], ce qui convient aux matériaux fortement corrélés [7-10], les électrons Pr 4f sont traités par une méthode GGA+U (U=1.06eV) pour l'effet d'échange-corrélation.

$$U_{eff} = s_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) - s_{3d\downarrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) - s_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) + s_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) \quad (III.1)$$

$\varepsilon_{3d\uparrow}$ Représente la valeur propre du spin up de l'électron non apparié de l'orbitale 3d du métal de transition ; s_F le niveau de Fermi et n le nombre d'électrons de l'orbitale 3d.

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire dans les

sphères atomiques, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Le paramètre $RMT \cdot K_{max}$ est choisi égale à 8, où RMT est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Tableau III.1 montre les rayons des sphères RMT des différents atomes pris en considération durant les calculs par le code WIEN2k. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points

Tableau III.1 Valeurs des RMT en u.a pour les différents atomes Pd, Pr et F

atome	Pd	Pr	F
RMT	2.15	2.52	1.91

Le choix des rayons des sphères muffin-tin valeurs doit répondre aux critères suivants :

- Éviter le chevauchement des sphères muffin-tin,
- Éviter la fuite de la charge des électrons de cœur de la sphère,
- Etres plus larges possibles pour économiser le temps de calcul,
- Les RMT des éléments s et p doivent être plus petits que ceux des éléments d.
- Le volume des sphères les plus larges ne doit pas dépasser 50% de celui des sphères les plus petites. Tableau III.2 donne l'état de valence de chaque atome du composé Pd₂PrF

Tableau III.2 Etat de valence pour chaque atome du composé Pd₂PrF

atome	Pd	Pr	F
Etat de valence	[Kr] 4d ¹⁰	[Xe] 6s ² 4f ³	[He] 2s ² 2p ⁵

III.3 Propriétés structurales

Les alliages dits Full Heusler cristallisent, généralement, dans la structure régulière L21 (Fm-3 \bar{m} , groupe spatial N⁰225) avec Cu₂MnAl ou comme prototype. Ils ont une composition stœchiométrique de type X₂YZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées, dans lequel les atomes X occupent les sites 8c (1/4, 1/4, 1/4) et, l'atome Y, Z occupe les positions 4a (1/2, 1/2, 1/2) et 4b (0, 0,0) comme le montre la figure III.1 et la

structure inverse ont groupe d'espace cubique $F4\bar{3}m$ (N^0216) avec Hg_2MnAl comme prototype dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X, et les atomes Y restent occupent les sites tétraédrique à symétrie d'ordre 4, la structure est encore décrite par quatre sous-réseaux CFC qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions $4a(1/4,1/4,1/4)$ et $4d(3/4,3/4,3/4)$ tandis que les atomes Y et Z sont situés à $4b(1/4,1/4,1/4)$ et $4c(0,0,0)$, respectivement cette structure Heusler inverse.

Nous avons effectué l'optimisation des propriétés structurales dans la structure régulière L21 avec Cu_2MnAl .

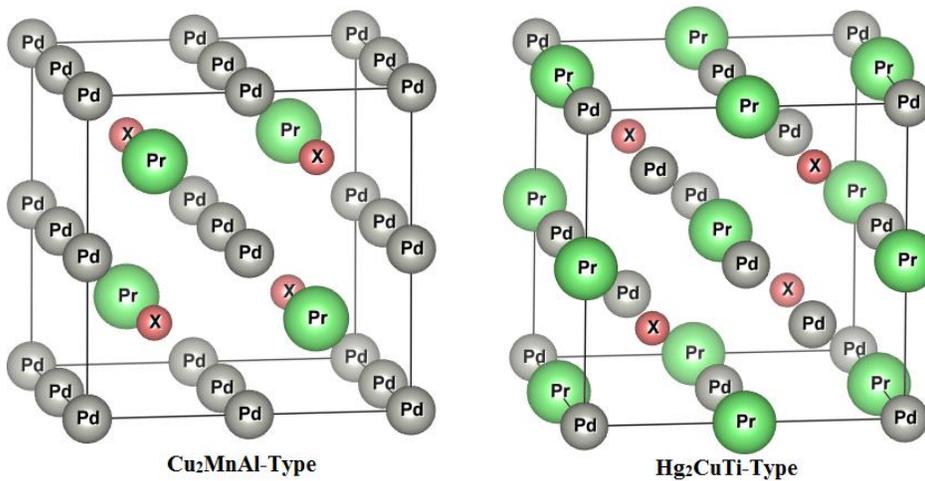


Figure III.1 Différents types de structure pour le composé Pd_2PrF

Afin d'obtenir la structure de l'état fondamental de notre alliage et l'état magnétique favorable, nous avons effectué des calculs d'énergie totale en fonction du volume pour les trois différents types de structures possibles pour les phases non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). La structure d'Heusler Pd_2PrF a été optimisée en calculant l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les données à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [11] :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{1}{B'-1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (\text{III.2})$$

Où E , E_0 , V_0 , V , B et B' sont respectivement l'énergie totale, l'énergie de l'état fondamental, le volume d'équilibre à l'état fondamental, le volume d'équilibre, le module de compression (rigidité) et la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$

Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

Et la dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation:

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B}{B'(B'-1)} \right] \times \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.4})$$

La courbe $E(V)$ est représentée dans la figure III.2.

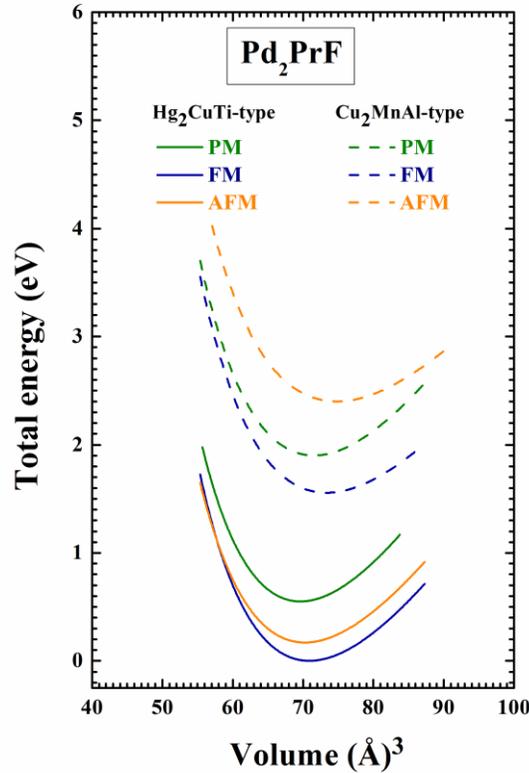


Figure III.2 Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA-PBE.

D'après la figure III.2, nous observons que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique Hg₂CuTi parce que l'énergie correspondante est la plus basse. Les paramètres d'équilibre tels que la constante du réseau a , le volume V_0 , le module de compressibilité B et sa première dérivé B' qui correspond à l'état d'équilibre sont calculés en utilisant l'approche GGA-PBE sont groupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 Valeurs des calculs ferromagnétique, non ferromagnétique et anti ferromagnétique en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée (B'), et la différence d'énergie entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (meV), énergie de cohésion E_c (Ry) et l'énergie de formation E_f (Ry)

Matériaux	structure	Méthode		a (Å)	B (GPa)	B'	E_f (Ry)	E_c (Ry)	ΔE (mEv)
Pd ₂ PrF	Hg ₂ CuTi	GGA-PBE	FM	6.57	93.69	5.40	-1.27	-0.50	
			NM	6.53	101.13	5.22	-1.23	-0.46	
			AFM	5.20	90.17	5.14	-1.26	-0.49	169,33
		GGA+U	FM	6.58	90.94	5.43	-1.21	-0.45	
	Cu ₂ MnAl	GGA-PBE	FM	6.64	78.94	4.41	-1.15	-0.39	
			NM	6.58	92.58	5.14	-1.13	-0.36	
			AFM	5.30	71.20	5.13	-1.09	-0.33	

L'énergie de cohésion des solides est également calculée afin d'étudier la stabilité physique de la phase. C'est une mesure de la force qui lie l'ensemble des atomes à l'état solide. L'énergie de cohésion dans une phase donnée est définie comme la différence entre l'énergie totale de la phase particulière et la somme des énergies atomiques totales des atomes constituant le cristal.

$$E_c^{Pd_2PrF} = E_{tot}^{Pd_2PrF} - (2E_{Pd} + E_{Pr} + E_F) \quad (\text{III.5})$$

Où $E_{tot}^{Pd_2PrF}$ est l'énergie totale du composé Pd₂PrF, et E_{Pd} , E_{Pr} , and E_F sont les énergies totales des atomes isolées. Les valeurs calculées obtenues pour l'énergie de cohésion aux constantes de réseau d'équilibre sont répertoriées dans le tableau III.3.

Les valeurs négatives de E_c pour le composé Pd_2PrF indique que notre composé devraient être stable en raison de la haute énergie des liaisons chimiques. Ainsi, il peut être synthétisé expérimentalement.

Dans le but d'estimer la stabilité chimique et examiner la possibilité de synthétiser le composé Pd_2PrF , nous avons calculé l'énergie de formation E_f , par unité de formule. Cette énergie est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leurs états standard. Elle peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$E_{Pd_2PrF}^{form} = E_{tot}^{Pd_2PrF} - (2E_{Pd}^{bulk} + E_{Pr}^{bulk} + E_F^{bulk}) \quad (III.6)$$

où $E_{tot}^{Pd_2PrF}$ l'énergie totale d'équilibre du composé Pd_2PrF dans les deux structures Heusler, et E_{Pd}^{bulk} , E_{Pr}^{bulk} et E_F^{bulk} sont les énergies de volume calculées des atomes Pd, Pr et F dans leurs états standard. Les énergies de formation calculées pour tous les composés sont répertoriées dans le tableau III.3, les résultats illustrent que tous nos composés sont susceptibles de se former et leurs énergies de formation négatives indiquent leur stabilité thermodynamique.

III.4 Propriétés élastiques

Dans les structures idéales, le matériau est stable mais quand il est soumis à des contraintes extérieures comme la température ou la pression, il change complètement de phase. Notre rôle est de vérifier que notre structure est la plus stable.

L'étude des propriétés élastiques des solides est l'outil indispensable pour fournir des informations précieuses sur la stabilité structurale et les propriétés mécaniques des matériaux, selon des critères bien définis. Le comportement élastique des matériaux est généralement décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, dite loi de Hooke. Le calcul des constantes élastiques pour notre alliage est élaboré récemment par la méthode de Thomas Charpin implémentée dans le code WIEN2k [1]. Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles C_{11} , C_{12} et C_{44} , suite à certaines considérations de symétrie, leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre, qui sont générées par l'application de trois types

différents de déformation. Le calcul des constants élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode de M. Mehl, qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression [12].

Les constantes élastiques C_{ij} d'un système cubique doivent satisfaire les critères de stabilité de Born suivants [13] :

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Dans ce travail, nous avons utilisé le code runwien [13] pour déterminer les constants élastiques de notre alliage Pd_2PrF .

Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de notre alliage sont listées dans le Tableau III.4. D'après les résultats précédents, et les critères de stabilité de Mehl, on remarque que le composé étudié est satisfaisant, tous les critères de la stabilité mécanique sont vérifiés, donc il est mécaniquement stable.

Le pionnier Robert Hooke (1635–1703) est le premier ayant fait des études sur le domaine des déformations élastiques où les solides ont la possibilité de revenir à leur état préalable sans dommage résiduel et restreint à des déformations dues à des contraintes limitées, alors qu'au-delà de ce domaine s'étend le domaine des déformations plastiques qui lui, est irréversible.

La connaissance des propriétés mécaniques d'un composé permet d'estimer et d'évaluer sa stabilité mécanique et de bien cerner son utilité. Le module de Young E est exprimé par la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{3G+B} \quad (\text{III.8})$$

B : module de compressibilité, G : le module de cisaillement.

Pour des cristaux cubiques, le module de cisaillement est lié aux constants élastiques selon l'approximation de Voigt- Reuss- Hill [14] par les relations suivantes :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.9})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.10})$$

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{III.11})$$

Où G_v est le module de cisaillement de Voigt correspondant à la limite supérieure des valeurs G et G_R est le module de cisaillement de Reuss pour les cristaux cubiques correspondants aux valeurs plus faibles.

L'anisotropie élastique d'un cristal cubique est mesurée par la variation entre les modules à travers le facteur d'anisotropie A :

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

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.13})$$

ν : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

Le comportement ductilité ou fragilité de ces matériaux peut être prédit. Selon le critère de Pugh [15, 16], si le rapport B/G est inférieur à 1.75 le matériau est fragile par contre s'il est supérieur à cette valeur le matériau est ductile.

Les résultats des propriétés mécaniques de notre alliage sont obtenus en utilisant la GGA-PBE et GGA-PBE+U, qui sont représentés sur le tableau III.4.

Vu que le Pd_2PrF ayant un module d'élasticité E élevé, ce dernier subira une plus faible déformation avec module de cisaillement et un module de Young plus grand. Du point de vu de la ductilité et la fragilité, le rapport B/G est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare le comportement ductile/fragile, ce qui classifie notre matériau comme un matériau ductile.

Ce matériau possède un module de compressibilité plus élevé, ce qui implique que le matériau étudié est difficile à briser. On peut expliquer ce résultat par une faible distance interatomique qui entraîne une grande cohésion du cristal. Pour un cristal isotopique A est égal à 1, mais quand il existe une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 ça signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope [17], concernant notre composé, nous remarquons que le coefficient d'anisotropie a dépassé l'unité, ce qui indique un caractère anisotropique. La valeur, du coefficient de Poisson sont inférieures à 0.5 (la valeur maximale de ν), indiquant que le composé Pd_2PrF est parfaitement compressible. Les résultats obtenus sont comparés avec d'autres études disponibles. En général, les valeurs obtenues sont proches à ces dernières.

Tableau III.4 les constantes et les paramètres élastique

	Pd₂PrF	
	GGA	GGA+U
C_{11}	168.15	132.08
C_{12}	56.47	70.37
C_{44}	25.12	28.33
B	93.69	90.94
A	0.57	0.91
ν	0.33	0.35
E	148.13	134.11
G_V	37.40	29.34
G_R	32.20	29.28
G_H	34.8	29.31
B/G	2.69	3.10

A ce jour, et à notre connaissance il n'existe pas de données expérimentales ni théoriques en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Donc, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction pour ce composé.

III.5 Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et La densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

III.5.a Structure de bande

La relation de dispersion $E(k)$ présente une propriété très importante dans le cas des matériaux solides. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs. En utilisant la méthode FP-LAPW, nous avons calculé

la structure des bandes électroniques figure III.3 ainsi que la densité d'état figure III.4 de notre composé suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. D'après la Figure III.3(a) nous constatons un chevauchement au niveau de Fermi (E_F) pour les spins majoritaires, qui présentent un comportement métallique (c-à-dire que le gap est nul). D'autre part, notre composé Pd_2PrF possède un caractère semi-conducteur dans la direction des spins minoritaires Figure III.3(b) où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncident pas en même point de symétrie, ce qui signifie qu'il a un gap indirect dans la direction des spins minoritaires autour du niveau de Fermi de valeur, l'approximation GGA+U, qui convient le mieux au calcul du gap donne une valeur de l'ordre de 0,25 eV (voir le tableau III.5).

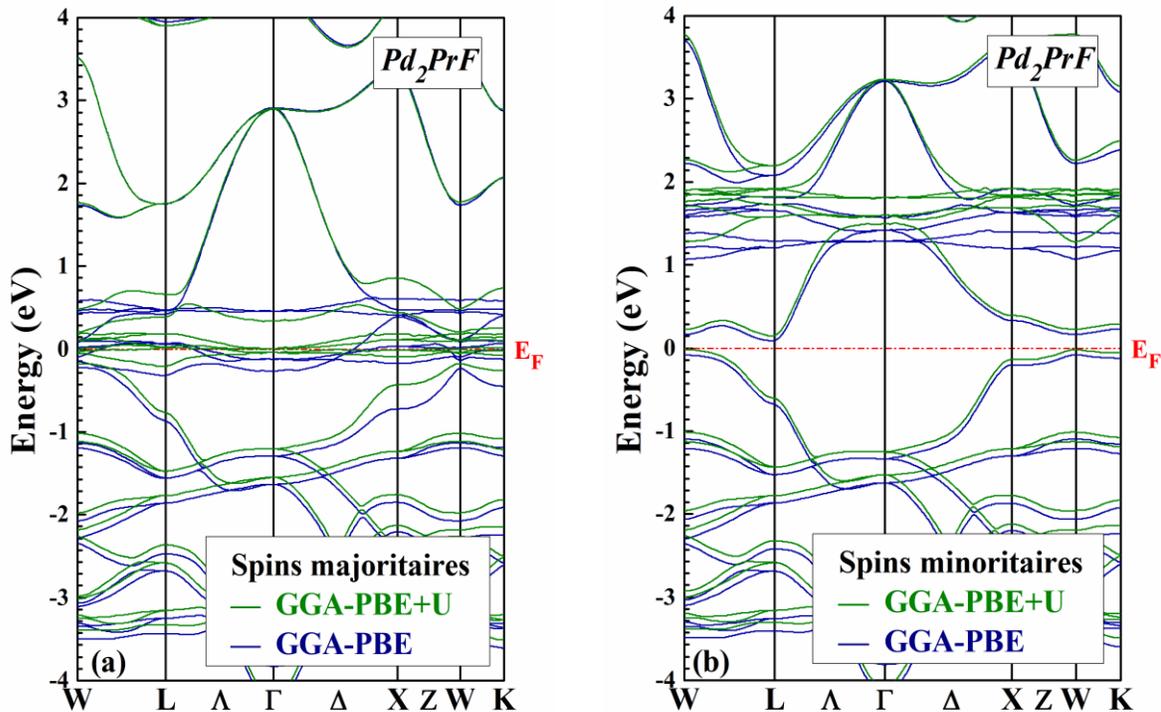


Figure III.3: Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du Pd_2PrF (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Tableau III.5 Valeurs du gap E_g (eV) en utilisant l'approximation GGA-PBE et GGA-PBE+U

Matériaux	Méthode	E_g (eV)	Band gap
Pd ₂ PrF	GGA-PBE	0.220	indirect (W-L)
	GGA-PBE+U	0.250	indirect (W-L)

III.5.b Densité d'états

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS.

Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (nous avons utilisé 5000 points spéciaux dans la zone de Brillouin).

Afin de vérifier l'exactitude des résultats de notre structure de bande, nous avons appliqué la méthode du tétraèdre pour calculer la densité d'états DOS. Les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS pour Pd₂PrF correspondant à la structure de bande montrée précédemment est présentée sur la Figure III.4.

Nous avons appliqué à la fois les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U. Les valeurs positives et négatives de la densité d'état sont projetées dans les deux polarisations de spin (haut et bas). Nous pouvons voir à partir des figures du spin-haut un certain nombre de sous-bandes qui se chevauchent, elles se divisent en deux groupes séparés par un écart d'énergie.

Le groupe inférieur forme les sous-bandes de la bande de valence, tandis que le supérieur forme celles de la bande de conduction. On note qu'il n'y a aucun gap de bande pour notre matériau dans la polarisation spin-bas, ce qui atteste le caractère métallique puisque la densité d'états (DOS) a une valeur non nulle au niveau de Fermi, ce qui reproduit le caractère ferromagnétisme demi métallique dans notre composé.

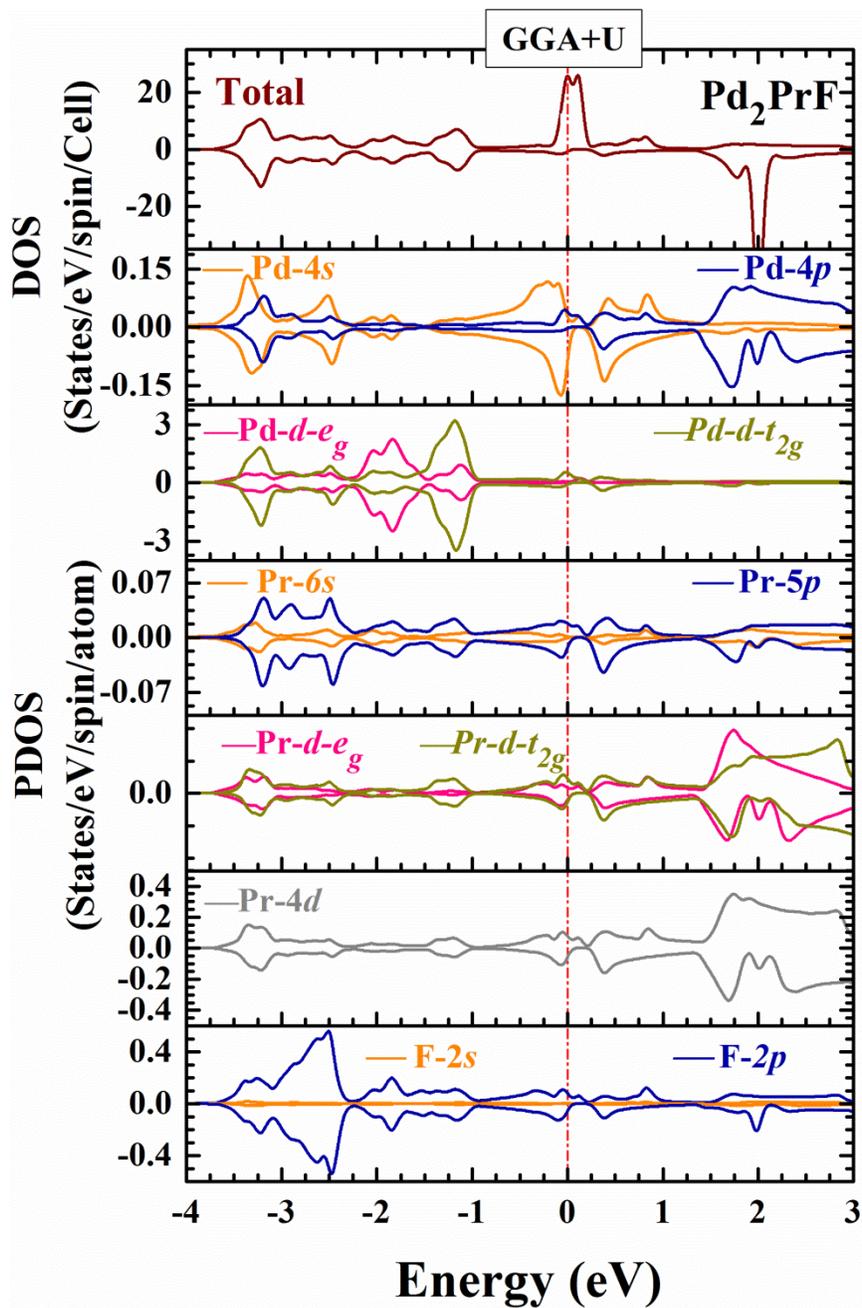


Figure III.4: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du Pd₂PrF. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

III.6 Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques total M_{tot} , interstitiel M_{int} et atomiques du composé Heusler Pd₂PrF ont été calculés en utilisant l'approximation GGA ; les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_B /molécule), par atome μ_{Pd} , μ_{Pr} , μ_F (μ_B)

Matériaux	Méthode	μ_{inters} (μ_B)	μ_{Pd} (μ_B)	μ_{Pr} (μ_B)	μ_F (μ_B)	μ_{tot} (μ_B)
Pd ₂ PrF	GGA-PBE+U	0.177	1.931	-0.053	-0.001	2.000
	GGA-PBE	0.215	1.895	-0.037	-0.009	2.000

Le moment magnétique de notre composé est $2\mu_B$, satisfaisant la règle de Slater-Pauling [18] Les bandes de spin majoritaires sont occupées par 17 électrons. Ainsi, le nombre d'États minoritaires occupés (N_{\downarrow}) est calculé comme suit :

$$N_{\downarrow} = Z_{tot} - N_{\uparrow} = Z_{tot} - 17 \quad (\text{III.14})$$

Où N_{\uparrow} est le nombre d'États majoritaires occupés (spin-up). Par conséquent, M_{tot} est calculé comme :

$$M_{tot} = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\mu_B = (2N_{\uparrow} - Z_{tot})\mu_B = (34 - Z_{tot})\mu_B \quad (\text{III.15})$$

Z_{tot} : Est le nombre totale des électrons de valence.

$$Z_{tot} = 32 \quad (\text{III.16})$$

$$M_{tot} = 34 - 32 = 2\mu_B \quad (\text{III.17})$$

Par conséquent, ce composé est un matériau demi-métallique et obéit à la règle (Slater-Pauling). La contribution de chaque atome nous donne le phénomène magnétique. Nous observons que la contribution de l'élément Pd est très important, une contribution faible pour l'élément Pr, nous constatons aussi que l'élément F possède un moment magnétique négligeable.

À partir des valeurs obtenues, le moment magnétique total dans ce composé est dû principalement de l'atome Pd due à la forte contribution des états 3d autour du niveau de fermi EF. En l'absence de résultats expérimentaux pour ces composés, les résultats obtenus sont préliminaires.

II.7 Conclusion

J'ai étudié les différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé heusler Pd_2PrF en appliquant les approches théoriques précédemment exposées. Le calcul des propriétés structurales a montré que notre matériau peut présenter des propriétés ferromagnétiques.

Le calcul de la structure de bande a montré que notre composé présente un gap séparant les états anion et cation pour la polarisation spin-bas, tandis que pour la polarisation spin-haut, les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi, ce résultat confirme la métallicité de notre matériau dans cet état.

REFERENCES

- [1] P. Blaha, "WIEN 2 k," An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [4] D. Singh, "Plane waves, pseudopotential and the LAPW method. Boston, Dordrecht," ed: London: Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 891, 1998.
- [6] T. Lantri, S. Bentata, B. Bouadjemi, W. Benstaali, B. Bouhafs, A. Abbad, et al., "Effect of Coulomb interactions and Hartree-Fock exchange on structural, elastic, optoelectronic and magnetic properties of Co₂MnSi Heusler: A comparative study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 419, pp. 74-83, 2016.
- [7] V. Anisimov and O. Gunnarsson, "Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals," *Physical Review B*, vol. 43, p. 7570, 1991.
- [8] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. Lichtenstein, "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, p. 767, 1997.
- [9] S. Dudarev, G. Botton, S. Y. Savrasov, Z. Szotek, W. Temmerman, and A. Sutton, "Electronic structure and elastic properties of strongly correlated metal oxides from first principles: LSDA+ U, SIC-LSDA and EELS study of UO₂ and NiO," *Physica status solidi (a)*, vol. 166, pp. 429-443, 1998.
- [10] V. I. Anisimov, I. Solovyev, M. Korotin, M. Czyżyk, and G. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra," *Physical Review B*, vol. 48, p. 16929, 1993.
- [11] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [12] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [13] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganen, Thèse (2015).
- [14] A. BAHNES, Electronic, structural, magnetic, elastic and thermal properties of new quaternary Heusler alloys CoFeScP, 20èmes Journées Scientifiques et Pédagogiques (JSP'20), USTHB (2016).
- [15] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*. 59, 1758 (1999).

- [16] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B. 50, 17953 (1994).
- [17] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. R. Hamann, Phys. Rev. B. 72, 035105(2005).
- [18] K. Özdoğan, E. Şaşoğlu and I. Galanakis, J. Appl. Phys 113, 193903 (2013).

Conclusion Générale

Nous avons appliqué la méthode FP-LAPW (Full Potential Linear Augmented Plane Wave) avec l'approche GGA pour étudier les propriétés physiques et plus particulièrement les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques du composé Heusler Pd₂PrF. Dans le but d'identifier les qualités de ce matériaux qui peuvent nous informer sur la possibilité d'être un bon candidat pour les applications spintroniques.

D'après notre calcul, les résultats obtenus sont comme suit :

✓ Les propriétés structurales: L'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental. L'alliage Heusler Pd₂PrF peut avoir deux types différents de structures.

D'après les calculs notre composé est stable dans la phase ferromagnétique Hg₂CuTi, ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre correspondants tels que la constante du réseau a , le volume V_0 , le module de compressibilité B et sa première dérivé B' .

✓ Les propriétés élastiques: Les constantes élastiques obtenues à partir du calcul des propriétés élastiques indiquent la stabilité mécanique de notre composé. Le paramètre anisotrope A est différent de l'unité pour ce qui nous permet de dire qu'il est anisotrope. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ($fragile < 1.75 < ductile$), alors on peut classifier notre composé comme un matériau ductile.

✓ Les propriétés électroniques et magnétiques: D'après le calcul de la structure de bande électronique et de la densité d'états totale polarisée en spin (DOS), nous avons constaté la présence du gap indirect dans le spin minoritaire. De plus, d'après les propriétés magnétiques, nous avons calculé le moment magnétique total de Pd₂PrF ainsi que le moment magnétique

de chaque atome. On peut dire que la présence de Pd fait augmenter le moment magnétique total. Toutes ces propriétés permettent de dire que l'alliage a un caractère demi-métallique.