



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par:

- AKERMI AMEUR
- NEZREG AMAR

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nano-Physique

Intitulé

*Etude des propriétés Structurale, Electronique, et Magnétique du
Semi-Heusler $MVSb$ ($M=Fe, Co$) par la méthode FP-LAPW*

Devant le jury composé de :

Président :	M ^r . ZERROKI TAYEB	MA(A) Centre Universitaire de Tissemsilt
L'encadreur:	M ^r . MOKHTARI MOHAMED	MC(B) Centre Universitaire de Tissemsilt
Examineur :	M ^r . BENALIA SALAHEDDINE	Pr Centre Universitaire de Tissemsilt
Examineur :	M ^r . BETTAHER NOUREDDINE	MC(A) Université IBN KHALDOUN de Tiaret

**Année universitaire :
2017/2018**

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et Miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur

Mr : « Mokhtari Mohamed »

Son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.

Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur

Mr" MOKHTARI MOHAMED" L'encadreur de notre mémoire

Mr" ZERROKI tayeb " Le président de jury de ce mémoire

Mr" BENALIA SALAHEDDINE" L'examineur de notre mémoire

Mr" BETTAHER NOUREDDINE" L'examineur de notre mémoire

Qui m'ont fait l'honneur en

Acceptant de faire partie de ce jury pour l'examen de ce mémoire.

Ainsi, nous tenons également à remercier toutes les enseignantes des sciences de la matière de Centre Universitaire de Tissemsilt, et toutes les personnes qui ont Participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

L'attribution d'une réalité physique quelconque aux calculs de l'histoire passée De l'électron est pure affaire de goût.

Werner Heisenberg

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est Quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi

Albert Einstein

DEDICASE

*A l'aide de Allah tout puissant qui m'éclaire le droit chemin, et grâce à
la prière de mes parent et leur bénédiction.*

*Je dédie le fruit de mes efforts à celle qui a passé des nuits innombrables
pour faire de moi ce qui je suis.....Ma mère. (Allah yarhamha)*

*A celui qui a veillé pour mon éducation, et qui sans lui je ne serais ce qui
je suis à mon père.*

A toute ma famille grands et petits : men cher frère « Mohamed »

Et Ma petite famille « Sarah, Moad, Baraa »

*A mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les
meilleurs moments De ma vie « Ameer, Mimoun, Mokhtar, Sid Ahmed,
Mohamed, Djilali, Mahdi, Toufik »*

*A qui est toujours à mes côtés dans le mal et dans le bien
« Mon chère amie Djilali »*

*A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé à la
réalisation de ce travail.*

« Mr. Mokhtari Mohamed »

A tout la promotion de physique 2017-2018

AMAR

DEDICASE

*A l'aide de Allah tout puissant qui m'éclaire le droit chemin, et grâce à
la prière de mes parent et leur bénédiction.*

*Je dédie le fruit de mes efforts à celle qui a passé des nuits innombrables
pour faire de moi ce qui je suis.....Ma mère.*

*A celui qui a veillé pour mon éducation, et qui sans lui je ne serais ce qui
je suis à mon père.*

A toute ma famille grands et petits : mes frères

Mes sœurs, et Ma petite famille

*A mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les
meilleurs moments De ma vie « Amar, Mimoun, Mokhtar, Sid Ahmed,
Mohamed, Djilali, Mahdi, Toufik »*

A qui est toujours à mes côtés dans le mal et dans le bien

« Mon chère amie bellahwel »

*A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé à la
réalisation de ce travail.*

« Mr. Mokhtari Mohamed »

A tout la promotion de physique 2017-2018

AMEUR

Résumé

Notre travail entre dans le cadre d'étudier les propriétés structurale, électronique et magnétique de deux composés de semi-Heusler : CoVSb et FeVSb, qu'ont été calculées 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) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC).

Les valeurs du paramètre de maille d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

Les propriétés électroniques montrent que CoVSb est un semi-métal ferromagnétique et FeVSb est un semi-conducteur.

Il est intéressant de noter que nos résultats du moment magnétique total pour CoVSb égale à $-1 \mu\text{B}$ par maille élémentaire, obéit à la règle $\mu_{\text{tot}} = Z_t - 18$.

Mots clés : *DFT, FP-LAPW, GGA, semi-Heusler, CoVSb, FeVSb, Wien2K*

Abstract

Our work falls within the framework of studying the structural, electronic and magnetic properties of two Half-Heusler compounds: CoVSb and FeVSb, which were calculated by the augmented plane wave method (FP-LAPW) which is based on the density functional theory (DFT) using the Wien2K code. We used the generalized gradient approximation (GGA) for the term exchange and correlation potential (XC).

The values of the equilibrium mesh parameter are in agreement with the available experimental results.

The electronic properties show that CoVSb is a ferromagnetic Half-metal and FeVSb is a semiconductor.

It is worth noting that our computed results of total spin magnetic moments, for CoVSb equal to $-1 \mu\text{B}$ per unit cell, nicely follow the rule $\mu_{\text{tot}} = Z_t - 18$.

Key words: *DFT, FP-LAPW, GGA, Half-Heusler, CoVSb, FeVSb, Wien2K*

ملخص

يندرج عملنا ضمن إطار دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية لمركبين نصف هاسلر CoVSb و FeVSb، والتي تم حسابها بواسطة طريقة مقارنة الكمون التام للموجات الخطية المتزايدة (FP-LAPW) والتي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام كود Wien2K. استخدمنا تقريب التدرج العام (GGA) لمصطلح التبادل وإمكانية الارتباط (XC).

قيم خاصة طول شبكة التوازن متفقة مع النتائج التجريبية المتاحة.

تظهر الخصائص الإلكترونية أن CoVSb هو شبه معدني مغناطيسي و FeVSb هو شبه موصل.

انه لمن المهم للإشارة الى أن نتائجنا فيما يخص العزم المغناطيسي الكلي ل CoVSb يساوي $1 \mu B$ - تخضع للقاعدة

$$\mu_{tot} = Zt - 18$$

الكلمات المفتاحية: Wien2K ، DFT ، FP-LAPW ، GGA ، نصف هاسلر , FeVSb , CoVSb .

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

ZB Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*)

LDA Approximation de la densité locale (*Local density approximation*)

GGA Approximation du gradient généralisée (*Generalized gradient approximation*)

LSDA : Approximation de la densité du spin local.

PP Pseudo-potentiel (*Pseudo-potentiel*)

E_F Niveau de Fermi (*Fermi level*)

DOS : Densité d'états (*Density of States*)

B Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

NM Non-magnétique (*Non-magnetic*)

M Ferrimagnétique (*Ferrimagnetic*)

FP-LAPW : L'onde plane Augmentée Linéarisée

Tableau des matières

Introduction Générale	02
Référence	04
CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES SEMI-HEUSLER	
I-1 Définition	06
I-2 Les composantes du Semi-heusler	06
I-3 Les propriétés physiques Des semi-heusler	07
I 3-1 structures cristallines	07
I-3-2 Les propriétés électroniques	09
I-3-2-1 La structure de bande	09
I-3-3 Le magnétisme et alliages semi-Heusler	11
I-3-3-1 Le ferromagnétisme semi-métallique	12
I-3-3-2 Les ferrimagnétiques Composés semi-Heusler	13
I-4 La règle Slater-Pauling	13
I-5 Définition d'un matériau semi-métallique	14
I-6 L'électronique de spin (spintronique)	15
I-7 Les applications	16
Référence	17
CHAPITRE II : METHODE DE CALCULS	
II-1 Introduction.....	19
II-2 Equation de Schrödinger	19
II-3 Approximation de Born Oppenheimer	20
II-4 Approche de Hartree-Fock	21
II-5 Théorie de la fonctionnelle de la densité	23

II-5-1 Fondement théorique	23
II-5-2 Théorèmes de Hohenberg et Konh :	25
II-5-2-1 Théorème1 :	25
II-5-2-2 Théorème2 :	25
II-5-3 L'idée de Kohn et Sham :	26
II-5-4 Équations de kohn et Sham :	27
II-5-5 Approximation de la densité locale (LDA)	29
II-5-6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	31
II-6 Procédure d'auto cohérence du calcul du potentiel :	31
Référence	33

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 Introduction	36
III-2 Détails De Calcul	36
III-3 Résultats Et Discussion	38
III-3-1 Propriétés structurales	38
III-3-2 Les propriétés électroniques du semi-heusler MVSb (M=Co, Fe)	40
III-3-2-1 Structure de bandes d'énergie	41
III-3-2-2 Densité d'états (DOS) et les propriétés magnétiques	42
Références	45
Conclusion Générale	47

Liste des figures

Figure A : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	02
Figure I-1 : la structure du semi-heusler	06
Figure I-2 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Semi-Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs	07
Figure I-3 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d)	08
Figure I-4 : Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi donnant un métal, semi-conducteur ou un isolant	09
Figure I-5 : Première zone de Brillouin d'un réseau cfç. Les points de haute symétrie sont indiqués	10
Figure I-6 : Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé	11
Figure I-7 : Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique	12
Figure I-8 : Composés semi-Heusler XYZ qui montrent un seul sous-réseau magnétique Puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé	13
Figure I-9 : Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d et leurs alliages sont indiquées pour la comparaison	14
Figure I-10 : Schéma d'une MRAM	16

FIG.III.1 la structure adaptée par l' alliage semi-Heusler. Le réseau est constitué de 4 réseaux c.f.c. interpénétrés. Dans le cas de alliage semi-Heusler CoVSb	37
FIG.III.2 la structure adaptée par l' alliage semi-Heusler. Le réseau est constitué de 4 réseaux c.f.c. interpénétrés. Dans le cas des alliages semi-Heusler FeVSb	37
FIG.III.3 : L'énergie totale en fonction du volume du CoVSb avec et sans spin polarisé.	39
FIG.III.4 : L'énergie totale en fonction du volume du FeVSb avec et sans spin polarisé.	39
FIG.III.5 : -a La structure de bande de CoVSb avec spin polarisé "up" (\uparrow), b La structure de bande de CoVSb avec spin polarisé "down"(\downarrow)	41
FIG.III.6 : -a La structure de bande de FeVSb avec spin polarisé "up" (\uparrow), b La structure de bande de FeVSb avec spin polarisé "down"(\downarrow)	42
FIG.III.7 : La densité d'états totale de CoVSb avec spin polarisé "up" (\uparrow) et "down"(\downarrow)..	43
FIG.III.8 : La densité d'états totale de FeVSb avec spin polarisé "up" (\uparrow) et "down"(\downarrow)	44

Liste des Tableaux

Tableau I-1: Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$	07
Tableau III-1: paramètre du réseau a (Å^0), Module de compressibilité B (GPa), Sa dérivée B' , et l'énergie totale minimale E_{\min} (Ry)	40
Tableau III-2 : les valeurs calculées du moment magnétique total (μ_{tot}), les moments magnétiques partiels (μ_M) M ($M=\text{Co}, \text{Fe}$) en μ_B , le moment magnétique dans la région interstitielle (μ_{int}), l'énergie de Fermi E_F , et l'écart HM (E_g) des composés Semi-Heusler de $MVSb$ ($M=\text{Co}, \text{Fe}$).	47

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [1,2].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01. Tableau 1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

X_2YZ Heusler compounds

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

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

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [3]. Par exemple, les composés Heusler non- magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs largeurs de bande peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois.

La grande classe de composés X_2YZ magnétiques montre tous les types de comportement magnétique et propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [4], magnétocaloriques [5] et magnéto-structurales [6].

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 [7]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [8].

Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit : le chapitre I présente des généralités sur les alliages Semi-Heusler et leurs propriétés. Le chapitre II donne une idée générale sur l'ensemble des outils numériques, notamment les méthodes basées sur la DFT (Premièrement on discute les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe.). Le chapitre III regroupe l'essentiel du travail proprement dit. En l'occurrence, les principaux résultats des calculs ab-initio et les analyses élaborées. Enfin une conclusion récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Références :

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, *Verh DPG* 5(1903) 219.
- [3] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *AngewChem Int Ed* 46 (2007) 668.
- [4] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, *AppPhysLett* 42 (1983)202.
- [5] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, *Nat Mat* 4 (2005) 450.
- [6] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, *Nature* 439 (2006)957.
- [7] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *AppPhys Lett* 88 (2006) 032503.
- [8] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, *PhysRev B* 81 (2010)140402.

*CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉ SUR
LES SEMI-HEUSLER*

I-1 Définition

Les semi-heusler "Half-Heusler" sont des composés intermétalliques qui ont une grande puissance utilisée comme matériaux thermoélectriques à la production d'énergie. Il est bien connu que la plupart des semi-heusler possédant des propriétés thermoélectriques potentielles sont de type semi-conducteur en raison de la domination des électrons dans le transport.

Les semi-heusler sont des complexes divers : CrMSb, FeMSb, McoSb et MTiSn, où M peut être Ti, Zr, Hf ou un Combinaison de deux ou trois de ces éléments (Figure I-1).

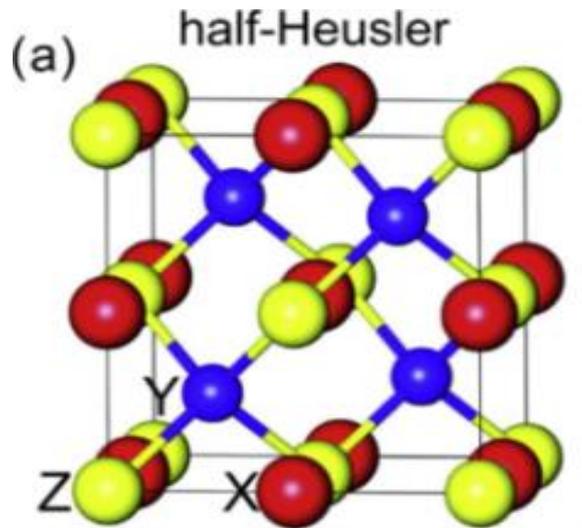


Figure I-1: la structure du semi-heusler

I-2 Les composantes du Semi-heusler:

En général, les alliages semi-heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peut être trouvées. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple : *NiMnSb*, *ZrNiSn*, *LuAuSn*. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

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

Figure I-2 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d’alliages Semi Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

I-3 Les Propriétés Physiques Des Semi-Heusler

I-3-1 Structure Cristalline

Les alliages semi-heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique à faces centrées (groupe spatial numéro 216, F- 43m, C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I-3).

Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l’interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [1].

Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1: Différents type d’occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1_b

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

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés.

Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau.

En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique.

L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le Tableau I-1) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl [2].

Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [3]

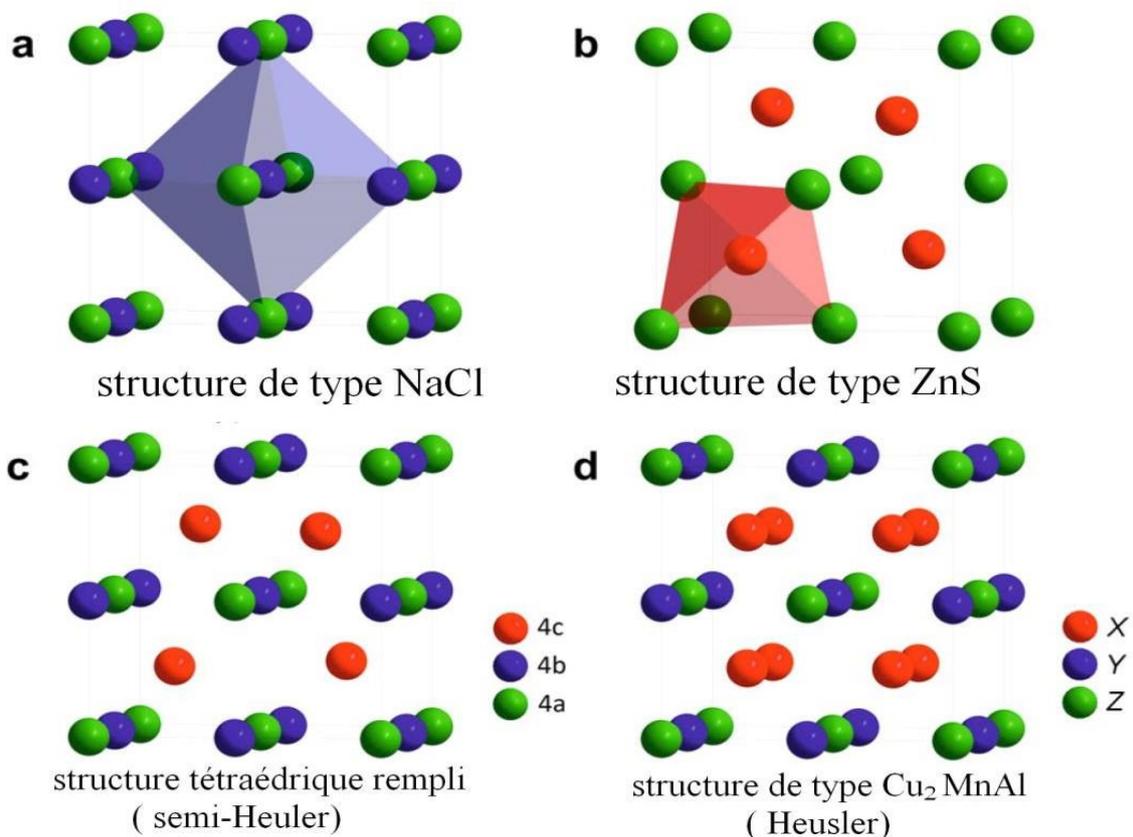


Figure I-3 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception! MgCuSb est un exemple qui représente arrangement atomique dans la plupart des alliages semi-Heusler [2,4], ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous réseau ZnS, et le Mg (électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

I-3-2 Les Propriétés Electroniques:

Il apparaît nécessaire de mettre en œuvre une description de la structure d'électroniques qui rende compte de la différence de nature chimique et leur liaison. Dans les calculs traditionnels structures électroniques basés sur la méthode d'approximation de la densité du spin local (LSDA), et l'approximation du gradient généralisé (GGA), il est possible d'obtenir des propriétés plus ou moins précises (structure de bande, densité d'état,....)

I-3-2-1 La Structure De Bande :

Le comportement des Heusler est décrit par la théorie de bandes.

Cette théorie stipule que les électrons ne peuvent occuper que certains niveaux d'énergies appelés bandes permises séparés par d'autres bandes appelées bandes interdites ou gaps.

Les bandes d'énergie se remplissent par les électrons d'atomes. Ceux -ci vont remplir les états jusqu'à une énergie appelée énergie de Fermi.

En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi, on aura soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant (Figure I-4).

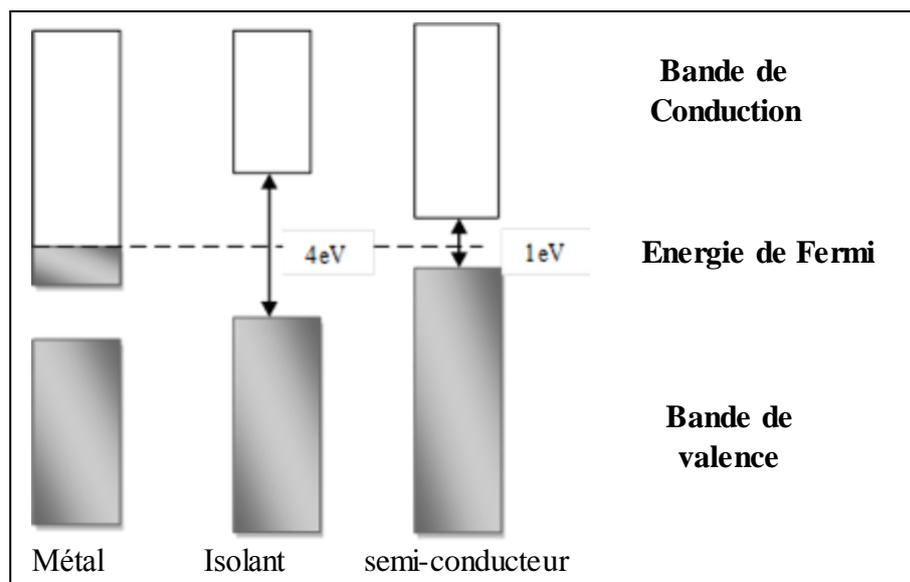


Figure I-4 : Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi donnant un métal, semi-conducteur ou un isolant

Les propriétés des électrons dans un solide qui contient 10^{23} atomes/cm³ sont très compliquées. Pour simplifier la résolution des équations d'ondes des énergies il est nécessaire d'utiliser la symétrie de translation et de rotation du solide.

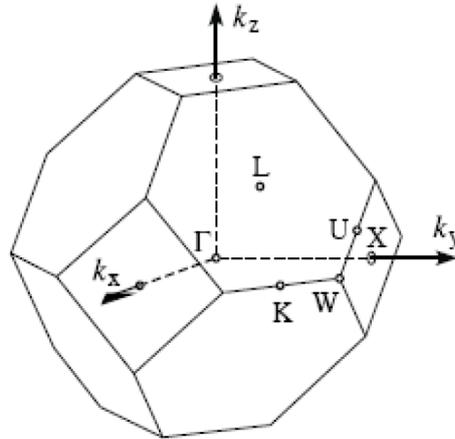


Figure I-5: Première zone de Brillouin d'un réseau cfc. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Un des points importants de la structure de bande est la valeur de l'énergie de gap, de point de vue théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique,

la structure de bande est calculée par la méthode FP-LAPW qui est basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité spin locale (LSDA)

Les résultats de structure de bande des trois composés sont schématisés dans les :

Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ , les trois directions de haute symétrie sont [100], [110] et [111].

Direction [100] : $\Gamma \rightarrow X$ (Δ)

Direction [110] : $\Gamma \rightarrow L$ (Λ)

Direction [111] : $\Gamma \rightarrow K$ (Σ)

Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la LSDA et la GGA.

I-3-3 Le Magnétisme Et Alliages Semi-Heusler

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la figure I-6. Dans la section I.4, il a été déjà mentionné que les matériaux semi-Heusler magnétiques de formule XYZ n'existent que pour X=Mn et Re. Ceci résulte de la nature localisée des quatre électrons 3d de Mn^{3+} et des électrons 4f, respectivement, qui portent le moment magnétique.

Expérimentalement, un petit moment magnétique induit se retrouve également dans le nickel et aussi dans les métaux de transition qui se trouvent dans la fin de la liste. En effet, cette circonstance ne peut être négligée du point de vue des règles simples. Parmi les composés Heusler contenant Re connus dans la littérature la plupart des composés semi-conducteurs ou des systèmes métalloïdes sont antiferromagnétiques, ayant une faible température de Néel [6,7].

Étant donné que les ions magnétiques occupent le sous réseau NaCl, la distance est grande ce qui suggère une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super-échange. Seuls quelques composés semi-Heusler ferromagnétiques sont décrits dans la littérature, par exemple NdNiSb et VCoSb [5,8].

Les composés semi-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques semi métalliques à haute température de Curie.

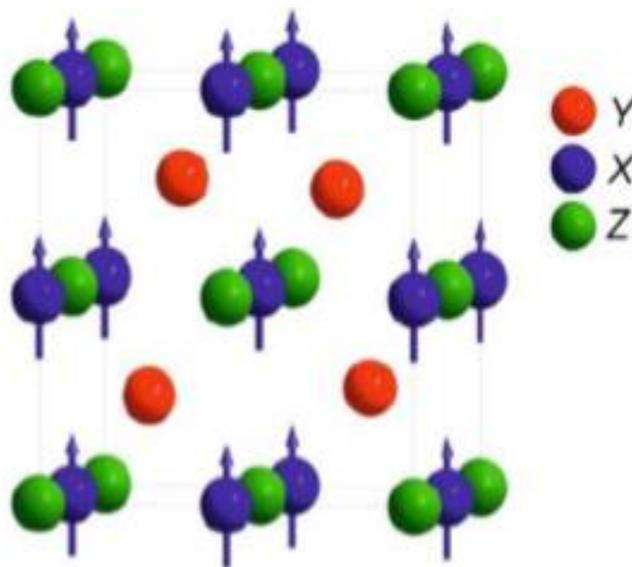


Figure I-6 : Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé.

I-3-3-1 Le Ferromagnétisme Semi-Métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, qui a conduit à un résultat inattendu.

Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme semi-métallique [4,10].

De Groot et al, ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [11].

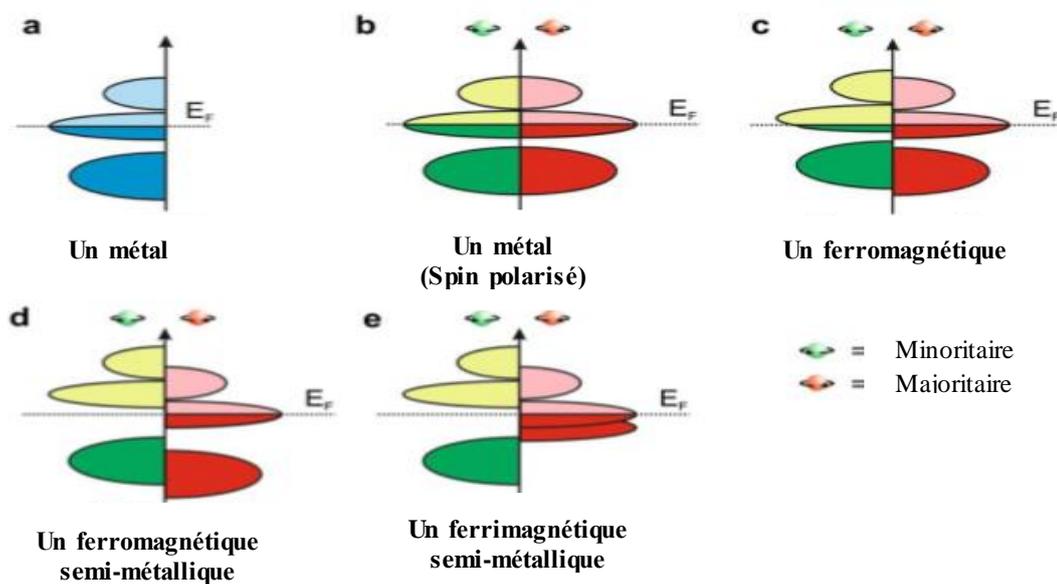


Figure I-7: Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.

La figure I-7 donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro et la disparition des interactions spin-orbite.

Comme la plupart des composés Heusler ne contiennent que des éléments 3d donc ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme semi-métallique.

I-3-3-2 Les ferrimagnétiques Composés semi-Heusler

Les composés semi-Heusler ne possèdent qu'un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la Figure I-8.

Dans la littérature, il existe de nombreux exemples de composés ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques, qui sont facilement supposés être des matériaux semi-Heusler.

En fait, la plupart de ces matériaux, par exemple CrMnSb, FeMnSb, cristallisent dans des types de structure différente de la structure semi-Heusler [8].

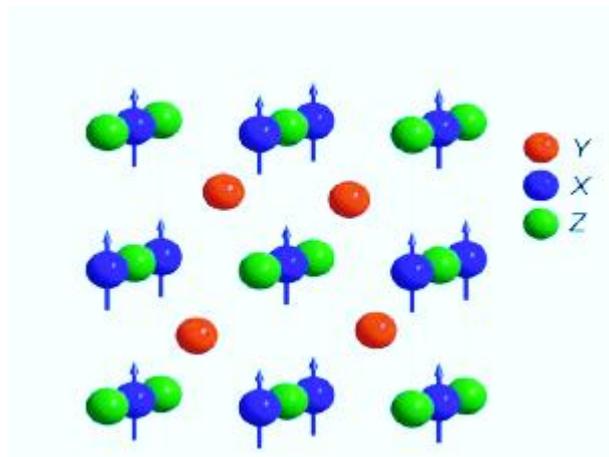


Figure I-8 : Composés semi-Heusler XYZ qui montrent un seul sous-réseau magnétique

Puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé.

I-4 La règle Slater-Pauling

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique m des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence (NV) par atome [12,13].

Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de m (NV), La première zone de la courbe Slater-Pauling est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($NV \leq 8$) et du magnétisme localisé, Ici, les structures liées principalement trouvées sont les bcc. Le second domaine est le domaine de concentrations élevées d'électrons de valence ($NV \geq 8$) et du

magnétisme itinérant. Dans ce domaine, des systèmes avec des structures fermées sont trouvés (cfc et hcp). Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant.

La figure I-9 montre la courbe Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette partie de la courbe. Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$m = Nv - 2n\downarrow \quad (1)$$

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

$$m_{XYZ} = Nv - 18 \quad (2)$$

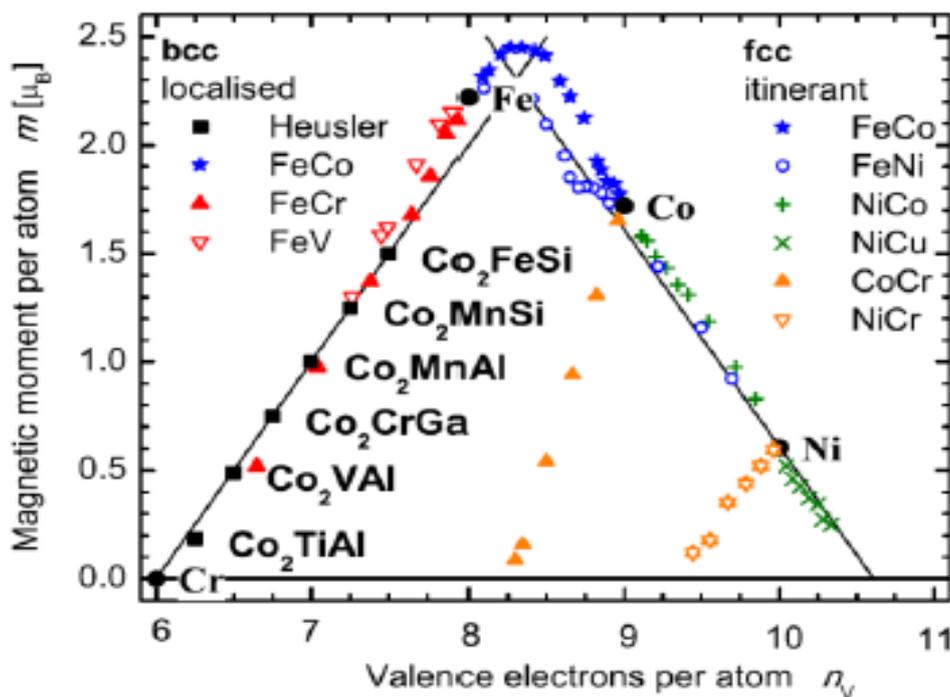


Figure I-9 : Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d et leurs alliages sont indiquées pour la comparaison

I-5 Définition d'un matériau semi-métallique :

Dans les années 1980, de Groot et al [14,15] sont les premiers qui ont postulé l'existence de ce nouveau type de matériau semi-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de fermi à l'intérieur de l'intervalle d'énergie de la densité d'états pour une orientation de spin mais possèdent un caractère métallique pour l'autre orientation de spin, cela signifie qu'une

polarisation ente les spins se produit de fermi. Cette polarisation (p) peut être définie comme suit:

$$P = \frac{N^{\downarrow}(E_F) - N^{\uparrow}(E_F)}{N^{\downarrow}(E_F) + N^{\uparrow}(E_F)}$$

Depuis son introduction par De Groot et ses collègues, la notion de half-métallique ferromagnétique a suscité un grand intérêt. Un semi-métal ferromagnétique idéale n'a qu'une seule direction de spin pour la conduction : la structure de bande en spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre présente un gap au niveau de fermi. En raison du gap pour un sens de spin, théoriquement la densité d'états à une polarisation en spin égale à 100% au niveau de fermi. Ce gap est observé pour la densité d'états dans une direction des spins au niveau de fermi, par exemple les spins majoritaire, de sorte que $N^{\downarrow}(E_F) = 0$, mais dans l'autre direction des spins minoritaire $N^{\uparrow}(E_F) = 1$, Cela provoque également une polarisation en spin égale à 100%.

I-6 L'électronique de spin (spintronique) :

L'électronique de spin est une discipline récente née de la rencontre de l'électronique et de magnétisme [16].

Elle permet d'améliorer les performances des dispositifs électroniques actuels mais surtout d'ouvrir de nouvelles possibilités. Pour l'instant, les recherches dans ce domaine ont surtout permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [17].

Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique.

Cette combinaison demande la plupart du temps d'associer plusieurs dans une seule structure ayant les propriétés désirées.

C'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [18].

Ce domaine de l'électronique a émergé dans les années 1988-1989 (Baibich88-Binash89) avec la découverte d'un effet résistif dépendant de l'aimantation dans un système multicouche : la magnétorésistance géante (GMR) (giant magnéto Resistance). L'intérêt pour ce phénomène physique a pris une ampleur considérable une dizaine d'années plus tard avec son exploitation progressive pour la réalisation de capteurs magnétiques dans les dispositifs commerciaux très

courants comme les têtes de lecture des disques durs. D'autres voies sont possibles pour créer des matériaux aux propriétés utiles en électronique de spin.

I-7 Les applications

Le semi-heusler est une classe impressionnante de matériaux avec un potentiel énorme pour différentes applications telles que :

- 1) Les applications énergétiques futures.
- 2) Ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois.
- 3) Les semi-conducteurs magnétiques dilués.
- 4) Dans La combinaison de différentes propriétés telles que la supraconductivité et les états topologiques de bord conduit à de nouveaux matériaux multifonctionnels, qui ont le potentiel de révolutionner.
- 5) Pour les systèmes d'énergie spatiale de radio-isotopes.
- 6) Dans la récupération de chaleur résiduelle de l'industrie automobile, Bile
- 7) Les applications technologiques en RAM de Disque dure.

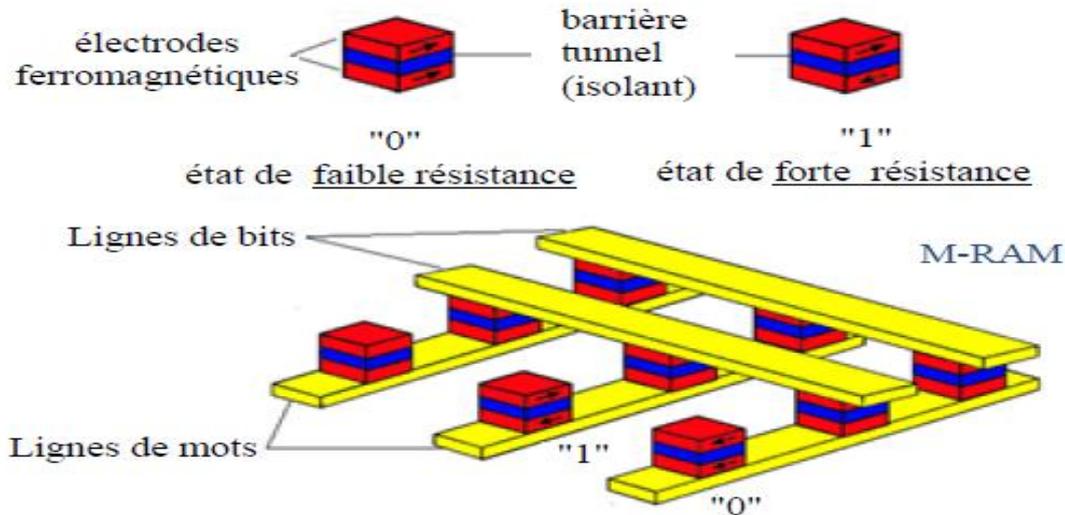


Figure I-10 : Schéma d'une MRAM

Référence

- [1] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D 40 (2007) 1507.
- [2] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391.
- [3] P. Villars, L.D. Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; 1991.
- [4] J. Nuss, M. Jansen, Z AnorgAllgChem 628 (2002) 1152.
- [5] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.
- [6] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, J Phys Condens Matter 17 (2005) 4991.
- [7] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, Phys Rev B 72 (2005) 094409.
- [8] F. Casper, C. Felser, Z Allgem Anorg Chem 634 (2008) 2418.
- [9] K. Hartjes, W. Jeitschko, J Alloys Compd 226 (1995) 81.
- [10] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 (1983) 1745.
- [11] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J Appl Phys 91 (2002) 8340.
- [12] J.C. Slater, Phys Rev 49 (1936) 537.
- [13] L. Pauling, Phys Rev 54 (1938) 899.
- [14] K. Kakeshita and K. Ullakko, MRS Bulletin 27, (2002) 105
- [15] R. Mullner, V. A. Chermenko and G. Kostorz, Ser. Mater. 49, (2003) 129.
- [16] K. Endo, T. Phayama and R. Kitamura J. Phys. Soc. Jpn. 19, (1964) 1494.
- [17] J. Kubler, Physica B 127, (1984) 257.
- [18] R. Dunlap, G. Stroink and K. Dini, J. Phys. F. Met. Phys. 16, (1986) 1083.

CHAPITRE II :
METHODE DE CALCULS

II-1 Introduction

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1], telles que les électrons, les noyaux... Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques.

Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits :

- la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes,
- l'essor formidable des moyens informatiques.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les chimistes et les physiciens théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born Oppenheimer, Hartree...) à développer un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique : tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

II-2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger décrit une particule par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \quad (2)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième au potentiel. Dans notre cas, nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui, pour un système à N électrons et M noyaux, s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k, \dots, \vec{R}_M) \quad (3)$$

\hat{H} étant l'opérateur hamiltonien pour le système formé de M noyaux et de N électrons. Les Coordonnées \vec{r}_i regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron i, les coordonnées \vec{R}_j celles du noyau k. \hat{H} peut se décomposer ainsi :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (4)$$

Le premier terme désignant l'énergie cinétique des noyaux, le second celui des électrons et les trois derniers représentant les énergies potentielles d'interaction entre : noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons [2].

Vu le nombre élevé de degrés de liberté (3N + 3M) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes (tridimensionnels à plusieurs corps), leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser.

Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation (I.4) dans le cas des systèmes poly électroniques à N corps, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices.

II-3 Approximation de Born Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [4]. La fonction d'onde nucléaire s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (5)$$

L'hamiltonien de l'équation (1,2) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique ;

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (6)$$

Ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux. Cette approximation 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 [5].

II-4 Approche de Hartree-Fock

Cette approximation est très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes ab-initio. Une solution exacte de l'équation (1.3) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes poly électroniques.

Afin de contourner cette difficulté, une première approximation, celle de Hartree, considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à n électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (mono électroniques), désignées par le terme « orbitale ». La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme :

$$\Psi (r_1, r_2 \dots \dots r_n) = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \dots \dots \Psi_n(r_n) \quad (7)$$

La fonction d'onde Ψ est appelée 'produit de Hartree'. La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen, d'où le nom de cette approximation : principe du champ moyen. Cette approximation ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spins. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange ; en d'autres termes le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin ζ doit être introduite, elle prend la valeur $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Pour tenir compte du principe de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [6] a été introduite. Dans cette approximation, la fonction d'onde multiélectronique Ψ est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde mono électroniques Ψ_i :

$$\Psi (x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (8)$$

Où $\Psi_j (X) = \varphi_j(r_j)\chi(\zeta_j)$ avec ζ_j la variable de spin ($\pm \frac{1}{2}$) et où les fonctions de spin sont orthonormées : $\int \alpha^*(\zeta_i) \alpha(\zeta_j) = \delta(\zeta_i, \zeta_j)$

En remplaçant la fonction et l'hamiltonien par leurs expressions, en tenant compte des conditions d'ortho normalisation de chaque fonction d'onde (fonction de spin comprise) on montre que l'énergie électronique peut s'écrire :

$$E_e = \sum_j \varphi_j^*(r) \left(-\frac{1}{2} \Delta_r + V_c(j) \right) \varphi_j(r) dr^3 + E_H + E_X \quad (9)$$

Où l'on a posé :

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r - r'|} dr^3 dr'^3 \quad (10)$$

Et

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\zeta_i, \zeta_j) \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r - r'|} dr^3 dr'^3 \quad (11)$$

(Intégrales d'échanges)

Pour s'assurer ensuite que Ψ correspond bien à l'état fondamental d'énergie minimum E_{HF} on procède à un calcul variationnel qui conduit à résoudre l'équation aux valeurs propres suivante :

$$-\frac{1}{2} \Delta \varphi_j(r) + \left(V_c(r) + V^H(r) + V_j^X(r) \right) \varphi_j(r) = \varepsilon_j \varphi_j(r) \quad (12)$$

Où l'on a introduit le potentiel coulombien créé sur l'électron j par tous les électrons i :

$$V^H(r) = \int \frac{\varphi_i^*(r') \varphi_i(r')}{|r - r'|} dr'^3 \quad (13)$$

et le potentiel d'échange :

$$V_j^X(r) = \int \frac{n_j^*(r, r')}{|r - r'|} dr'^3 \quad (14)$$

avec la densité d'échange définie par:

$$n_j^*(r, r') = -\frac{\sum_i \delta(\zeta_i, \zeta_j) \varphi_i^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j^*(r) \varphi_j(r')}{\varphi_j^*(r) \varphi_j(r')} \quad (15)$$

Où $V_c(r)$: énergie potentielle associée à l'interaction entre l'électron j et les

Ions du système.

$V^H(r)$: Énergie potentielle de l'électron j placé dans le potentiel créé par tous les autres électrons.

$V_j^*(r)$: Énergie d'échange d'origine purement quantique de l'électron j .

Pour obtenir l'énergie totale E_e nous multiplions l'expression de l'équation aux valeurs propres par φ_j et nous intégrons sur tout l'espace, ce qui conduit à:

$$\sum_j \int \varphi_j^* (T_j + V_c(j)) \varphi_j d\tau_j = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (16)$$

Ce qui donne pour l'énergie totale :

$$E_e = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (17)$$

À laquelle on ajoute une énergie E_Z d'interaction entre noyaux afin d'obtenir l'énergie totale du système.

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mon électronique de façon auto cohérente : à partir d'un ensemble d'états initiaux. Cette méthode qui assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

II-5 Théorie De La Fonctionnelle De La Densité

II-5-1 Fondement théorique

Au cours des trente dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory), venant compléter les méthodes HF et post HF, s'est révélée comme

particulièrement performante. Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

La théorie de la DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [7] et Fermi [8].

D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.

Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux Covalents et ioniques.

L'aspect mon électronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde. Dans le cas des méthodes Hartree-Fock, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde ρ , alors que Dans le cas de la DFT, l'énergie sera une fonctionnelle de la densité électronique ρ du système. Avant de passer aux fondements de la DFT, il nous faut d'abord définir ce qu'est la densité électronique ρ .

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction, comme une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ .

$$E = E(\rho) \quad (18)$$

Hohenberg et Kohn [9] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (19)$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (20)$$

L'avantage essentiel de cette théorie est l'énorme simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, car le problème à $3N$ variables est ramené à un problème d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions. Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental par une simple recherche du minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ . Elle s'écrit sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (21)$$

Où $F(\rho)$ est une fonction universelle qui ne dépend pas du système et V_{ext} est le potentiel créé par les noyaux. Malheureusement on ne connaît pas l'expression de la fonctionnelle $F(\rho)$.

Il faut donc trouver une approximation de $F(\rho)$ qui explicite l'expression à minimiser. Nous pouvons décomposer $F(\rho)$ sous la forme :

$$F(\rho) = T(\rho) + W(\rho) \quad (22)$$

Où T est l'énergie cinétique et W le terme d'interaction électronique. $W(\rho)$ peut lui-même s'écrire comme un terme de Hartree représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge ρ , plus des termes quantiques E_{xc} .

$$w(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}(\rho) \quad (23)$$

Et l'énergie totale devient

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + E_{xc}(\rho) \quad (24)$$

Le terme d'énergie $E_{xc}(\rho)$ (énergie d'échange et de corrélation) contient tous les effets multiélectroniques.

II-5-2 Théorèmes de Hohenberg et Konh :

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Konh (1964) [3], Qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

II-5-2-1 Théorème1 :

La densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (25)$$

Détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(r)$

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans (1.23).et par conséquent la densité de charge n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [19].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Konh.

II-5-2-2 Théorème 2 :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [20,21] découle du premier théorème et reconsidère le principe variation d'énergie en fonction de la densité électronique. Il l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité.

$F[\rho]$ Indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$, qui s'écrit :

$$F[\rho] = \left\langle \Psi_{GS}^{|\rho|} \left| T + V_{ee} \right| \Psi_{GS}^{|\rho|} \right\rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \dots (26)$$

Où $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelles de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int dr V_{ext}(r)\rho(r) \dots (27)$$

Et dont les propriétés sont :

- La valeur minimale de $E[\rho]$, où $\rho(r)$ est normalisée par $\int dr \rho(r) = N$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq 1.23). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamentale est celle qui minimise $F[\rho]$ [3, 22].
- La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (Eq1.1). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$.

II-5-3 L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham eusses l'idée, en 1965 [23], de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales Ψ_i des électrons.

Et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales Ψ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=a}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (28)$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales Ψ_i :

$$T_s(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_i(r) dr \quad (29)$$

(L'indice s fait référence à une seule particule)

A partir de la densité (1-22), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (30)$$

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

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_H[\rho] \quad (31)$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (Eq. 29) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de

Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr \quad (32)$$

Où la densité électronique est définie par l'expression (26)

II-5-4 Équations de kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (30), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(r)$, mais par rapport aux orbitales [24].

Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être ortho normales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'aurai pas la même forme). Il faut donc contraindre :

$$\int \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_j(r) dr = \delta_{ij} \dots (33)$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) dr (34)$$

Ou les coefficients ε_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de $E[\rho]$ avec les contraintes (Eq 27) est ensuite donné par la solution :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \Psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \Psi_j (35)$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} (36)$$

Comme le potentiel $V^{eff}(r)$, appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont toutes deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (36) est hermétique.

Donc la matrice ε_{ij} est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [25] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i (37)$$

Dans les codes de calcul de structures électronique reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq 30). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques.

Après résolution des équations (35), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [30] :

$$E_{GS} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}(\rho) - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr (38)$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (34) qui apparaît sous la forme :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (39)$$

$V_{XC}(r)$: est le potentiel d'échange et de corrélation

II-5-5 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ [37,11] (Eq. 29 et 34) :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (40)$$

Ou $\varepsilon_{XC}(\rho)$, désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. 31) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (41)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}^{LDA}(r) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (42)$$

La résolution auto cohérente des équations (38) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

La fonction $\varepsilon_{XC}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (43)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [22] :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (44)$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par les calculs de Monte- Carlo quantique de Ceperley et alder (1980) [27]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique, de $\varepsilon_c(\rho)$ [22].

Il existe ainsi différents para métrisations, numériques ou diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [26].

Utiliser l'approximation de la densité locale (Eq 37) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune $\varepsilon_c(\rho)dr$ électons, puis étendue sur tout l'espace les contributions individuelles $\varepsilon_c(\rho)\rho(r)dr$. On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des système très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [28,29] et ceux de Moruzzi et al. (1978) [30] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

N.B : Bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [31] proposa la méthode X_a comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xa}(r) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (45)$$

Avec le potentiel local V_{xa}

$$V_{xa}(r) = -\frac{3}{2} a \left(\frac{3}{2} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (46)$$

Dans l'expression (41), a désigne un paramètre initialement égal à 1, qui par la suite, a été évalué de façon auto cohérente pour tous les atomes neutres (Schwarz, 1972 [32]). Kohn et Sham ont réalisé que l'équation V_{xa} était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si $a=2/3$.

La méthode V_{xa} peut donc être vue comme formalise de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}a\left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad (47)$$

La dérivée fonctionnelle de (42) donne le potentiel de l'équation (41).

II-5-6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (48)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

II-6 Procédure d'auto cohérence du calcul du potentiel :

Le calcul d'un potentiel auto cohérent, ou d'une densité électronique auto cohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente (Self Consistent Field « SCF ») [23].

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions des atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'auto cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de ρ_{in} , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson.

Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq 30), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales Ψ_i de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} . On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in}

Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération). On détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - a)\rho_{in}^n + a\rho_{out}^n \quad (49)$$

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

N.B : lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas auto-cohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

Références

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/DFT>
- [2] P. Hessler, N. T. Maitra, K. Burke, *Journal of Chemical Physics*. **117**, (2002) 7281
- [3] E. Runge, E. K. U. Gross, *Physical Review Lett.* **52**, (1984) 997
- [4] O. J. Wacker, R. Kummel, E. K. U. Gross, *Physical Review Lett.* **73**, (1994) 2915
- [5] <http://www.physics.ohio-state.edu/~aulbur/dft.html>
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*. **136**, (1964) 864-871
- [7] G. Vignale, Rasolt, Mark, *Physical Review Lett.* **59**, (1987) 2360-2363
- [8] <http://chemistry.ncssm.edu/book/Chap9DFT>
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review*. **140**, (1965) 1133
- [10] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications, (1989) 145-147
- [11] Richard M. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, (2004) 173
- [12] http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory
- [13] J. Dobson et al, *Physical Review Lett* **96**, (2006) 073201
- [14] J. Tao and John P. Perdew, *Physical Review Lett.* **95**, (2005) 196403
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *Physical Review B* **23**, (1981) 5048
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Physical Review Lett.* **45**, (1980) 566
- [17] <http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis/thesis/node13.html>
- [18] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, (1989) 689
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, (1980) 1200
- [20] K. Burke, J. P. Perdew, and M. Levy, in *Modern Density Functional Theory*, J. M. Seminario and P. Politzer, Eds, Elsevier, Amsterdam (1995)
- [21] A. D. Becke, *Physical Review A* **38**, (1988) 3098
- [22] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, *Physical Review B* **40**, (1989) 1997
- [23] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **97**, (1992) 9173
- [24] D. Porezag and M. R. Pederson, *J. Chem. Phys.* **102**, (1995) 9345
- [25] D. R. Hamann, *Physical Review Lett.* **76**, (1996) 660
- [26] G. Ortiz, *Physical Review B* **45**, (1992) 328

Références

- [27] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Schffler, P. Blaha, and K. Schwarz. Computer Physics communications . **126**, (2000) 294-309
- [28] D. J. Singh, Physical Review. B. **60**, (1999) 16359-16363
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, (1990) 399
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, Physical. Review. Lett. **54**, (1985) 1192 [31] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, (1996) 545.
- [32] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Physical. Review. Lett. **74**, (1995) 387.
- [33] X. G.Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. chlg, M. Scheffler, Physical. Review. Lett. **81**, (1998) 1038
- [34] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler, Comp. Phys. Commun. **107**,(1997) 187
- [35] K .Schwarz, P.Blaha and Madsen, G. K. H, Comp.Phys.Commun (2001)
- [36] Weinert M., Wimmer E., and Freeman A. J, Physical. Review. B **26**, (1982) 4571

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 Introduction

Les matériaux magnétiques particulièrement les alliages semi-Heusler ont un grand intérêt pour les théoriciens et les expérimentateurs. Ils ont d'abord été considérés par Heusler [1, 4]. Les alliages plein et semi-Heusler ont exposés un effet de mémoire de forme magnétique, la super-élasticité induite par le champ magnétique et les changements à l'aimantation induite par la grand tension, ont récemment fait l'objet très attractif de recherches actuelles [2, 3].

Les composés de semi-Heusler présentent un ferromagnétisme semi-métallique HMF (Half Metallic Ferromagnétisme). Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi, alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMF ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [5].

Les propriétés physiques des solides tels que la structure électronique peuvent déterminer par plusieurs méthodes. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années.

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des alliages semi-Heusler de MVSb (M=Co, Fe).

III-2 Détails De Calcul

Les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques sont effectués par le code Wien2K [6]. En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

Afin de calculer les propriétés structurale, électronique et magnétique des composés MVSb (M = Fe, Co). Nous adoptons l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Dans ces calculs, la convergence était contrôlée par un paramètre de coupure $K_{max} = 7/R_{MT}$, K_{max} étant le plus grand vecteur de réseau réciproque utilisé dans l'onde plane et R_{MT} , le plus

petit de tous les rayons de sphère atomique. Les rayons Muffin-tin (MT) sont de 2,18 (a.u) pour V et 2,24 (a.u) pour Sb, Fe, et Co respectivement

L'énergie de coupure, a été prise -6.0 Ry. La convergence de charge sélectionnée est de 0,0001e pendant les cycles d'auto-consistance. Ces paramètres assurent la bonne convergence pour l'énergie totale.

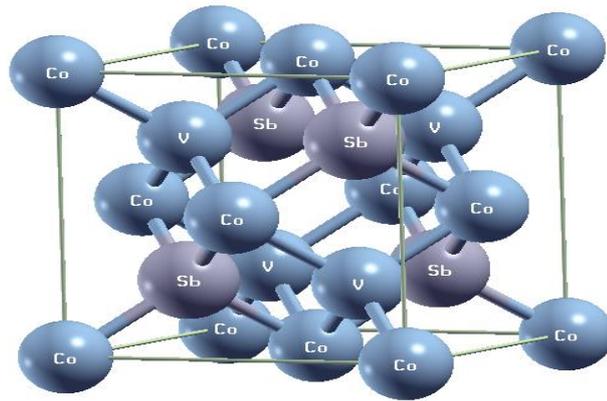


FIG.III.1 la structure adaptée par l'alliage semi-Heusler. Le réseau est constitué de 4 réseaux c.f.c. interpénétrés. Dans le cas de alliage semi-Heusler CoVSb.

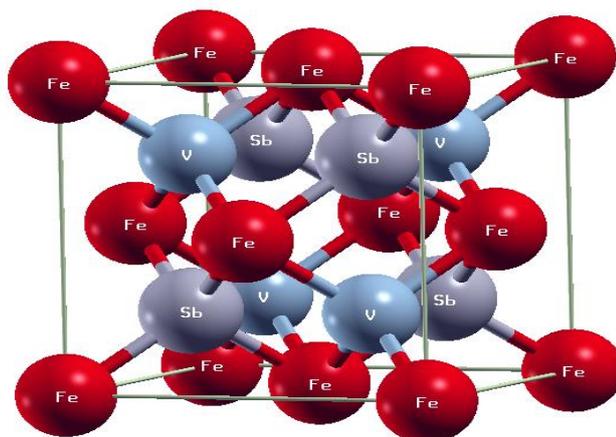


FIG.III.2 la structure adaptée par l'alliage semi-Heusler. Le réseau est constitué de 4 réseaux c.f.c. interpénétrés. Dans le cas des alliages semi-Heusler FeVSb

III-3 Résultats Et Discussion

III-3-1 Propriétés Structurales

Les composés semi-Heusler XYZ cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (fcc) avec le groupe spatial F-43m (n ° 216). Les atomes X et Y sont situés en position 4a (0,0,0) et 4b (1 / 4,1 / 4,1 / 4) . Les atomes Z occupent 4d (3 / 4,3 / 4,3 / 4), ces position assurent la stabilité du composé. La structure est analogue à la structure du mélange zinc-blende qui est commune à un grand nombre de semi-conducteurs.

Les constantes de réseau à l'équilibre des alliages semi-Heusler MVSb (M = Fe, Ni) sont calculées par l'énergie totale en fonction du volume pour l'état magnétique et non magnétique.

Les courbes d'énergie totale par rapport au volume de sont présentées sur les figures (III.3) et (III.4) pour CoVSb et FeVSb respectivement

L'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à T= 0K) se fait à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7, 8].

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

Avec :

E : est l'énergie totale.

E_0 : L'énergie à l'équilibre.

V : Le volume de la maille.

V_0 : Le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

B et B' : sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compression B est déterminé par la relation suivante :

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

L'équation de Murnaghan donne un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive.

Pour chaque courbe, nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un paramètre de maille donné. Ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé (à T= 0 K) qui peut être déterminé à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [3,4]. Ainsi que le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression à l'équilibre.

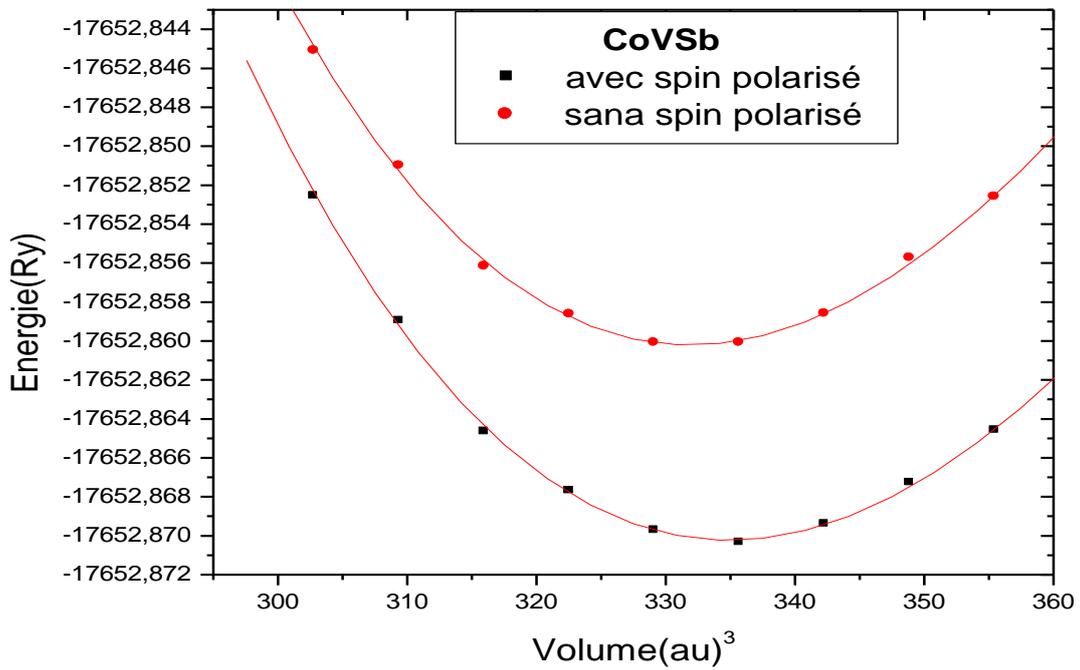


FIG.III.3 L'énergie totale en fonction du volume du CoVSb avec et sans spin polarisé.

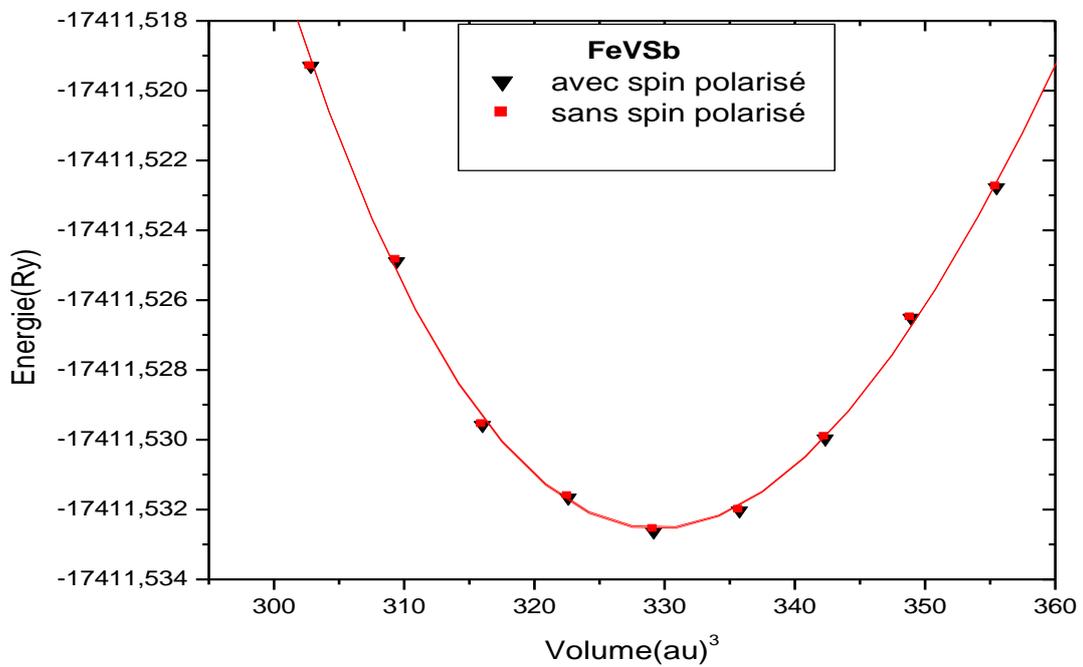


FIG.III.4 L'énergie totale en fonction du volume du FeVSb avec et sans spin polarisé.

A partir de ces figures, et pour les deux alliages, l'état magnétique est plus favorable que l'état non magnétique car elle a la plus faible énergie. Cela implique que l'état magnétique est plus stable que l'autre. Dans l'état magnétique La constante de réseau d'équilibre est de 5,83 Å pour FeVSb et de 5,80 Å pour CoVSb Les paramètres structuraux tels que le paramètre de maille, le module de compressibilité et Sa dérivée ainsi que l'énergie minimale obtenus lors des calculs sont présentés sur le tableau 1.

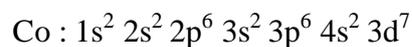
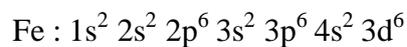
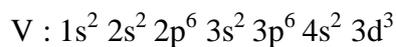
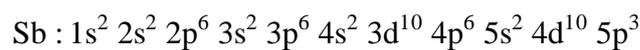
Tableau III-1: paramètre du réseau a (Å), Module de compressibilité B (GPa), B' dérivée B' , et l'énergie totale minimale E_{\min} (Ry)

Paramètre	CoVSb		FeVSb	
	Non-magnétique	magnétique	Non-magnétique	magnétique
a (Å)	5.8165	5.8341	5.8017 4.079[9]	5.8016 4.082[9]
B (GPa)	151.5673	146.4994	159.4450 167.75 [9]	159.9946 163.12 [9]
B'	3.5949	3.2448	3.7191 4.589[9]	3.7789 5.231[9]
E_{\min} (Ry)	-17652.860197	-17652.870231	-17411.532508	-17411.532547

III-3-2 Les propriétés électroniques du semi-heusler MVSb (M=Co, Fe)

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

Pour les quatre matériaux, on a adopté pour notre calcul les configurations électroniques suivantes



III-3-2-1 Structure de bande d'énergie

Dans la figure (III.5 (a)) on n'observe que les bandes obtenues présentent un gap d'énergie 0.8 eV, ce gap d'énergie se produit entre le haut de la bande de valence au point Γ et le bas de la bande de conduction au point X. alors que dans la figure (III.5 (b)) un chevauchement a été constaté entre les bandes d'énergie de structure et le niveau de fermi E_f . Cette différence entre les deux spins affirme que le composé CoVSb est un semi-métal.

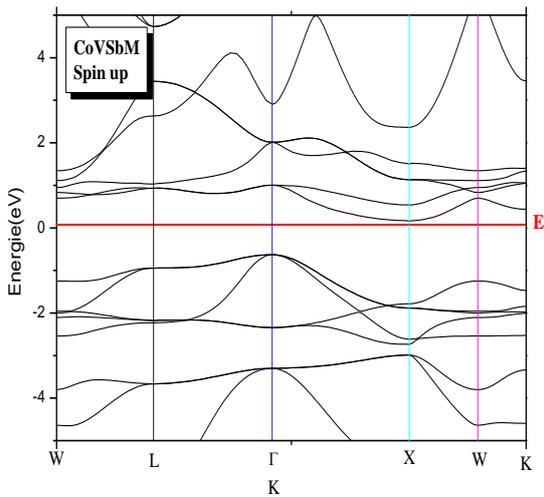


FIG.III.5-a La structure de bande de CoVSb avec spin polarisé "up" (\uparrow)

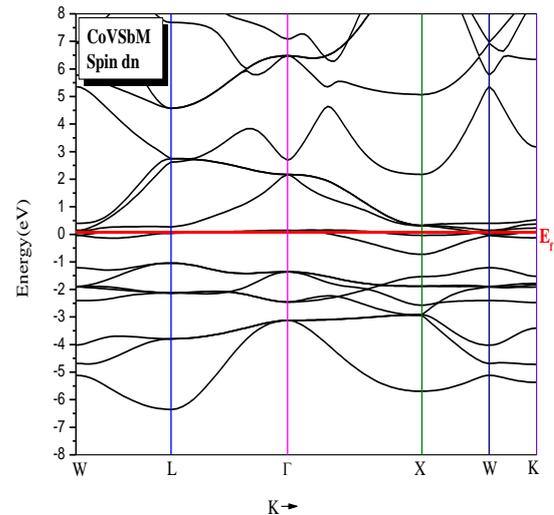


FIG.III.5-b La structure de bande de CoVSb avec spin polarisé "down" (\downarrow).

La figure III.6 montre les courbes de dispersion d'énergie de FeVSb qui présentent un gap d'énergie (indirect) de 0.334 eV, ce gap d'énergie se produit entre le haut de la bande de valence au point L et le bas de la bande de conduction au point X. les courbes de la structure de bande de FeVSb avec spin polarisé (spin "up" et "down") sont semblables, ce qui confirme que notre composé FeVSb est un semi-conducteur.

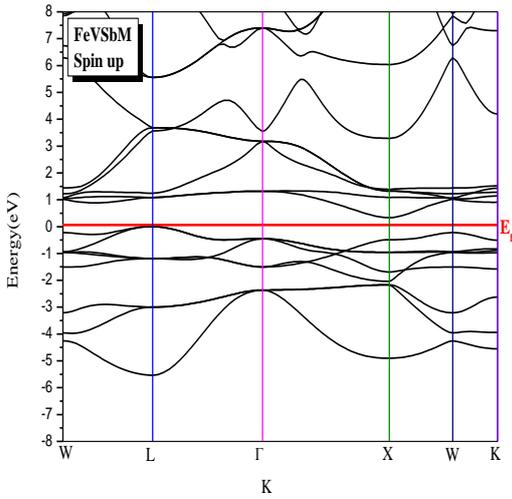


FIG.III.6-a La structure de bande de FeVSb avec spin polarisé "up" (↑)

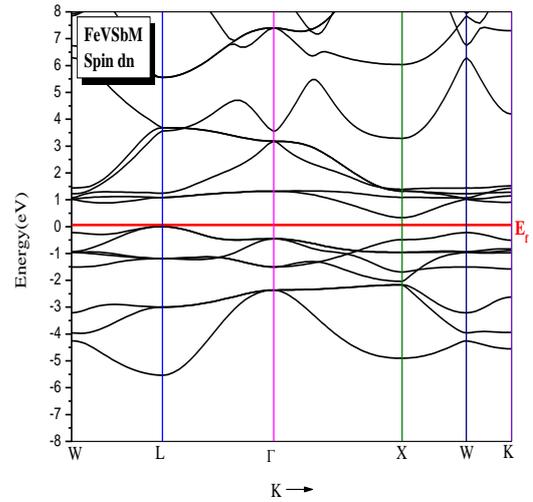


FIG.III.6-b La structure de bande de FeVSb avec spin polarisé "down" (↓).

III-3-2-2 Densité d'états (DOS) et les propriétés magnétiques :

Afin de comprendre les différentes contributions atomiques à la structure de bande, la densité totale d'états DOS de MVSb (M = Fe, Co) du composé semi heusler est représentée sur les figures (III.7) et (III.8).

D'après la figure (III.7), pour les alliages CoVSb, les états de spin-down montrent un caractère semi-conducteur tandis que les états de spin-up montrent une nature métallique. L'alliage CoVSb est donc un semi-métal. Le moment magnétique de spin est de **-1.00019** μB pour l'alliage CoVSb (voir le tableau 2). Cette valeur du moment magnétique est plus proche des valeurs précédemment rapportées [9]. Un moment magnétique entier est une caractéristique de CoVSb. Il y a 19 électrons de valence dans l'alliage CoVSb, et le moment magnétique total est conforme au comportement de Slater-Pauling des alliages semi Heusler

$$\mu_{tot} = Z_t - 18$$

où μ_{tot} et Z_t sont le moment magnétique total et le nombre total des électrons de valence respectivement. Le moment magnétique individuel des atomes de Co, V et Sb est de 0.354 μB , -1.218 μB et de 0,033 μB . La contribution maximale au moment magnétique total provient des atomes de Sb.

Sur la figure (III.8), le spin (\uparrow) et le spin (\downarrow) du FeVSb possèdent la nature de symétrie. Dans l'alliage FeVSb, les états de spin-up et spin-down montrent un caractère semi-conducteur. Ainsi, FeVSb est un semi-conducteur avec une énergie de gap de 0.33 eV.

Le moment magnétique de spin est de $-0,000 \mu_B$ pour l'alliage FeVSb (voir le tableau 2), l'atome de V montre un moment magnétique négatif tandis que les atomes de Fe et de Sb donnent un moment magnétique positif. La réduction du moment magnétique total de l'alliage FeVSb s'accompagne de l'hybridation entre les moments de spin positifs de Fe et Sb et le moment négatif des atomes de V.

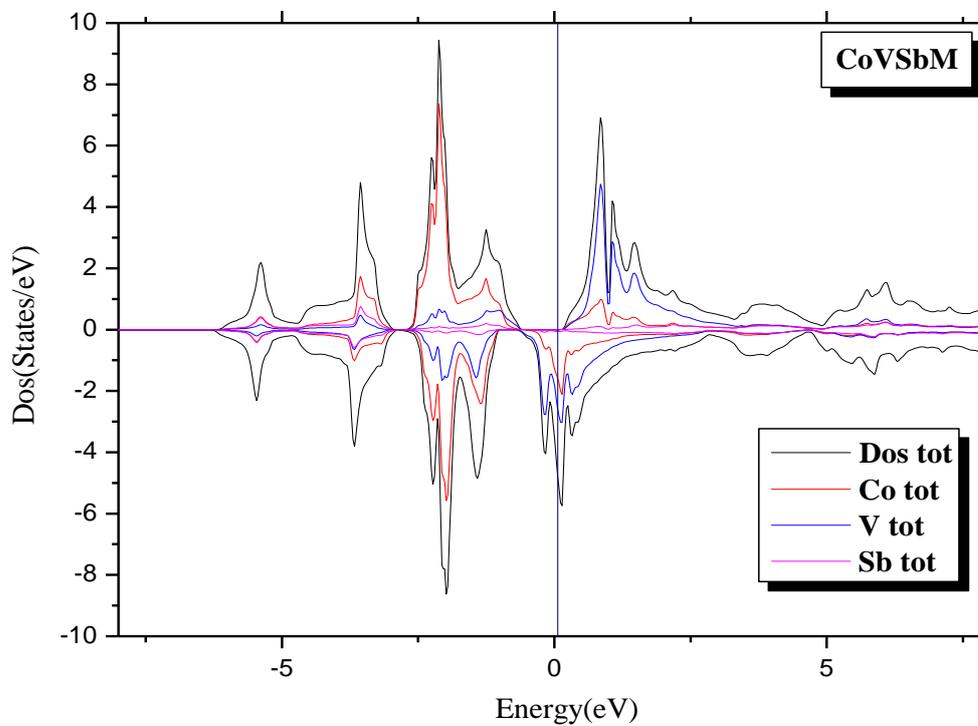


FIG.III.7 La densité d'états totale de CoVSb avec spin polarisé "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow)

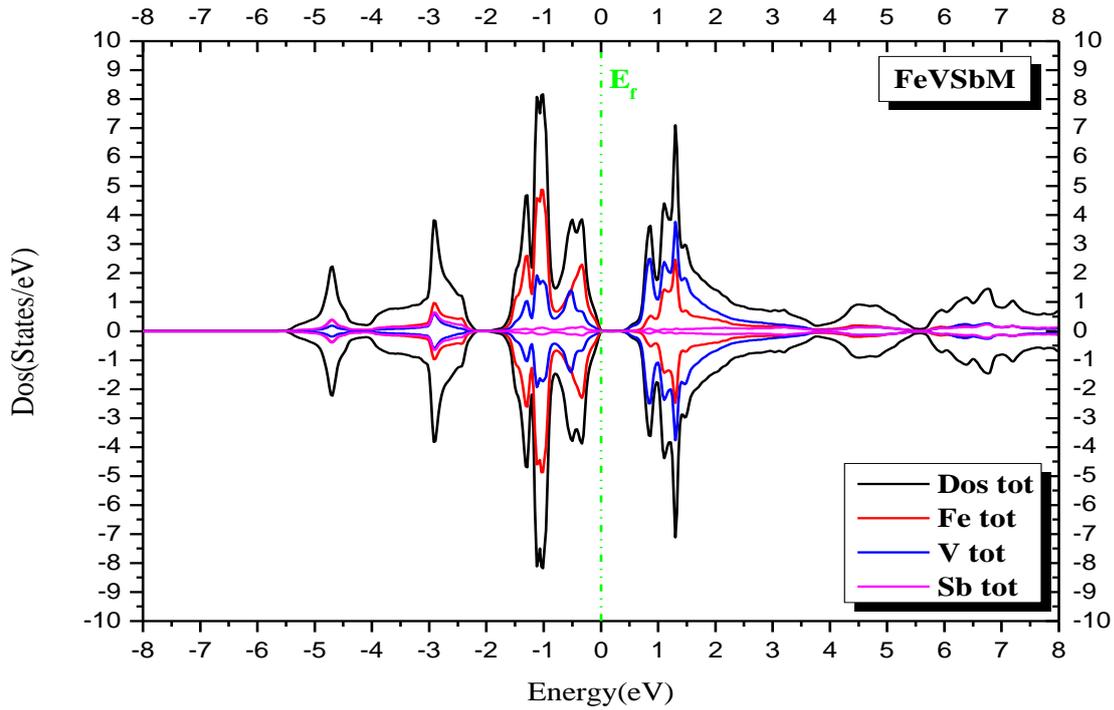


FIG.III.8 La densité d'états totale de FeVSb avec spin polarisé "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow)

Tableau III-2 : les valeurs calculées du moment magnétique total (μ_{tot}), les moments magnétiques partiels (μ_M) M (M=Co, Fe) en μ_B , le moment magnétique dans la région interstitielle (μ_{int}), l'énergie de Fermi E_F , et l'écart HM (E_g) des composés Semi-Heusler de MVSb (M=Co, Fe).

composé	$\mu_{tot}(\mu_B)$	$\mu_M(\mu_B)$	$\mu_V(\mu_B)$	$\mu_{Sb}(\mu_B)$	$\mu_{int}(\mu_B)$	E_F (eV)	HM gaps(eV)
CoVSb	-1.00019	0.35497	-1.21824	0.03378	-0.17070	0.61932	0.79338
FeVSb	-0.00000	0.00155	-0.00134	0.00002	-0.00023	0.58	0.328281

Références:

- [1] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **5**, (1903) 219
- [2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, *Appl. Phys.* **55**, (1984) 2151
- [3] V. A. Chernenko, V. A. L'vov, R. Mullner, G. Kostorz and T. Takagi, *Phys. Rev. B* **69**, (2004) 134410.
- [4] M. A. Blonco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, *J. Mol. Struct.Theochem.* **368**, (1996)245
- [5] K. Benabadji, *Mémoire de Magister*, (A B B) Tlemcen, (2009).
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (kalheinzSchwarz, Techn. Univeritat W ienna, Austria) (2001).
- [7] F. D. Murnaghan ; *Proc. Natl. Acad. Sci.USA* 30 244 (1944).
- [8] V.G. Tyuterev et N. Vast ; *Comp. Mat. Sc.* Vol. 38 350 (2006).
- [9] Bo Kong a, BoZhu a, YanChenga,b,n, LinZhang c, Qi-XianZeng d, Xiao-WeiSuna,c ;Structural, mechanical, thermodynamics properties and phase transition of FeVSb;*Physica B* 406 (2011) 3003–3010

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les semi-heusler représentant actuellement une classe importante des matériaux dans les domaines technologiques tels que les lasers et les diodes. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques des composés Semi-Heusler de MVSb (M=Co, Fe).

Cette étude sévère indispensable pour la relation qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux.

Dans notre étude, nous avons appliqué le code de calcul ab initio WIEN2k, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on a utilisé la méthode de (FP-LAPW) Pour étudier les propriétés structurales, la stabilité des phases, les propriétés électroniques et les propriétés magnétiques.

Dans ce travail du mémoire, nous avons présenté au premier chapitre des généralités sur les heusler et les semi-heusler, ainsi une brève description sur les applications.

Dans le deuxième chapitre nous avons décrit les idées de base derrière la DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW.

Le dernier chapitre contient les résultats des calculs. Nous présentons une analyse des propriétés structurales, électroniques, magnétiques des composés Semi-Heusler MVSb (M=Co, Fe).

Les principaux résultats obtenus lors de ce travail sont :

- 1- les propriétés structurales montrent que :
 - Les valeurs de paramètres de maille(a) dans l'état d'équilibre sont en bon accord avec les données expérimentales.
 - les deux composés CoVSb et FeVSb sont stables dans l'état magnétique.
- 2- les propriétés électroniques et magnétiques montrent que:
 - FeVSb est un semi-conducteur
 - CoVSb est un semi-métal ferromagnétique avec un moment magnétique de **-1.00019 μ B**.

L'objectif de cette étude et les résultats obtenus nous encouragent à étudier et découvrir d'autres composés des semi-heusler avec des bonnes propriétés...