



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

MEMOIRE DE MASTER

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nano-Physique

Thème :

***Étude des propriétés structurales et électroniques des
Alliages full Heusler***

Présenté par :

DJOURI Mounira

ROUCHA Ouahchia

Devant le jury composé de:

| | | | |
|---------------------|------------------------|-----|------------------------------------|
| Président du jury : | BOUDIA Khalthouma | MCA | Centre universitaire de TISSEMSILT |
| Encadreur : | BENALIA Salah Eddine | Pr | Centre universitaire de TISSEMSILT |
| Examineur : | BELFEDHAL Abdelmounaim | MCB | Université de Tيارت |

Année universitaire : 2018/2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- *A mon meilleur exemple ma mère
Zineb.*
- *A l'âme de mon père Abdelkader.*
- *A Mes frères*
- *A mes sœurs.*
- *A mes amies.*
- *A toute mes familles Et à tous ceux qui
ont donné une contribution ceux de
réalisation de ce mémoire*

Ouahchia

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

● *A toute ma famille.*

● *A tous mes amis et mes*

collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

Mounira

Remercient

Nous remercions en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir données la puissance la volonté et la santé durant toutes ces années pour terminer ce travail.

Nous tenons à exprimer notre gratitude et reconnaissance à notre encadreur le professeur Benalia Salah Eddine qui nous proposées ce sujet, pour son soutien et son aide, nous le remercie aussi pour la confiance qu'il nous avait accordées au cours de cette année.

Nous remercions beaucoup Mm BOUDIA Khalthouma , et Mr BELFEDHAL Abdelmounaim, pour avoir nous honorées et faire partie de notre jury.

Nous remercions nos parents et nos frères et toute la famille, et n'oublions pas nos amies qui m'ont aidé et soutenu durant mes études.

ملخص

درسنا سبائك هسلر من (Na_2CuSb , Na_2CuAs) باستخدام طرق المبادئ الأولى القائمة على نظرية

الكثافة الوظيفية (DFT) من خلال طريقة (FP-LMTO) التي يتم تنفيذها في رمز الحساب

MindLab. وذلك باستخدام التقريب LDA و GGA كما وضعت لتبادل والتبادل، لدينا تحديد الخصائص

الهيكلية والالكترونية، وهذا يسمح لنا بتحديد خصائص الخلية (a_0)، الأمثل وحدة لانضغاطية (B)

ومشتقاتها (B')، هياكل النطاق، قيم فجوة الطاقة.

الكلمات المفتاحية: GGA ،LDA ،FP-LMTO ،DFT ، Na_2Cu (As ،Sb)

Résumé

Nous avons étudié les Alliages Heusler du Na_2Cu (As,Sb) en utilisant des méthodes du premiers principes basées sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à travers la méthode (FP-LMTO) implémentée dans le code de calcul MindLab. En utilisant l'Approximation LDA et GGA tel que développées pour l'échange et corrélation, nous avons déterminé les propriétés Structurales, et électroniques, ceci nous a permis de déterminer le paramètre de maille (a_0), optimisé le module de compressibilité (B) et sa dérivé (B'), les structures de bandes, les valeurs des gaps en énergie.

***Mots clés* : Na_2Cu (As,Sb) , DFT ,FP-LMTO, LDA, GGA.**

Abstract

We have studied alloy Heusler of Na₂Cu (As, Sb) using first principles based on density functional theory (DFT) across the method (FP-LMTO) implemented in the MindLab calculation code, using the LDA and GGA Approximation as developed for the exchange and correlation, we have determined the Structural properties, This allowed us to determine the optimized mesh parameter (a_0), the bulk modulus (B) and it's derivative (B'), band structures, gap values in energy.

Key words: Na₂Cu (As, Sb) , DFT , FP-LMTO , LDA , GGA.

Sommaire

| | | |
|---|----------------------------------|----------|
| ➤ | <i>Introduction général.....</i> | <i>1</i> |
|---|----------------------------------|----------|

Chapitre I : Généralité sur les alliages Full-Heusler :

| | |
|--------------------------------------------|----------|
| <i>I.1.Introduction.....</i> | <i>3</i> |
| <i>I.2.Historique.....</i> | <i>3</i> |
| <i>I.3.Définition.....</i> | <i>4</i> |
| <i>I.4.Propriétés Structurales :</i> | |
| <i>I.4.1.Propriétés Cristallines.....</i> | <i>4</i> |
| <i>I.4.2.Propriétés Électroniques.....</i> | <i>5</i> |
| <i>I.5.Les applications.....</i> | <i>7</i> |
| <i>I.6.Conclusion.....</i> | <i>8</i> |

Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

| | |
|------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>II.1.Introduction.....</i> | <i>9</i> |
| <i>II.2.Equation de Schrödinger.....</i> | <i>9</i> |
| <i>II.3.Approximation de Born-Oppenheimer.....</i> | <i>10</i> |
| <i>II.4.Approximation de Hartree et Hartree-Fock.....</i> | <i>11</i> |
| <i>II.5.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....</i> | <i>12</i> |
| <i>II.5.1.Théorèmes de Hohenberg-khon.....</i> | <i>12</i> |
| <i>II.5.2.Les équations de Khon-Sham.....</i> | <i>13</i> |
| <i>II.5.3.La fonctionnelle d'échange-corrélation.....</i> | <i>16</i> |
| <i>II.6.Approximation de la densité locale (LDA).....</i> | <i>17</i> |
| <i>II.7.Approximation du gradient généralisée(GGA).....</i> | <i>19</i> |
| <i>II.8.Résolution des équations de Khon-Sham.....</i> | <i>19</i> |
| <i>II.9.La méthode FP-LMTO</i> | <i>22</i> |

Chapitre III : Résultats et Discussions :

Introduction.....26

III.2.Détail du calcul.....26

III.3.Propriétés Structurales.....26

III.3.1.Recherche de la stabilité structurale.....28

III.4.Propriétés Électroniques.....33

III.4.1.Structure de bande d'énergie.....33

➤ *Conclusion générale.....43*

➤ *Bibliographie44*

Liste des figures

Fig I.1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Fig I.2 : Schémas représentatives des mailles cubiques d'un full- Heusler (gauche) et d'un half- Heusler (droite)

Fig I.4:(a) composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X₂YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique [35]

Fig II.1: Interdépendance des équations de Kohn et sham

Fig II.2: Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) fonctionnelle de la densité.

Fig II.3: Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO

Fig II.4: Fenêtre de dialogue Mstudio-Mindlab

Fig III.1: variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé **Na₂CuSb**
Par l'approximation FP-LMTO-LDA à deux phases (X_A) et (L_{21}).

Fig III.2: variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé **Na₂CuSb**
Par l'approximation FP-LMTO-GGA à deux phases (X_A) et (L_{21}).

Fig III.3 : variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé **Na₂CuAs**
Par l'approximation FP-LMTO-LDA à deux phases (X_A) et (L_{21}).

Fig III.4: variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé **Na₂CuAs**
Par l'approximation FP-LMTO-GGA à deux phases (X_A) et (L_{21}).

Fig III.5: Structure de bande électronique de **Na₂CuSb** obtenue Par LDA dans la phase (X_A)

Fig III.6: Structure de bande électronique de **Na₂CuSb** obtenue Par LDA dans la phase (L_{21}).

Fig III.7: Structure de bande électronique de **Na₂CuSb** obtenue Par GGA dans la phase (X_A).

Fig III.8: Structure de bande électronique de Na_2CuSb obtenue Par GGA dans la phase (L_{21}).

Fig III.9: Structure de bande électronique de Na_2CuAs obtenue Par LDA dans la phase (X_A).

Fig III.10: Structure de bande électronique de Na_2CuAs obtenue Par LDA dans la phase (L_{21}).

Fig III.11: Structure de bande électronique de Na_2CuAs obtenue Par GGA dans la phase (X_A).

Fig III.12: Structure de bande électronique de Na_2CuAs obtenue Par GGA dans la phase (L_{21}).

Introduction générale



Introduction générale

L'électronique a connu un développement immense pendant les trois dernières décennies, mais peu d'attention a été dédiée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés. Toutefois, un nouveau champ en électronique, la spintronique, à largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'un électron a un spin en plus de sa charge. Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintroniques. Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « Semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a simulé un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques.

Une classe prometteuse parmi ces matériaux sont les alliages **Heusleres** et plus précisément celle des **Heusleres** ferrimagnétiques à base de magnésium (*Mn*) qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques [1-4]. Cette classe est de type Mn_2YZ , où $Y = Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Zn$, et Z représente les éléments du groupe *III, IV* ou *V* du tableau périodique. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [5]. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires. Parmi les alliages **Heusleres** de type Mn_2YZ , nous avons Mn_2VAI [6] qui fut le premier à être proposé comme un semi-métal ferrimagnétique (HMF : Half Metallic

Introduction générale

Ferromagnetism) et a été étudié en détail expérimentalement et théoriquement [7]. Plus tard, les structures de bandes ont été étudiées dans la série d'alliages de type Mn_2VZ ($\text{Z} = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, et Sn}$).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend :

- Une introduction générale dans laquelle on a cité le rôle de la simulation et la modélisation en science des matériaux.
- Le chapitre I, représente une description de la structure Heusler ainsi que le domaine d'application des Heuslers.
- Le chapitre II, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Le chapitre III, nous résumons nos résultats et leurs interprétations.
- Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I :
***GENERALITE SUR LES
ALLIAGES « FULL
HEUSLER »***



Ces dernières années, plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux ternaires du groupe *III-VI – V* (représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique) qui se cristallisent dans la structure Heusler, ces composés ont attiré l'attention des physiciens en raison de leurs larges applications technologiques (les cellules solaires, diodes électroluminescentes. Détecteurs). Actuellement des recherches ont été effectuées dans plusieurs domaines d'application, tel que la technologie des semi-conducteurs : domaine de l'optique non linéaire ; et les applications optiques de conversion de fréquence dans le domaine des lasers.

I-1 - Historique :

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903[8], Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl [9]. Se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stoechiométrie de type 01,01,01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02,01,01. La (figure I.1) montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

| X_2YZ Heusler compounds | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| 2.20 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| 0.98 | 1.57 | | | | | | | | | | | 2.04 | 2.55 | 3.04 | 3.44 | 3.98 | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 0.93 | 1.31 | | | | | | | | | | | 1.61 | 1.90 | 2.19 | 2.58 | 3.16 | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 0.82 | 1.00 | 1.36 | 1.54 | 1.63 | 1.66 | 1.55 | 1.83 | 1.88 | 1.91 | 1.90 | 1.65 | 1.81 | 2.01 | 2.18 | 2.55 | 2.96 | 3.00 |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 0.82 | 0.95 | 1.22 | 1.33 | 1.60 | 2.16 | 1.90 | 2.20 | 2.28 | 2.20 | 1.93 | 1.69 | 1.78 | 1.96 | 2.05 | 2.10 | 2.66 | 2.60 |
| Cs | Ba | | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 0.79 | 0.89 | | 1.30 | 1.50 | 1.70 | 1.90 | 2.20 | 2.20 | 2.20 | 2.40 | 1.90 | 1.80 | 1.80 | 1.90 | 2.00 | 2.20 | |
| Fr | Ra | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.70 | 0.90 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | |
| | | 1.10 | 1.12 | 1.13 | 1.14 | 1.13 | 1.17 | 1.20 | 1.20 | 1.10 | 1.22 | 1.23 | 1.24 | 1.25 | 1.10 | 1.27 | |
| | | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | |
| | | 1.10 | 1.30 | 1.50 | 1.70 | 1.30 | 1.28 | 1.13 | 1.28 | 1.30 | 1.30 | 1.30 | 1.30 | 1.30 | 1.30 | 1.30 | |

(Figure I-1) : 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 **Heusleres** peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence. Par exemple, les composés **Heusleres** non-magnétiques avec environ **27** électrons de valence sont supraconducteurs [10].

-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.

I-2-Définition :

Les alliages **Heusler** sont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les **Heusler** sont la formule générale X_2YZ , où **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 soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple **Co₂MnSi**, **Fe₂Val** [11-12]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple **LiCu₂Sb** et **YPd₂Sb** [13]. Ici Électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union, l'élément international de chimie pure et appliquée (UICPA)

I-3-Propriétés des Heusleres :

I-3-1-Propriétés Structurales :

Les alliages **Heuslers** sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique :

- La première famille est la famille des **Full-Heuslers**. Les Alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où **X** est souvent un métal de transition comme **Cu**, **Ni** ou **Co**, **Y** est Souvent **Mn** ou **Fe**, et **Z** est souvent un semi- conducteur.
- La deuxième famille est les **Half-Heuslers**. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ. La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas

des **Full-Heusler**, elle est formée par quatre cubiques faces centrées (deux d'atomes X, un atome Y et un atome Z).

Un schéma des mailles d'un **Full-Heusler** d'un **Half-Heusler** sont présentées sur la **figure (I-2)**.

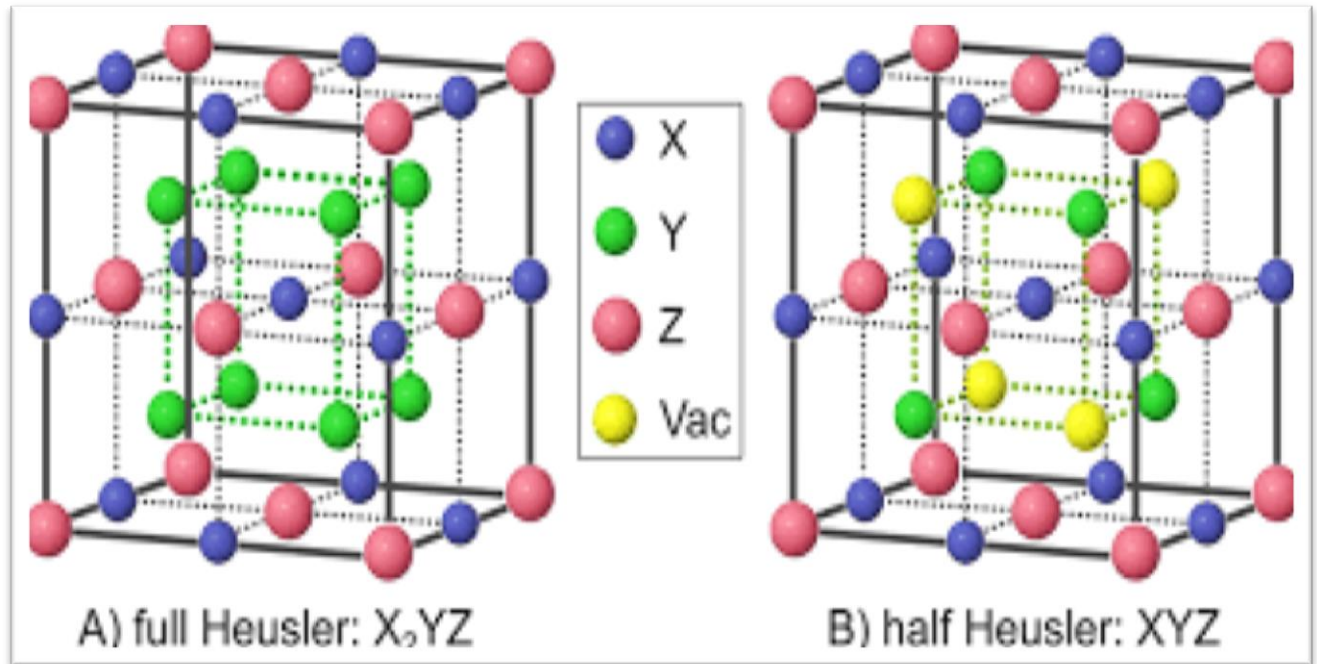


Figure I-2 : Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite).

Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous deux phases cristallographiques différentes.

- La première phase, est la phase X_A où tous les atomes sont parfaitement arrangés.
- La deuxième phase, est la phase I_{210} où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes.

L'ordre cristallographique peut modifier significativement les propriétés magnétiques des alliages Heuslers comme l'aimantation à saturation où la température de Curie.

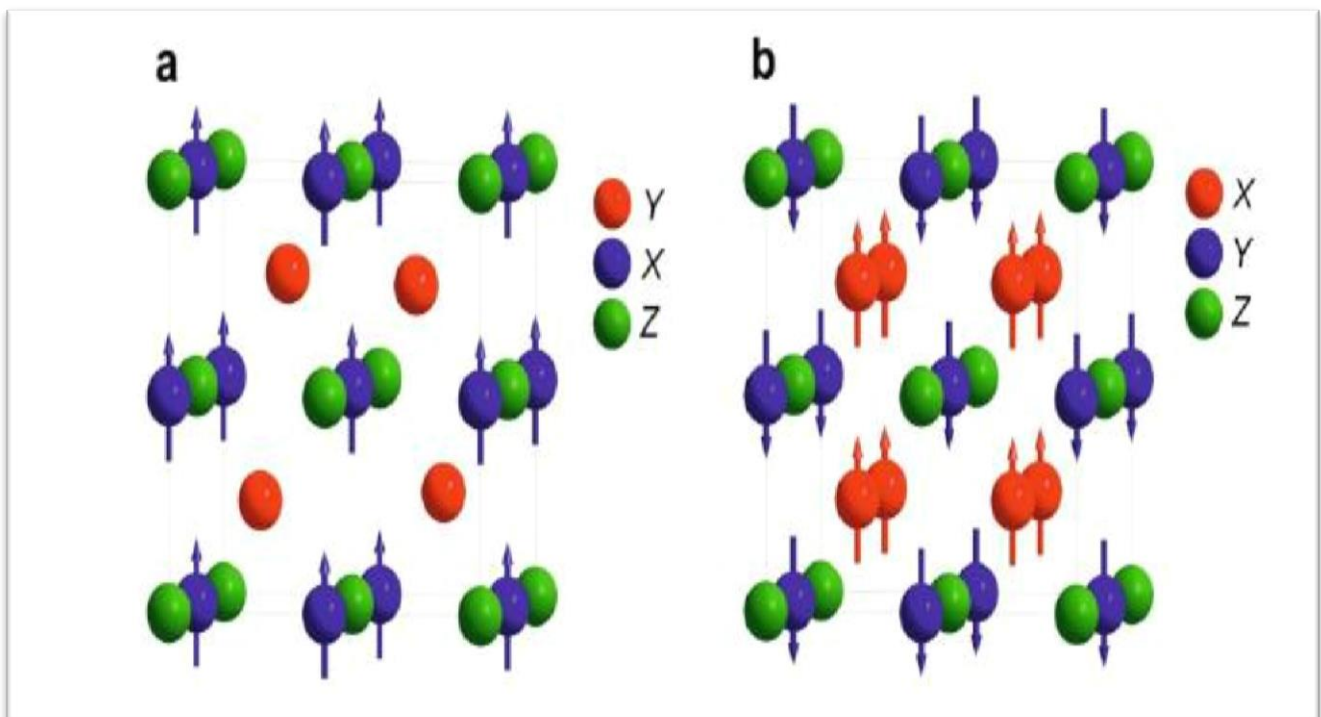
I-3-2-Propriétés électroniques :

Les alliages de **Heusler** ont attiré la communauté scientifique en 1903 lorsque **F. Heusler** trouva ferromagnétique [14-31]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure

cristalline a été déterminée comme structure cubique à face centré. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dadécennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés **Heusler** ont été publiés dans les années 1970 [32-33]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans **MnNiSb** par de **Groot et al** [35] et dans **Co₂MnSn** par Kübler et al [35]. en 1983 pour que les matériaux **Heusler** retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique

Dans les composés **Heusleres** X₂YZ la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé. En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés **Heusleres** X₂YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique [34-35].



(Figure I-3) : (a) composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X₂YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique [35]

I-4-Les applications :

Ces dernières décennies, les alliages **Heusler** ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs.

L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère semi-métallique ; Ce caractère a été prédit par de Groot et al. en 1983 pour les **Half-Heuslers** [36] Plus tard, en 2002, **Galanakis et al.** [37-38] ont prédit que les alliages **Full-Heusler** sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrons dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux **Heusler** comme des électrodes dans des jonctions tunnel, des valeurs élevées ont été mesurées : une valeur de 330% avec une électrode de **Co₂FeAl** [39] et Ishikawa et al. une valeur de 182% avec des électrodes de **Co₂MnSi** et une barrière de **MgO** [40] Bien que ces valeurs soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages.

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages **Full-Heuslers**. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les **Full-Heuslers**, dont la maille ne possède pas de sites vacants, montrent des températures de Curie plus élevées que les **Half-Heuslers**. Par exemple, dans l'alliage **Co₂MnSi**, la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage **Co₂FeGa**, supérieure à 1100 K [41] à l'exception d'autres demi-métaux comme la magnétite (**Fe₃O₄**), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages **Heusler** les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs. En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages **Heusler** possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible, En effet, **Liu et al.** [42] ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage **Co₂MnSi** est de $0,6 \times 10^{-4}$. Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau ainsi, ces alliages pourraient remplacer dans les dispositifs hyperfréquences actuels, Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage **Co₂FeAl**, avec une valeur de 1×10^{-3} [43] et l'alliage **Co₂MnSi** avec une valeur de 3×10^{-3} [44]. Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages **Heusler** sont loin des prédictions théoriques, Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il

reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages **Heusler** à modérer leur forme avec un champ appliqué, Sous l'état d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique, a beaucoup été étudiée dans l'alliage **Ni₂MnGa** qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champs relativement faible



I-5-Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel lathèse s'inscrit. Les alliages **Heuslers** 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. Cependant, une difficulté liée à l'utilisation des alliages de **Heusler** sous forme de couches minces provient de la nécessité qu'ils soient épitaxiaux et ordonnés qu'ils présentent des propriétés ferromagnétiques convenables (aimantation à saturation élevée, faible facteur d'amortissement magnétique ...). Malgré des nombreux travaux sur ces alliages, beaucoup de mécanismes restent mal compris, comme montré par les écarts entre prédictions théoriques et résultats expérimentaux. Cela justifie le fait que, plus de cent ans après sa découverte, le nombre de travaux sur ces alliages ne cessent de s'agrandir.

Chapitre II

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)



Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT). Cette méthode fait partie des méthodes *ab-initio* qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier Equation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile.

II.1. Equation de Schrödinger

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

Où : E : est l'énergie totale du système.

Ψ : est la fonction d'onde du système.

H : est l'Hamiltonien total du système.

On peut écrire L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction :

Soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.)[1] :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$\hat{T}_n = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n}$: l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_e = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e}$: l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$: l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$: l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [2] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quel que soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe donc d'un système de $N_n + N_e$ particules en interaction à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [2] :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e}$$

L'approximation de **Born-Oppenheimer** est adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, qui est la solution de l'équation de **Schrödinger** dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R) \cdot \Psi_e(r) \tag{II.3}$$

Où : $\Psi_n(R)$ est la fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_e(r)$ est la fonction d'onde électronique.

II.3. Approximation de Hartree et Hartree-fock :

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\Psi_{approx} = \Psi_1(r_1).\Psi_2(r_2).....\Psi_N(r_N) \tag{II.4}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de **Pauli** n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «**Hartree-Fock** » [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode Variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{II.5}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \tag{II.6}$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ d'équation (II.6) est issu directement du hamiltonien H. il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de **Bravais**.

Le second terme potentiel $U_i(r)$ de l'équation (II .6) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad (\text{II .7})$$

Où :

$$\rho_i(r') = \sum_{j=i} |\Psi(r')|^2 \quad (\text{II .8})$$

Pour chaque densité électronique au point r' , il existe N équations de la forme (II .6), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

La **DFT** (théorie de la fonctionnelle de la densité), de son nom, elle est basée sur la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas de la méthode de **Hartree et Hartree-Fock**[5,6].

En fait, l'idée utilisée la densité électronique débite avec les travaux de **Thomas**[7] et **Fermi**[8] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de **Hartree-Fock** à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. **Dirac** a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de **Thomas** et **Fermi** une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche

II.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'étude de **Hohenberg-Kohn**[9] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par **Thomas-Fermi**. L'approche de **Hohenberg** et **Kohn** s'applique pour tout système à plusieurs

particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

- 1- Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le Potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental. En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental ρ^{fond} . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.
- 2- Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ^{fond} .

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe vibrationnelle. On a donc :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (II.9)$$

Avec:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (II.10)$$

Avec $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho]$ l'énergie cinétique et $V[\rho]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système de N_e électrons interagissant.

II.4.2. Les équations de Kohn-Sham :

L'idée de *Walter Kohn* et *Lu Sham* [10] en 1965 est de ramener le système de N_e électrons interagissant à Un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce

Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\psi(r)$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes monoélectroniques $\Phi(r)$ appelées états de **Kohn-Sham**. On note $T_{\text{ind}}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{\text{ind}}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de **Hartree** :

$$V_{\text{ind}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II .11})$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II .12})$$

ET:

$$E_{\text{HF}} = T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{II .13})$$

Avec $E_{\text{xc}}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques

$$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{ind}}[\rho] + V[\rho] - V_{\text{ind}}[\rho] \quad (\text{II .14})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (II.13) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_{\text{ind}}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II.15})$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(r) dr = 0$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II.16) est donc constant. On peut alors définir un potentiel

Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de *Kohn-Sham*:

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.16})$$

Avec le potentiel de Hartree ;

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} \quad (\text{II.17})$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.18})$$

Avec (II.16) et (II.18) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des N_e équations de Schrödinger nanoélectroniques qui permet de trouver les N_e états Kohn-Sham $\Phi_i(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}), i=1 \dots \dots \dots, N \quad (\text{II.19})$$

Avec ε_i les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn-Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.20})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II-1). Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes ou les électrons sont peu corrélés, les états Kohn-Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ψ_e de N_e électrons du système.

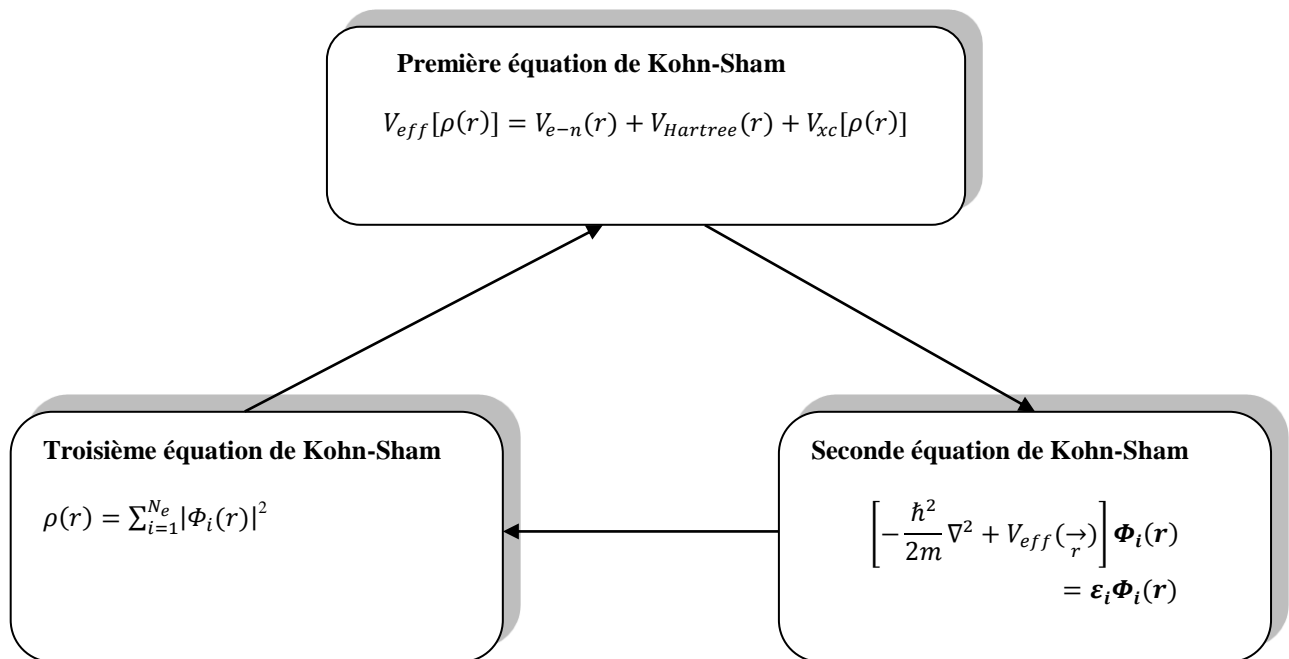


Figure (II.1) : Interdépendance des équations de Kohn et sham.

II.4.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de *Kohn* et *Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la

Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slate* représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations

II.5. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho_e]$ s'écrit [11] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}(\rho) dr \quad (\text{II - 21})$$

Où \mathcal{E}_{xc} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ et Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (II-21) devient:

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mathcal{E}_{xc}(xc) + \rho(r) \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad (\text{II - 22})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}^{LDA}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.23})$$

Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La fonction $\mathcal{E}_{xc}(\rho_e)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suite :

$$\mathcal{E}_{xc}(\rho) = \mathcal{E}_c(\rho) + \mathcal{E}_x(\rho) \quad (\text{II.24})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange Dirac [12]:

$$\mathcal{E}_x(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II.25})$$

Des valeurs précises de $\mathcal{E}_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs **Monte-Carlo** quantique de **Ceperley** et **Alder** (1980) [13]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\mathcal{E}_c(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à **Hedin** et **Lundqvist** (1971) [14].

En utilisant la LDA (II.21) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r)\mathcal{E}_{xc}(\rho)dr$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de **Zunger** et **Freeman**[15,16], ainsi que ceux de **Moruzzi** et **al.** (1978) [17].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par **Slater** en 1951 [18], où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode **Hartree-Fock**. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{X\alpha}^{LDA}(r) \right) \Phi_i(r) = \mathcal{E}_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.26})$$

Avec le potentiel local $V_{X\alpha}$:

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II.27})$$

Dans l'équation (II-28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à **1**. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par **Schwartz[19]**. Il faut aussi noter que **Kohn** et **Sham** ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4}\right]^{1/3} \int \rho(r)^{1/3} dr \quad (\text{II.28})$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II.28).

II.6. La méthode du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [20,21] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de \mathbf{r} qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II.29})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. à titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [22,23]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA[24].

II.7. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de **Kohn-Sham**(II-19) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de **Kohn-Sham** écrites sous la forme:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.29})$$

Où les $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de **Kohn-Sham** revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de (KS) pour les points de symétrie dans la première zone de **Brillouin** permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la *Figure (II-2)*. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.30})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.21).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.31})$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

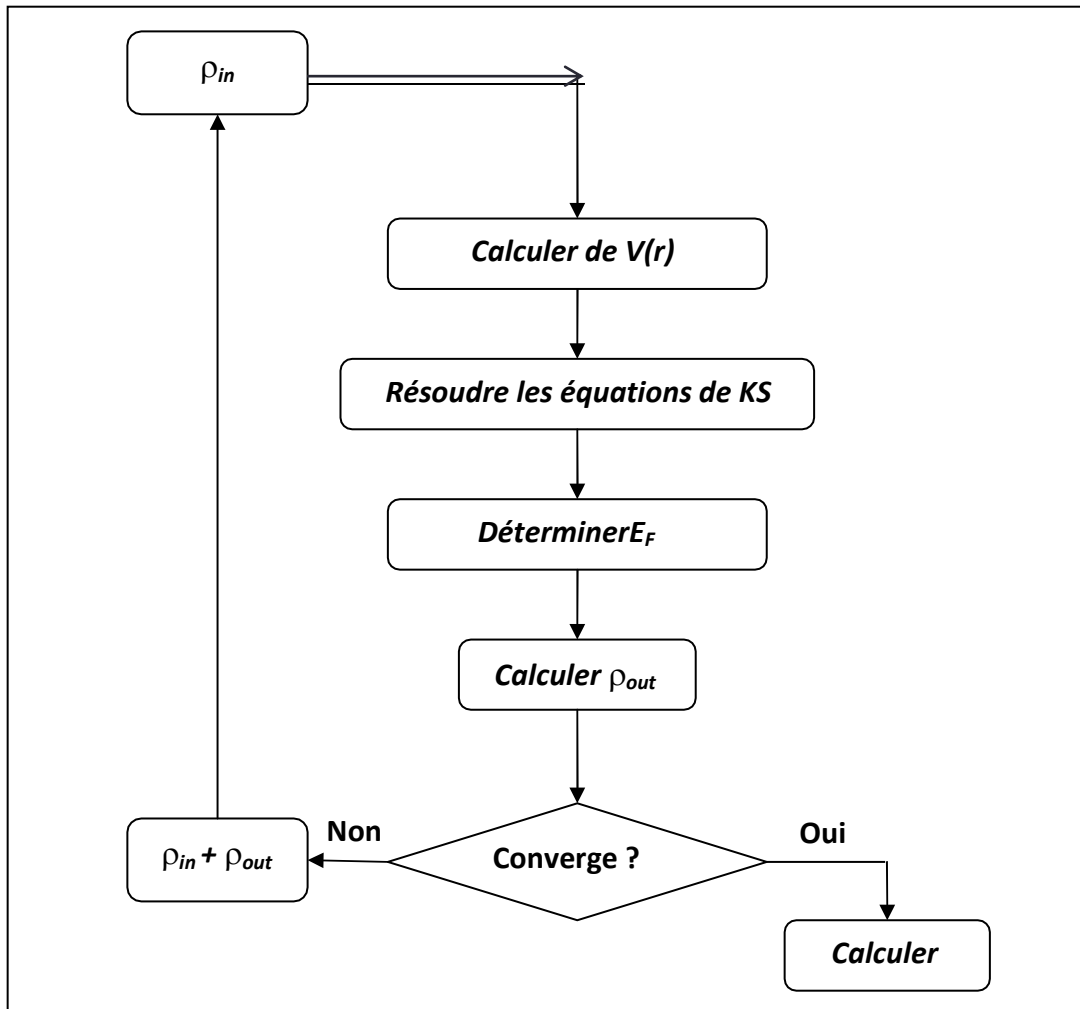


Figure (II.2) : Le schéma des calculs auto cohérent (selfconsistent) de la fonctionnelle de la densité.

II.8. La méthode (Full-Potential-Linear-Muffin-Tin-Orbita) FP-LMTO :

Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calcul excessif. Parmi les approches importantes qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus on trouve la méthode LMTO (Linear muffin-tin orbital) qui sera utilisée dans notre travail. Dans cette méthode le potentiel self-consistent utilisé est basé sur l'approximation de la densité local (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

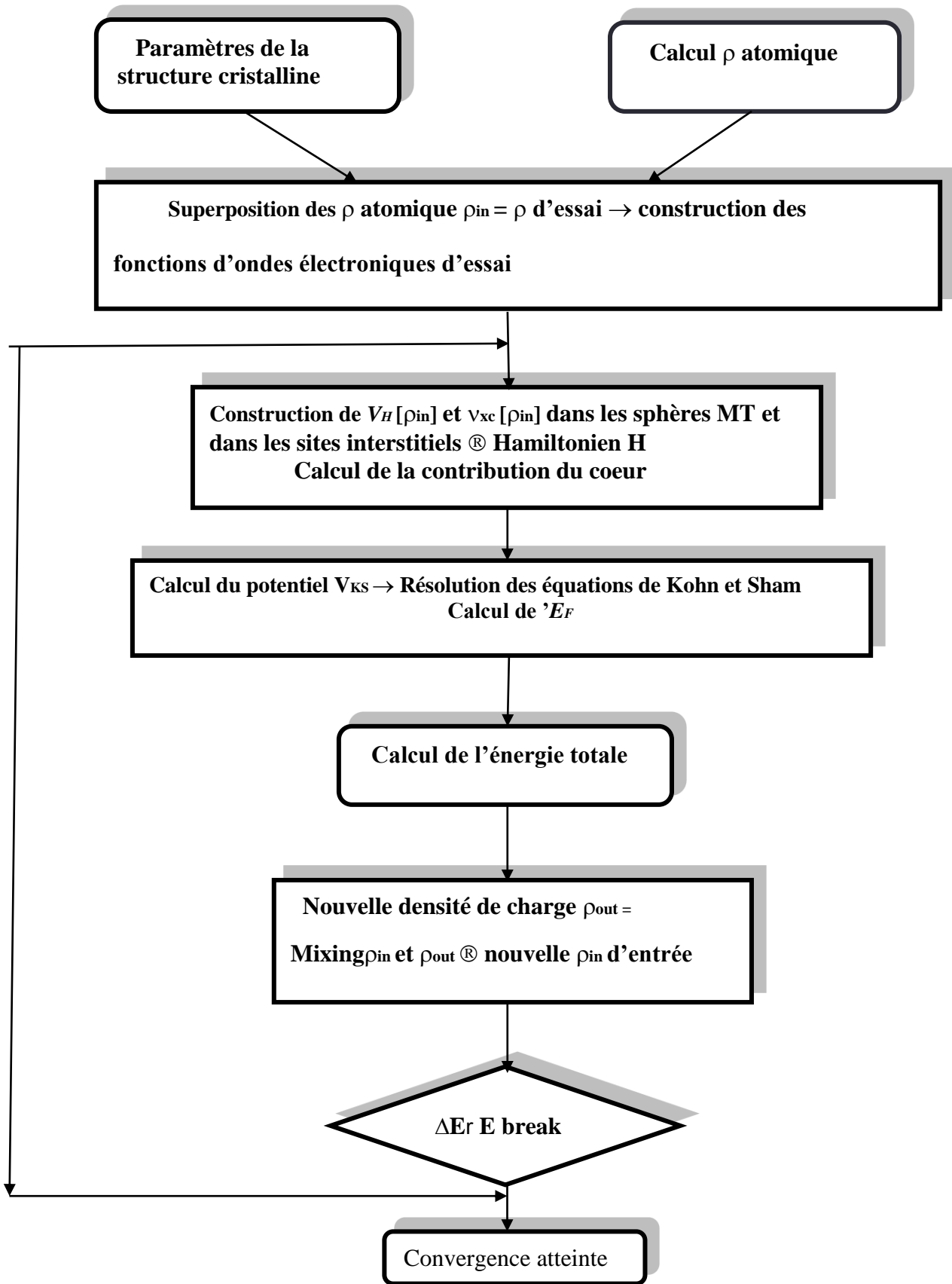


Figure II. 3 : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO

II. 9. Le code Mstudio Mindlab :

Le Mindlab est un logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [25]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ». Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab Pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.

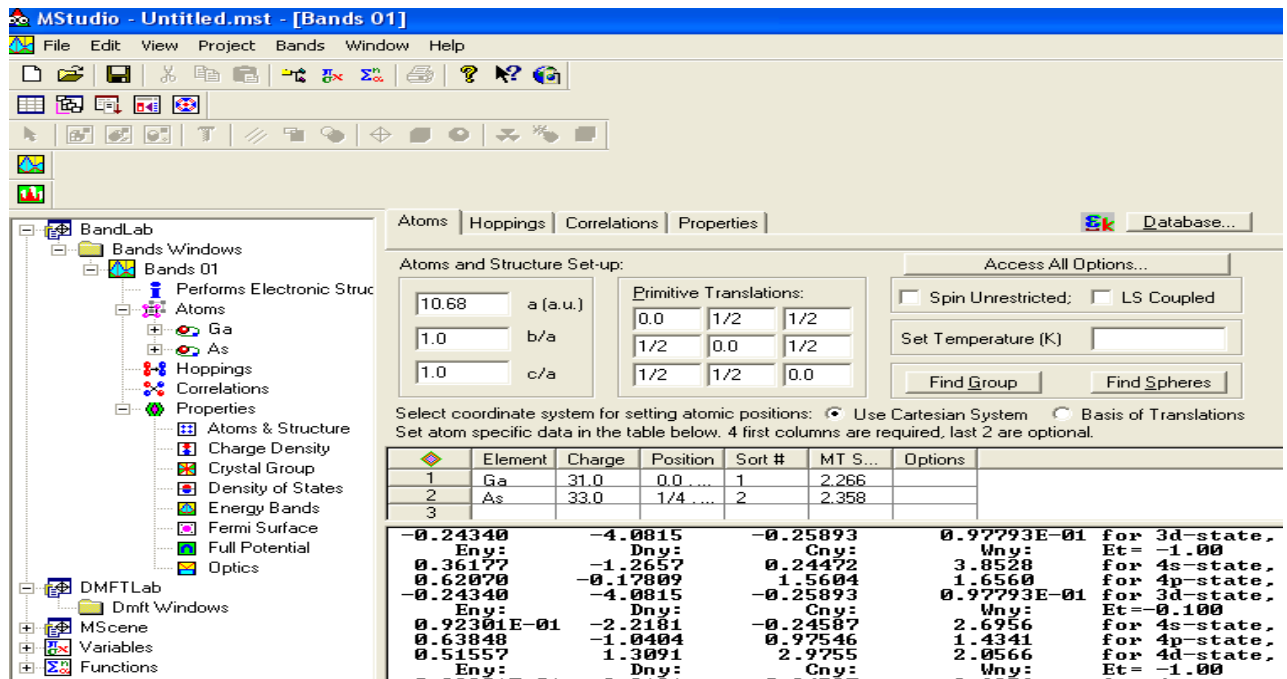


Figure (II. 4) : Fenêtre de dialogue Mstudio-Mindlab

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- (1) calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) la densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états

Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons)
- (6) visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
- (8) Visualisation de structure cristalline.
- (9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés

Chapitre III

Résultats et Discussion



Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus par deux méthodes : le code LMTART qui est l'implémentation de la méthode (FP-LMTO) ; Les propriétés structurales des matériaux «Na₂Cu (Sb, As)» sont effectuées par la méthode FP-LMTO avec les deux approximations (GGA, LDA).

III-1. Détails de calcul :

Pour étudier les propriétés structurales et électroniques des full-Heusler (Na₂CuAs, Na₂CuSb) nous avons utilisé le code LmtArt [1] pour les calculs du potentiel total des orbitales muffin-tin linéaire (FP-LMTO). Cette méthode est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [2, 3,4,5]. L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par les deux approximations : approximation de la densité locale (LDA) de Perdew-Wang ; et l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew et al 1991.

III-2. Propriétés structurales :

L'étape la plus importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques, ...).

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compression B_0 (Bulk modulus) et sa dérivée B' . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

Rappelons que nos calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO avec l'approximation LDA, version donnée par Perdew - Wang [6] ; et l'approximation GGA version donnée par Perdew et al 1991.

Les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau, le module de compressibilité (B), sa dérivée (B') et l'énergie totale sont obtenues par l'équation d'état proposée par Birch [7] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \frac{9}{16} B_0 (B_0 - 4) V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 + \sum_{n=4}^N \gamma_n \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^n$$

avec :

E_0 : L'énergie d'équilibre,

V_0 : Le volume d'équilibre,

B : Le module de compressibilité,

B_0 : La première dérivée du module de compressibilité.

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$, concernant le module de compressibilité B_0 , ce dernier mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. La valeur $B_0(V)$ est liée à la courbure de la fonction $E(V)$:

$$B_0(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

où

V : est le volume de la maille unitaire,

$E(V)$: est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume V ,

$P(V)$: est la pression nécessaire pour maintenir la maille unité au volume V .

La dérivée du module de compressibilité B'_0 est déterminée par l'équation suivante :

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

III-2-1. Recherche de la stabilité structurale

Nous avons effectué un calcul auto cohérent relativiste pour la détermination de l'énergie totale pour les deux composés ternaire Na_2CuSb , Na_2CuAs dans différentes structures données. Les résultats des propriétés structurales de ces matériaux : la constante du réseau a , le module de compressibilité B et sa première dérivée B' sont présentés dans le tableau (III-1). Les courbes illustrant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés, respectivement à deux phases (X_A) et (L_{21}) pour les deux approximations (LDA) et (GGA) sont représentées par les figures ci-dessous. (III-1) jusqu'à (III-4)

| | | $a(u.a)$ | $B(GPa)$ | B' |
|--------------------|------------|----------------|-----------------|----------------|
| $Na_2CuSb(X_A)$ | <i>LDA</i> | 12.7056 | 47.48746 | 4.60338 |
| | <i>GGA</i> | 12.1320 | 53.80932 | 4.60183 |
| $Na_2CuSb(L_{21})$ | <i>LDA</i> | 13.0935 | 38.51924 | 4.42353 |
| | <i>GGA</i> | 12.5615 | 43.22388 | 4.41905 |
| $Na_2CuAs(X_A)$ | <i>LDA</i> | 12.1320 | 53.80932 | 4.60183 |
| | <i>GGA</i> | 12.7056 | 47.48746 | 4.60338 |
| $Na_2CuAs(L_{21})$ | <i>LDA</i> | 12.5615 | 43.22388 | 4.41905 |
| | <i>GGA</i> | 13.0968 | 38.81328 | 4.38604 |

Tab.(III.1) : Le paramètre du réseau a , module de compressibilité (B_0), dérivée du module de compressibilité (B') pour (Na_2CuSb) et (Na_2CuAs).

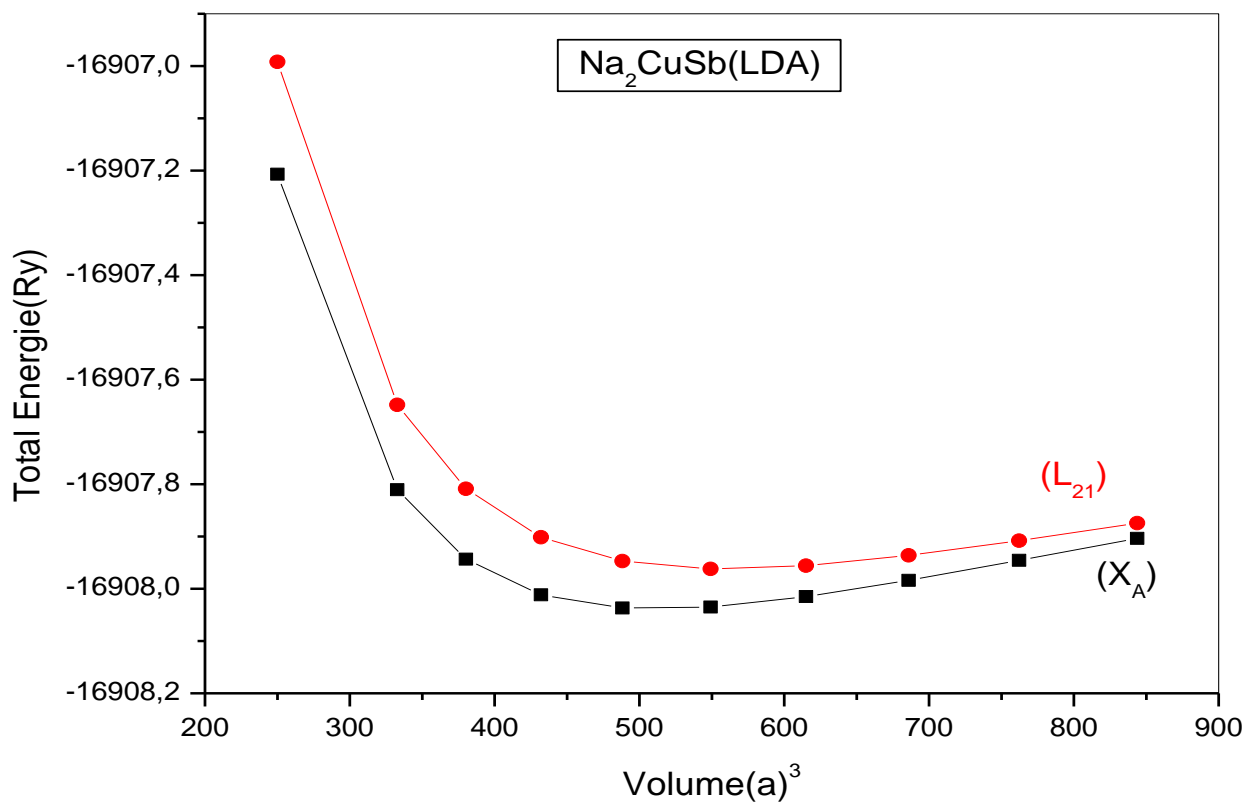


Figure (III.1) : variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé Na₂CuSb Par l'approximation FP-LMTO-LDA à deux phases (X_A) et (L₂₁).

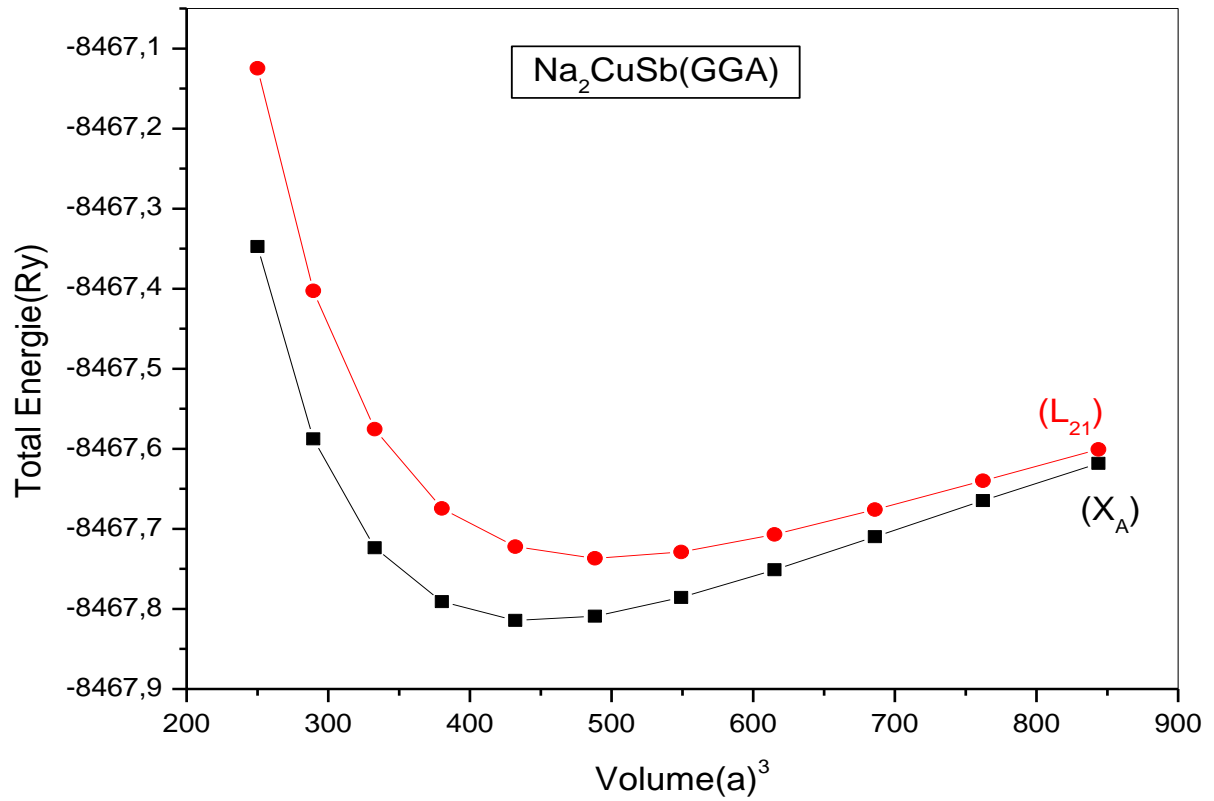


Figure (III.2) : variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé Na_2CuSb Par l'approximation FP-LMTO-GGA à deux phases (X_A) et (L_{21}).

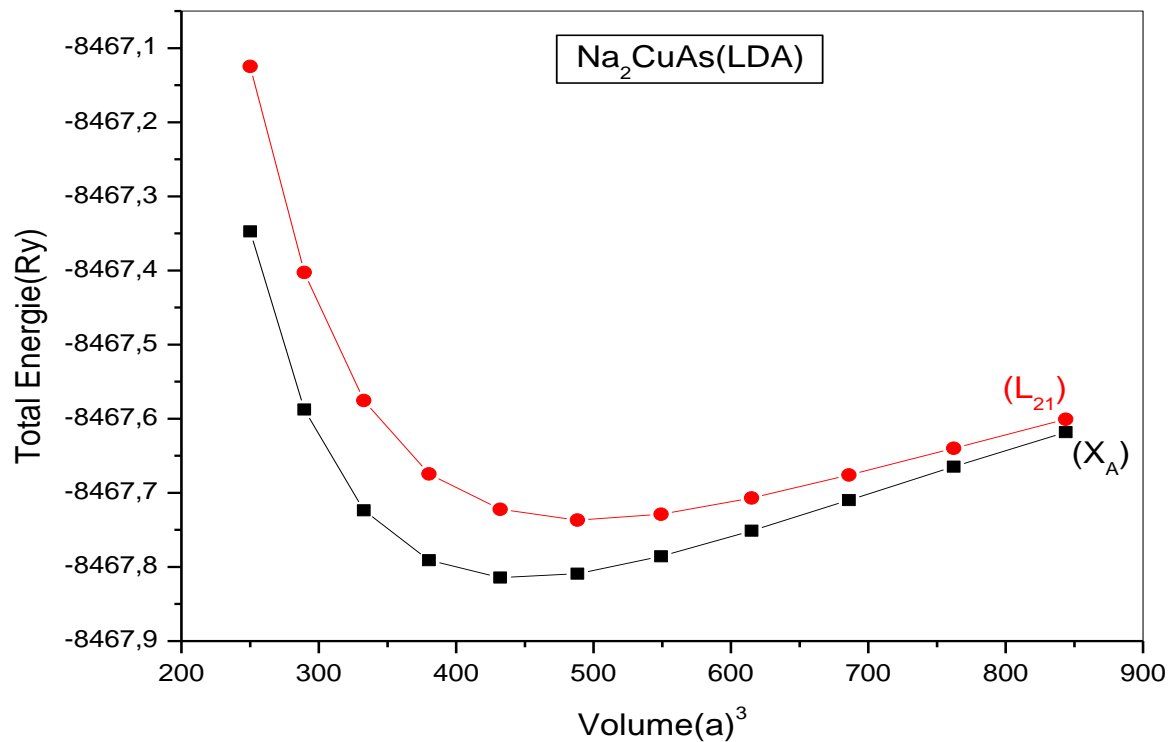


Figure (III.3) : variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé Na_2CuAs Par l'approximation FP-LMTO-LDA à deux phases (X_A) et (L_{21}).

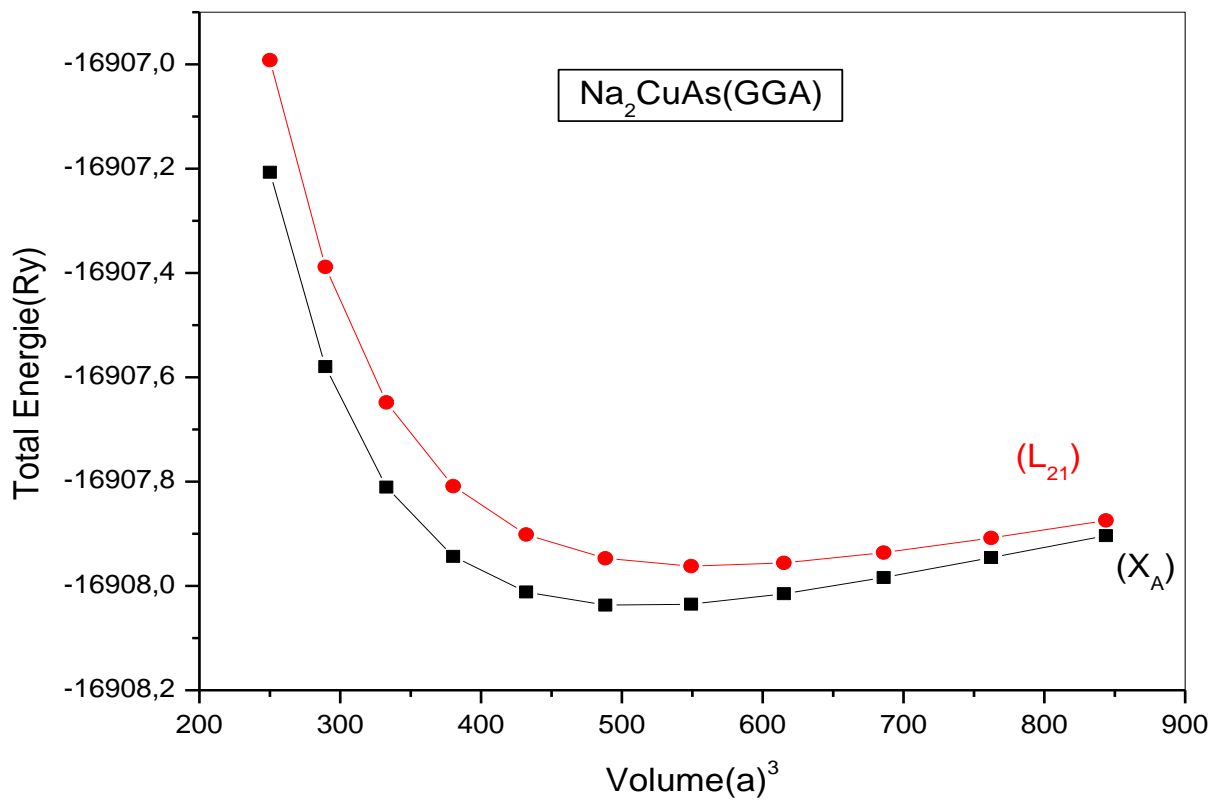


Figure (III.4) : variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé Na_2CuAs Par l'approximation FP-LMTO-GGA à deux phases (X_A) et (L_{21}).

III.3. Les propriétés électroniques :

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de nos alliages.

III.3.1. Structure de bandes d'énergie :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites

Les structures de bandes le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin pour les composés Na_2CuZ ($\mathbf{Z}=\mathbf{Sb}, \mathbf{As}$) sont calculés aux paramètres de mailles d'équilibres et sont représentées dans les figures **III.5** jusqu'à **III.8**.

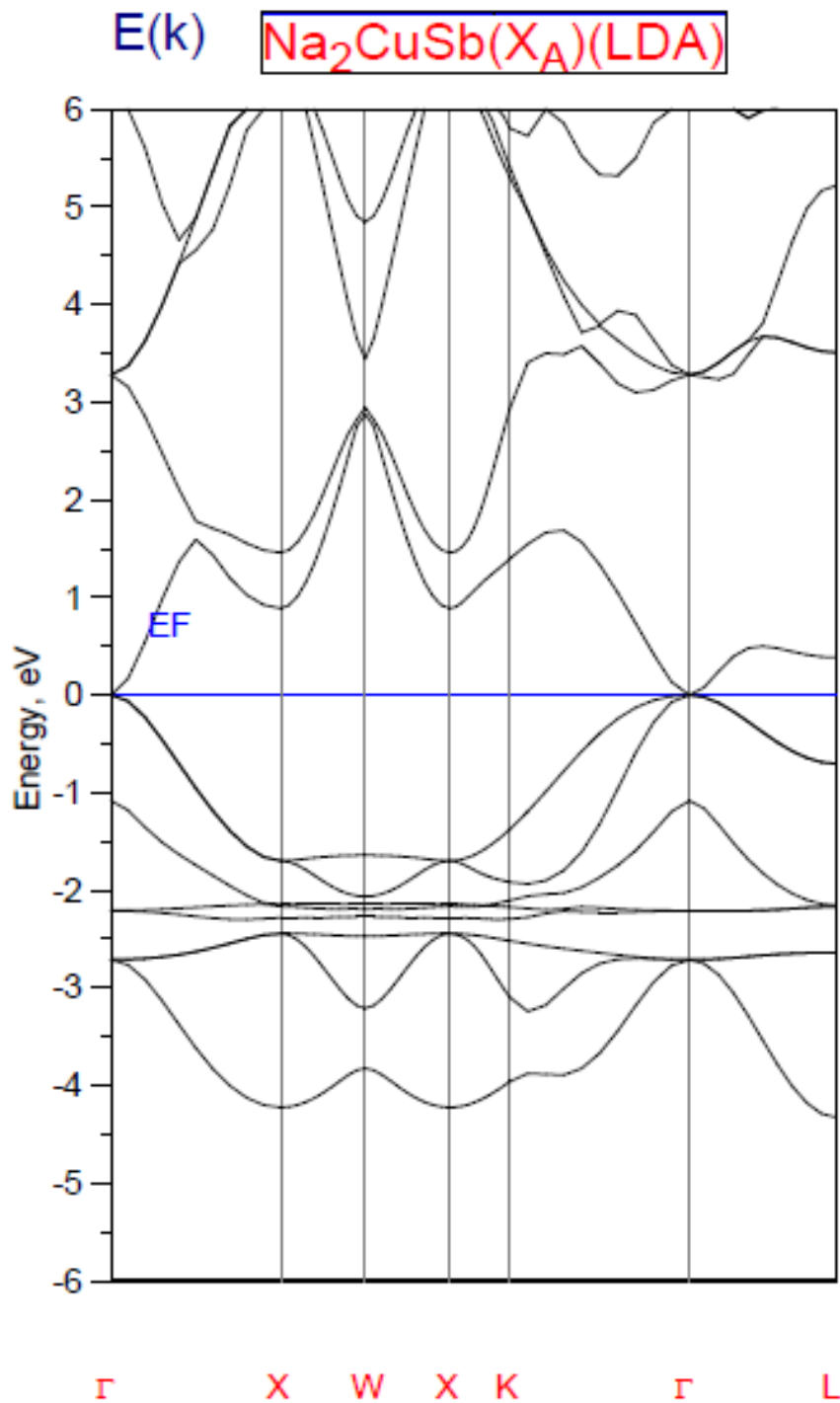


Figure (III.5) : Structure de bande électronique de Na_2CuSb obtenue par LDA Dans la phase (X_A).

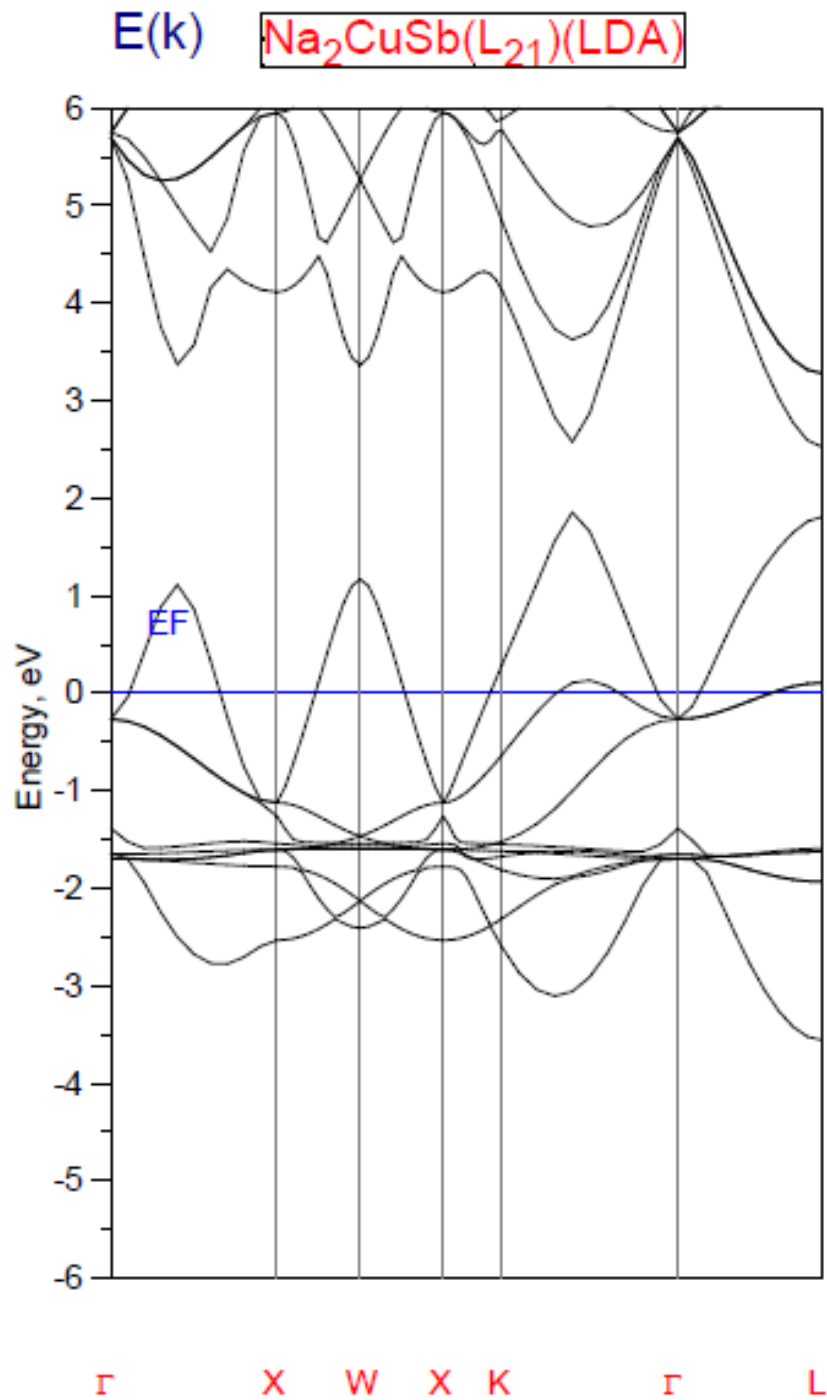


Figure (III.6) : Structure de bande électronique de Na_2CuSb obtenue par LDA dans la phase (L_{21}).

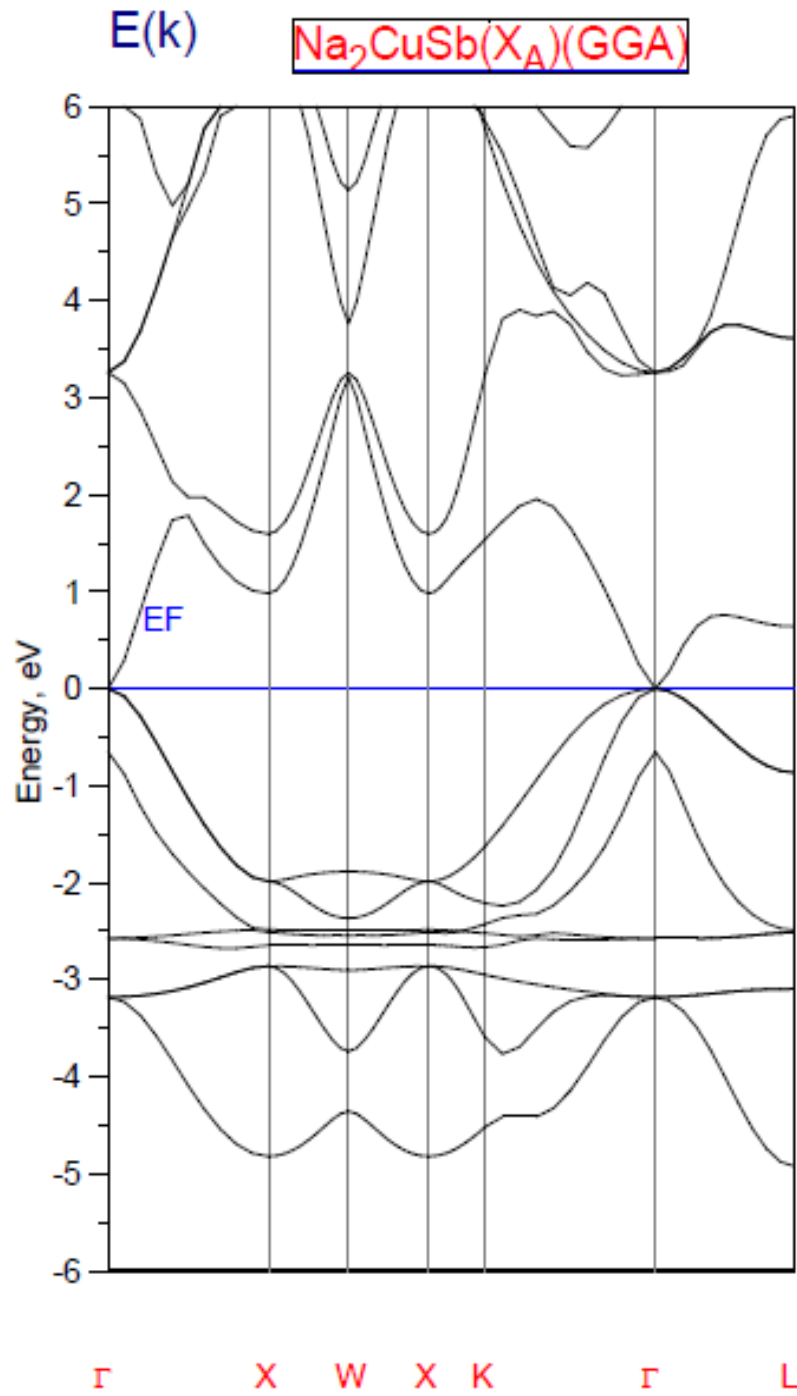


Figure (III.7) : Structure de bande électronique de Na_2CuSb obtenue par GGA dans la phase (X_A).

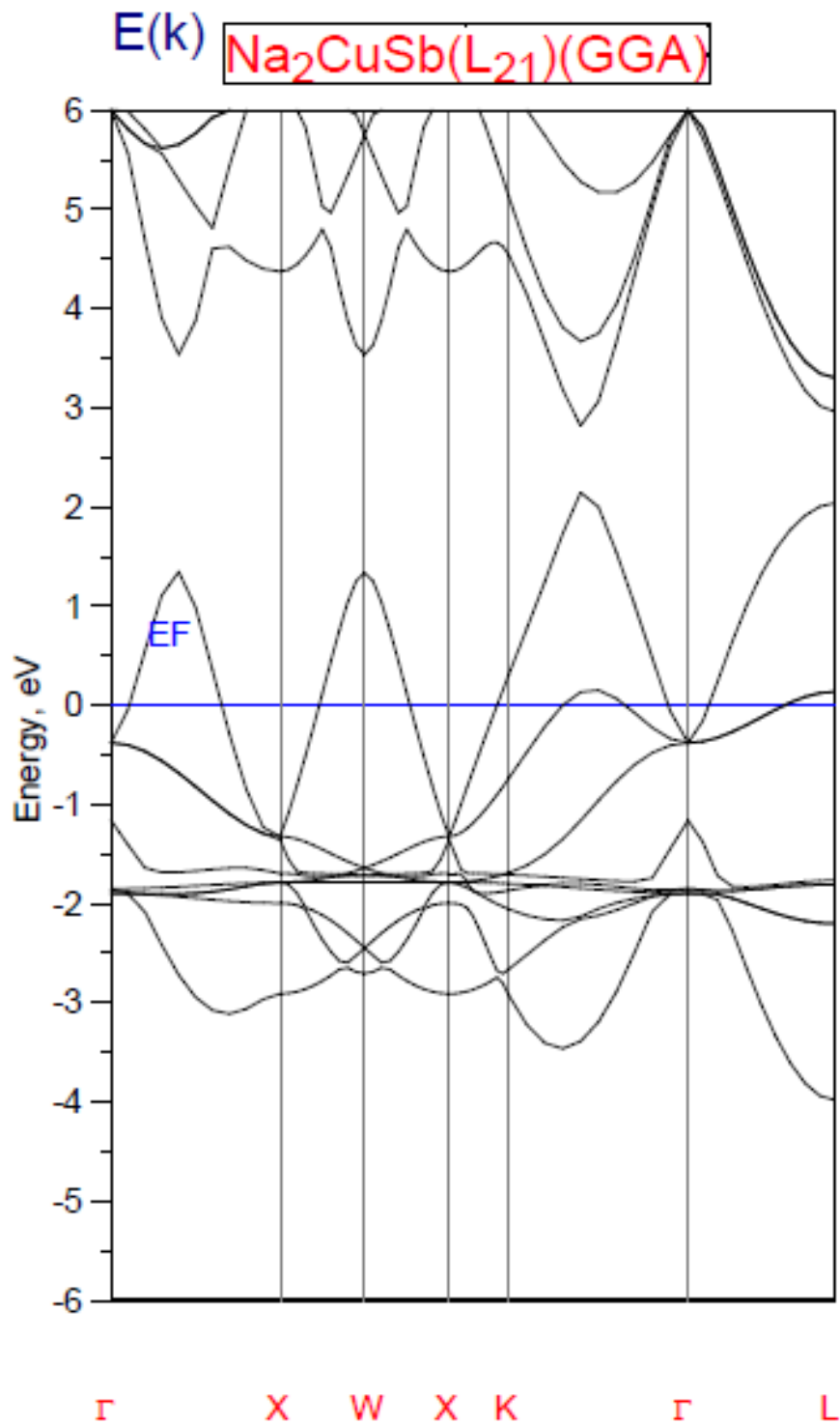


Figure (III.8) : Structure de bande électronique de Na_2CuSb obtenue par GGA dans la phase (L_{21}).

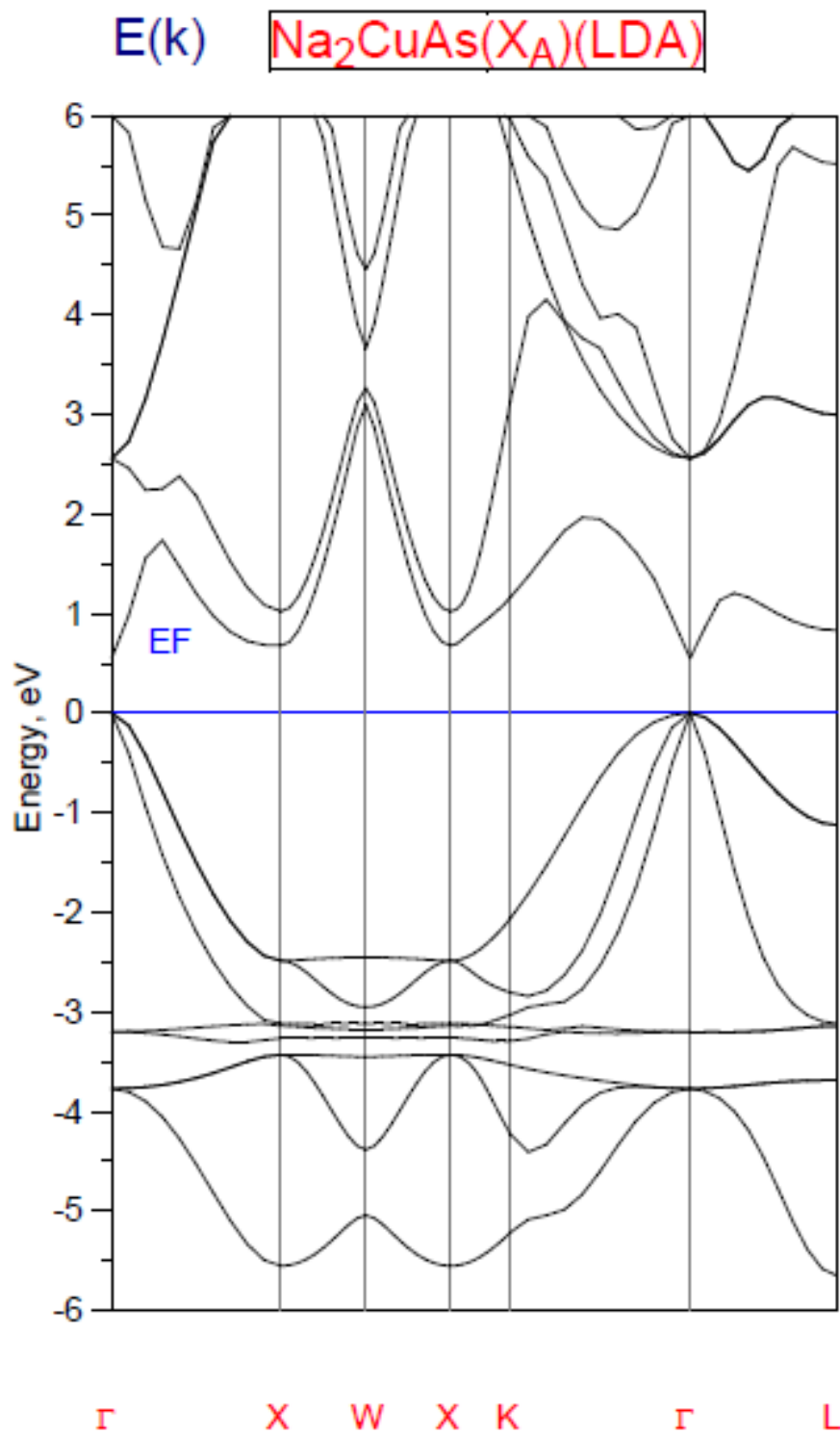


Figure (III.9) : Structure de bande électronique de Na_2CuAs obtenue par LDA dans la phase (X_A).

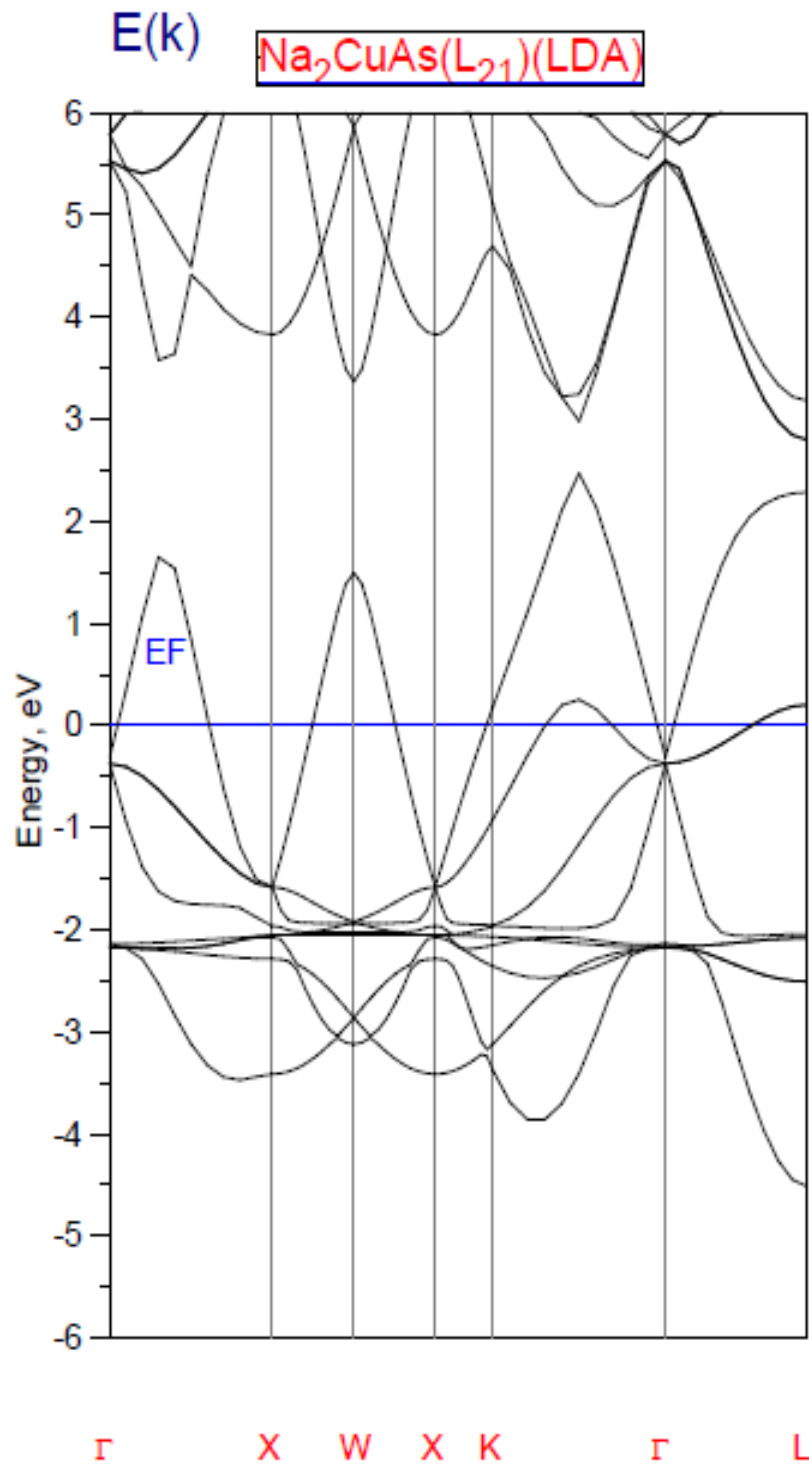


Figure (III.10) : Structure de bande électronique de Na_2CuAs obtenue par LDA dans la phase (L_{21}).

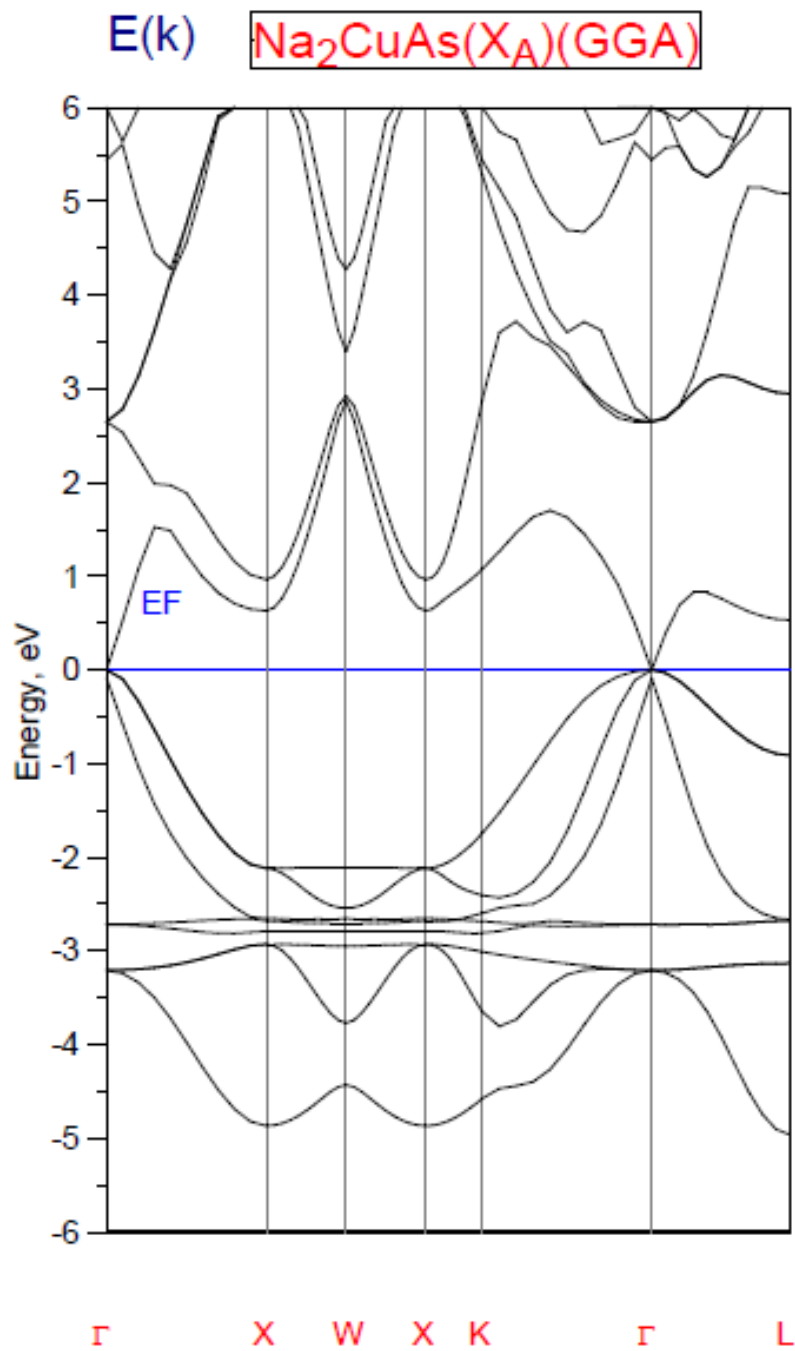


Figure (III.11) : Structure de bande électronique de Na_2CuAs obtenue par GGA dans la phase (X_A).

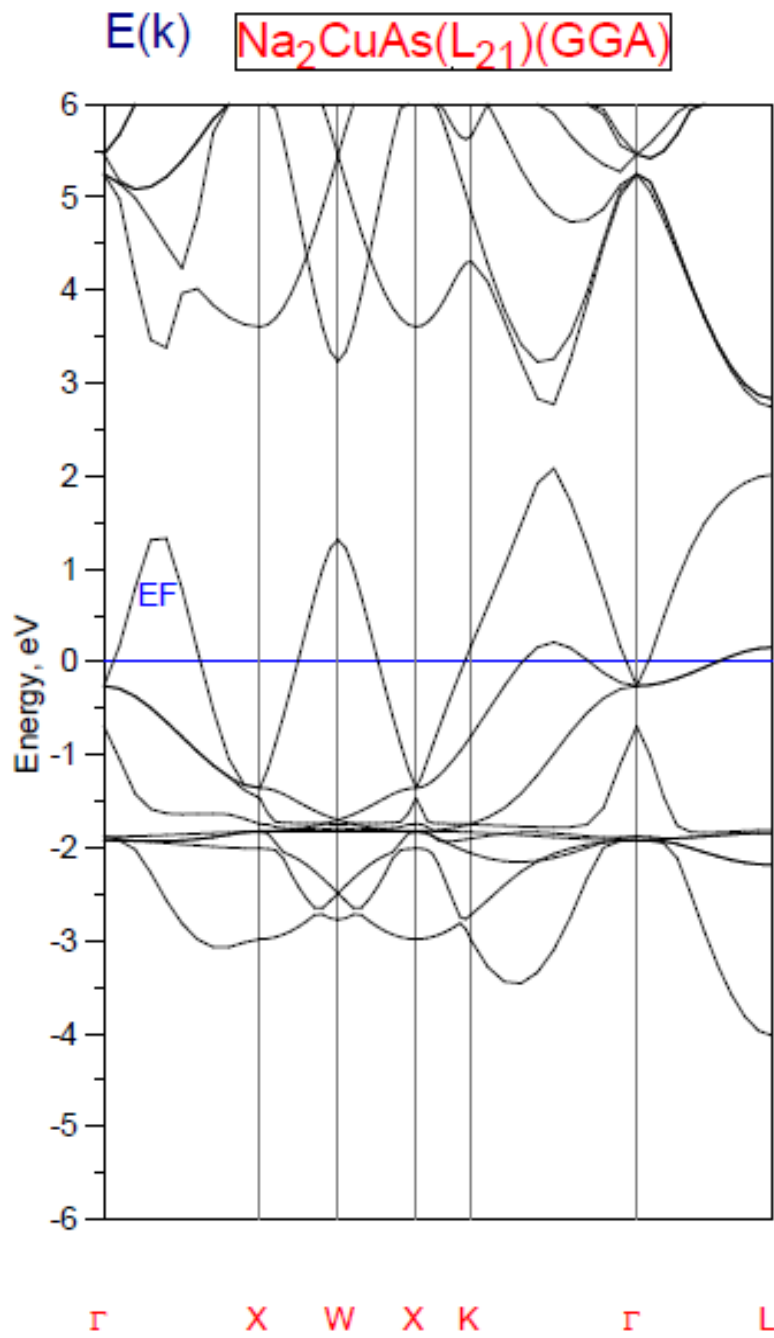


Figure (III.12) : Structure de bande électronique de Na_2CuAs obtenue par GGA dans la phase (L_{21}).

À partir de ces figures, nous pouvons voir clairement :

- Le comportement semi-conducteur de composé Na_2CuAs dans la phase (X_A) de l'approximation (LDA).
- Dans la phase (L_{21}) les deux composés prennent le comportement conducteur pour les deux approximations.
- Pour les structures qui restent dans la phase (X_A) les deux composés se comportent comme des semi-conducteurs avec un très petit gap.

Conclusion Générale



Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés structurales, électroniques, des matériaux à base de Sodium (Na) et le Cuivre (Cu) ; notamment Na_2CuSb , Na_2CuAs , ce dernier à un intérêt technologique bien particulier dans les applications « Spintronique », cette étude est réalisée par la méthode des orbitales muffin –tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code Mstudio Mindlab et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé pour les systèmes fortement corrélés.

Nous avons commencé par étudier les propriétés structurales qui montrent que nos matériaux sont stables dans la phase (X_A), un calcul systématique est ainsi réalisé, des paramètres de réseaux, le module de compressibilité (B) et sa dérivé (B'). En ce qui concerne les propriétés électroniques telles que la structure de bande nous avons utilisé, en plus de l'approche LDA, l'approche GGA. Les résultats de la structure de bandes obtenus montrent bien un comportement métallique dans la phase L_{21} et un comportement semi-conducteur dans la phase X_A . D'une façon générale, nous n'avons pas trouvé des valeurs pour la comparaison ce qui rend nos calculs comme une prédiction pour des future travaux.



Bibliographie

Bibliographie

Bibliographie

- [1] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn* 77 (2008) 74702.
- [2] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 421.
- [3] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 6171.
- [4] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H. B. Xu, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083908.
- [5] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *PhysicsToday* 54 (2001) 39.
- [6] S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, *J. Phys. Soc. Jap.* 53 (1984) 2718.
- [7] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 2905.
- [8] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [9] F. Heusler, *Verh DPG* 5(1903) 219.
- [10] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *AngewChem Int Ed* 46 (2007) 668.
- [11] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *PhysRev B* 68 (2003)104330.
- [12] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *PhysRevLett* 79

Bibliographie

(1997) 1909

- [13] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, *Electrochim Acta* 52 (2007) 5339.
- [14] M.Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 *Spin Electronics* (Berlin: Springer)
- [15] G A Prinz 1998 *Science* 282 1660.
- [16] H Munekata, H Ohno, S von Molnar, A Segmoller, L L u Chang and L Esaki *PhysRevLett* 63 (1989) 1849.
- [17] H. C. Torrey, *PhysRev B* 104 (1956) 563.
- [18] P. M. Levy, *Solid State Phys.* 47 (1994) 367 .
- [19] P. Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M. D. Brodsky and H Sowers, *PhysRevLett* 57 (1986) 2442.
- [20] N. F. Mott, *Proc Phys Soc* 47 (1935) 571.
- [21] J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien, *PhysRevLett* 68 (1992) 3749.
- [22] R. J. Jr Soulen et al., *Science* 282 (1998) 85.
- [23] A. Hirohat, K. Takanashi, *PhyRev* 980 (2014) 8577.
- [24] S. K. Upadhyay, R. N. Louie and R. A. Buhrman, *ApplPhysLett* 74 (1991) 3881.
- [25] W. H. Rippard and R. A. Buhrman, *PhysRevLett* 84(2000) 971.
- [26] Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163 . J S Moodera and R H Meservey 2004 *Spin-polarized tunnelling Magnetoelectronics* ed M
- [27] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J Chazelas *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- [28] U Hartmann (ed) 2000 *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance* (Berlin: Springer).

Bibliographie

- [29] A. Yamaguchi, T. Ono, S. Nasu, K. Miyake, K. Mibu and T. Shinjo, *PhysRev Lett* 92 (2004) 077205.
- [30] M. Jullière, *PhysLett A* 54 (1975) 225.
- [31] C Chappert, A. Fert and F. N. van Dau, *Nature Mater* 6 (2007) 813.
- [32] P.J Webster, *J PhysChemSolids* 32 (1971) 1221.
- [33] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *PhysRevLett* 50 (1983) 2024
- [34] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *PhysRev B* 28 (1983) 1745.
- [35] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *PhysRev Lett* 50 (1983)2024.
- [36] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *PhysRev B* 66 (2002)134428.
- [37] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *PhysRev B*, 66 (2002) 174429.
- [38] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata, 95 (2009) 182502.
- [39] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Journal of AppliedPhysics*, 105 (2009) 07B110.
- [40] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck, *Journal of Physics Condensed Matter*, 12 (2000)1827.
- [41] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler, *AppliedPhysicsLetters*, 95 (2009) 022509.
- [42] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki, *Journal of AppliedPhysics*, 105 (2009) 07D306.
- [43] R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Japanese journal of appliedphysics*, 46 (2007) L205–L208.
- [44] E Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, (1926) 361..
- [45] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, (1927) 457.

Bibliographie

- [46] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [47] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930).
- [48] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [49] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [50] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [51] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928)
- [52] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864 .
- [53] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140.
- [54] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145, (1966) 561 .
- [55] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542
- [56] D. M. Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett. 45, (1980) 566.
- [57] L .Heldin and B .I .Lundqvist . J .Phys. C: Solid state Phys. 4, (1971) 2064.
- [58] A. Zunger and A. J. Freeman Phys. Rev. B 16, (1977) 2901.
- [59] A.Zunger and A. J.Freeman, Phys.Rev. B 15, (1977) 4716.
- [60] V .L .Moruzzi, J .F .Janak, and A.R .Williams, Calculated Electronic Properties of
Metals, Pergamon, New York (1978).
- [61] J .C .Slater, Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- [62] K .Schwarz,Phys. Rev. B 5, (1972) 2466
- [63] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett 55, (1985) 1665.
- [64] J. P. Perdew, Physica B 172, (1991) 1.

Bibliographie

- [65] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992) 6671.
- [66] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C.Fiolhais, Phys. Rev. B 48, (1993) 4978.
- [67] P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B40, (1989) 1997.
- [68] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.
- [69] <http://physics.njit.edu/~savrasov>
- [70] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [71] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [72] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).
- [73] S. Y. Savrasov Phys. Rev. B 54 16470 (1996).
- [74] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [75] F. Birch, J. Geophys. Res. 83, 1257 (1978).