

N° d'ordre :

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



CENTRE UNIVERSITAIRE BELHADJ  
BOUCHAIB D'AIN-TEMOUCHENT

# *Mémoire DE Master*

Présentée par : *Belmadani Fatima Zohra*  
Spécialité : *Physique*  
Option : *Physique des matériaux*

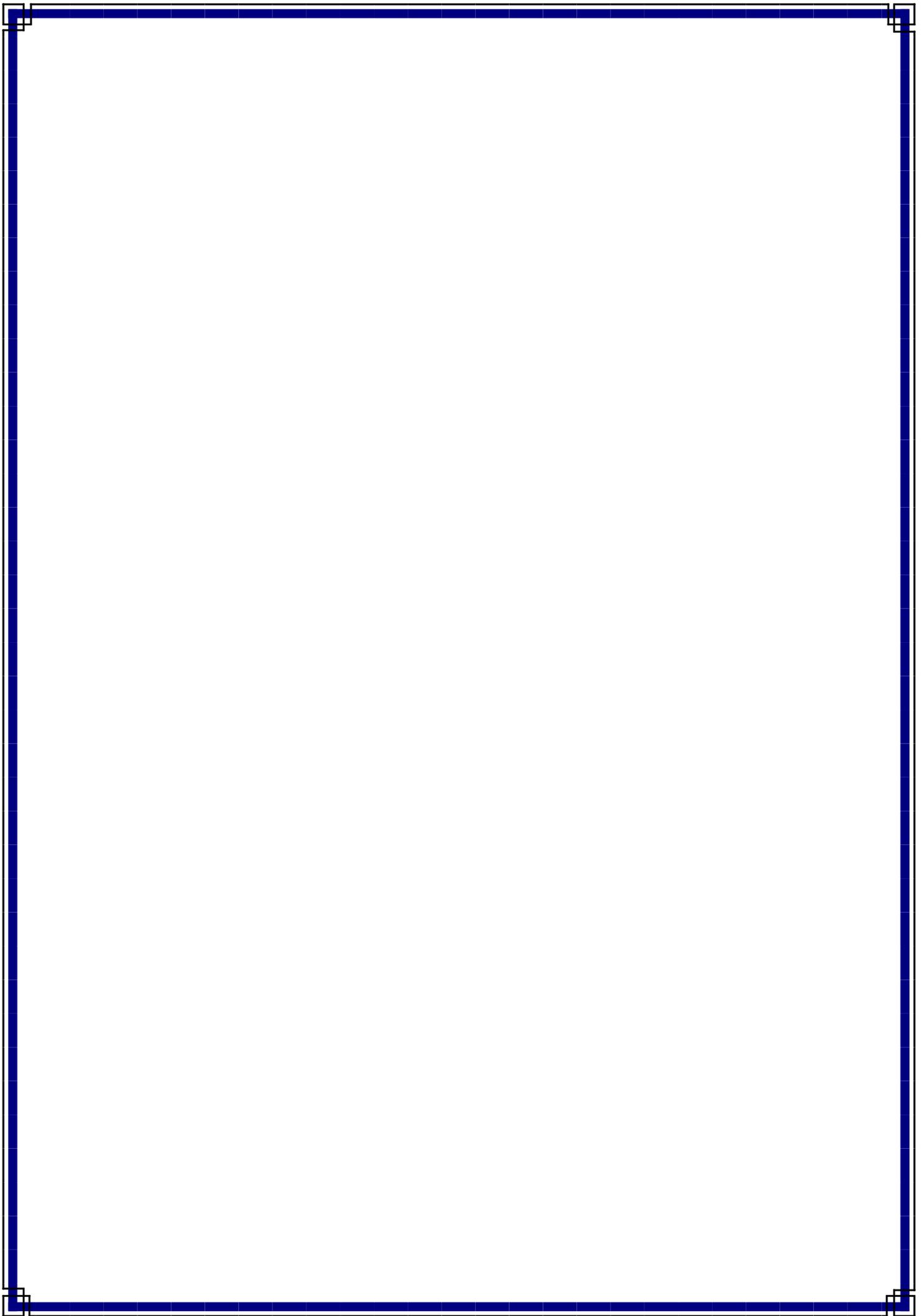
*Intitulée*

*Prédiction des propriétés électroniques et  
magnétiques de matériau  $Mn_2PdZ$  ( $Z=Pt$   
et  $Rh$ )*

*Soutenue le 29 /06/2020  
Devant le jury :*

<i>Nom et prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Etablissement</i>	<i>Qualité</i>
<i>Demmouche Kamel</i>	<i>MCA</i>	<i>Centre universitaire Belhadj Bouchaib Ain Temouchent</i>	<i>President</i>
<i>Dine el Hannani Mohammed</i>	<i>MCB</i>	<i>Centre universitaire Belhadj Bouchaib Ain Temouchent</i>	<i>Examineur</i>
<i>Bensaid Djillali</i>	<i>MCA</i>	<i>Centre universitaire Belhadj Bouchaib Ain Temouchent</i>	<i>Encadreur</i>

*Année Universitaire 2019-2020*



## **Remerciements**

Mes remerciements vont au premier lieu au mon dieu pour la force, la patience et la volonté qu'il m'a donnée durant ces années d'études.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur de mémoire monsieur docteur Bensaid Djilali, je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

J'ai été très honoré que monsieur le docteur Demmouche Kamel, docteur Dine el Hanani Mohammed, acceptent de constituer le jury de cette mémoire et je les remercie pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture.

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, je remercie mes frères et ma sœur pour leur encouragement. Je remercie tous mes cher(e)s Ami(e)s qui j'aime pour leur sincère amitié confiance encourager et aidez-moi (Mokaddem Khadidja, Mohamedi Mohamed Walid, Abdelkader Ismaili et Sekmache Hichem), et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement. A tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et le personnel de section de physique des matériaux de centre universitaire Belhadj Bouchaib de Ain temouchent au cours des cinq années passées pour leurs aides et leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à ma formation.

Enfin, mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce projet.

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

❖ Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde.

«Dieu les protèges»

❖ Mes frères Salah Edin Ayoub, Mohamed Amine, Ahmed.

❖ Ma sœur Nisrin, qui m'a trouvé du soutien tout au long de cette période scolaire.

❖ Ma tante

❖ Mes amis Mokaddem Khedidja, Aouabdi Malika, Liabes Khedidja, à tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.

Fatima Zohra

## NOTATIONS

<b>TIC</b>	La Têtes du lecteur de disque dur.
<b>HDD</b>	Hard disk drive (disque dure).
<b>DMS</b>	Semi-conducteur magnétique dilué.
<b>STT</b>	Transfert de spin couple.
<b>MRAM</b>	Mémoires à accès aléatoire magnétorésistif.
<b>IUPAC</b>	Union internationale de chimie pure et appliquée.
<b>MT</b>	Métaux de transitions.
<b>Mt</b>	Moment magnétique total.
<b>Zt</b>	Nombre total d'électrons de valence.
<b>STT-MRAM</b>	Transfert de spin mémoire à accès aléatoire.
<b>PMA</b>	Anisotropie magnéto cristalline perpendiculaire.
<b>GMR</b>	Magnétorésistance géante.
<b>TMR</b>	Magnétorésistance tunnel.
<b>DRAM</b>	Mémoire dynamique à accès aléatoire.
<b>H</b>	Hamiltonien d'un système.
<b>Te</b>	Energie cinétique des électrons.
<b>T<sub>n</sub></b>	Energie cinétique des noyaux.
<b>V<sub>n</sub></b>	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
<b>V<sub>ee</sub></b>	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
<b>V<sub>ne</sub></b>	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
<b>V<sub>nn</sub></b>	Energie potentielle d'attraction noyaux-noyaux
<b>V<sub>eff</sub></b>	Potentiel extérieur effectif.
<b>F<sub>H-K</sub></b>	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
<b>Ψ</b>	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
<b>ψ</b>	Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.
<b>ZB</b>	Zone de Brillouin (Brillouin zone).
<b>BO</b>	Born-Oppenheimer.
<b>ρ</b>	Densité électronique.
<b>V<sub>ext</sub></b>	Potentiel externe.
<b>V<sub>ion</sub></b>	Potentiel ionique.

<b>h</b>	Constante de Planck : 6,626 18(4). <b>J.s</b> $\hbar = \mathbf{h}/2\pi$
<b>m<sub>e</sub></b>	Masse d'électron : 9,109 53(5).10 <sup>-31</sup> <b>Kg</b>
<b>e</b>	Charge élémentaire : 1,602 189 (5). <b>Coulomb.</b>
<b>MT</b>	Muffin-Tin.
<b>H.K</b>	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
<b>K.S</b>	Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
<b>Exc</b>	Énergie d'échange corrélation.
<b>V<sub>XC</sub></b>	Potentiel d'échange corrélation.
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale.
<b>LSDA</b>	Approximation de la densité locale Spin.
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisée.
<b>FP-LAPW</b>	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées.
<b>PAW</b>	Pseudo-potentiel et onde augmentée
<b>IBZ</b>	Zone de Brillouin irréductible.
<b>FPLAPW+LO</b>	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total plus orbital local.
<b>NM</b>	Non-magnétique.
<b>FM</b>	Ferromagnétique.
<b>AFM</b>	Anti ferromagnétique.
<b>E<sub>f</sub></b>	Niveau de Fermi.
<b>DOS</b>	Densité d'états.
<b>V<sub>H</sub></b>	Potentiel Hartree.
$\Delta$	Opérateur Laplacien $\frac{\delta^2}{\delta x^2} \vec{i} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} \vec{j} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
$\nabla$	Opérateur gradient $\frac{\delta}{\delta x} \vec{i} + \frac{\delta}{\delta y} \vec{j} + \frac{\delta}{\delta z} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).

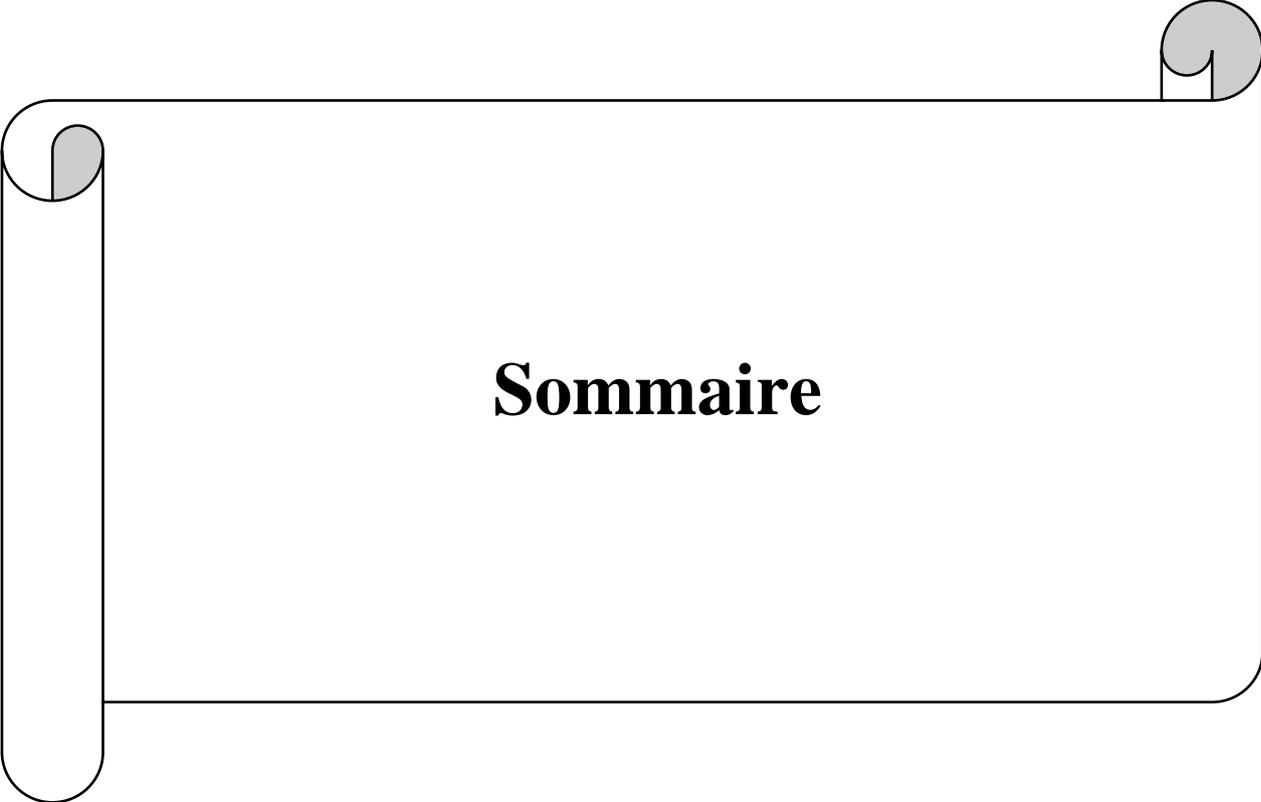
## Liste Des Figures

Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure 1.1</b>	Concept d'applications des composants spintronique	5
<b>Figure 1.2</b>	Tableau périodique, les éléments typiques pour X (bleu), Y (rouge) et Z (vert) dans les composés demi-Heusler XYZ et full Heusler X <sub>2</sub> YZ.	7
<b>Figure 1.3</b>	Illustration schématique de la densité d'états d'un : métal non magnétique, métal magnétique, semi-conducteur non magnétique et demi-métal. et supraconducteur	8
<b>Figure 1.4</b>	Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semi-conducteur	9
<b>Figure 1.5</b>	(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).	10
<b>Figure 1.6</b>	Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition, de certains de leurs alliages binaires et des alliages Heusler à base de Co.	12
<b>Figure 1.7</b>	Variation du moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule pour les alliages Heusler (à droite) et demi-Heusler (à gauche).	13
<b>Figure 1.8</b>	représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique (C).	14
<b>Figure 1.9</b>	Schémas représentatifs des mailles cubiques : Full-Heusler.	15
<b>Figure 1.10</b>	(a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (structure C1b) (b) composé full-Heusler de formule X <sub>2</sub> YZ (structure L2 <sub>1</sub> )	16
<b>Figure 1.11</b>	les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.	17
<b>Figure 1.12</b>	les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique	18
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure 2.1</b>	Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité.	33

<b>Figure2.2</b>	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères $\alpha$ et $\beta$ de rayons muffin-tin $R_\alpha$ et $R_\beta$ , respectivement.	34 38
<b>Figure2.3</b>	Organisation des programmes dans le code Wien2k.	
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure3.1</b>	L'énergie totale en fonction du volume pour les trois états ferromagnétique (FM), non-magnétique (NM) et anti ferromagnétique (AFM) des alliages Heusler $Mn_2PdPt$ , $Mn_2PdRh$ .	44
<b>Figure3.2</b>	Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume de composé $Mn_2PdPt$	46
<b>Figure3.3</b>	Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume de composé $Mn_2PdRh$	46
<b>Figure3.4</b>	Densité d'états totale et partielle des composés $Mn_2PdPt$ pour les spins majoritaires et minoritaires	48
<b>Figure3.5</b>	Densité d'états totale et partielle des composés $Mn_2PdRh$ pour les spins majoritaires et minoritaires	49

## Liste Des Tableaux

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau1.1</b>	Liste des quatre principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après	6
<b>Tableau3.1</b>	le paramètre de réseau $a_a$ , le module de compression B et sa dérivé B', l'énergie minimum $E_{\min}(\text{Ry})$ de $\text{Mn}_2\text{PdPt}$ et $\text{Mn}_2\text{Pd Rh}$ .	43
<b>Tableau3.2</b>	Calcul du moment magnétique total ( $M_{\text{tot}}$ ), moment magnétique interstitiel et les moments magnétiques atomiques (en $\mu_B$ ) de chaque site dans les composés Heuslers $\text{Mn}_2\text{PdZ}$ ( $Z=\text{Pt}$ et $\text{Rh}$ ).	51



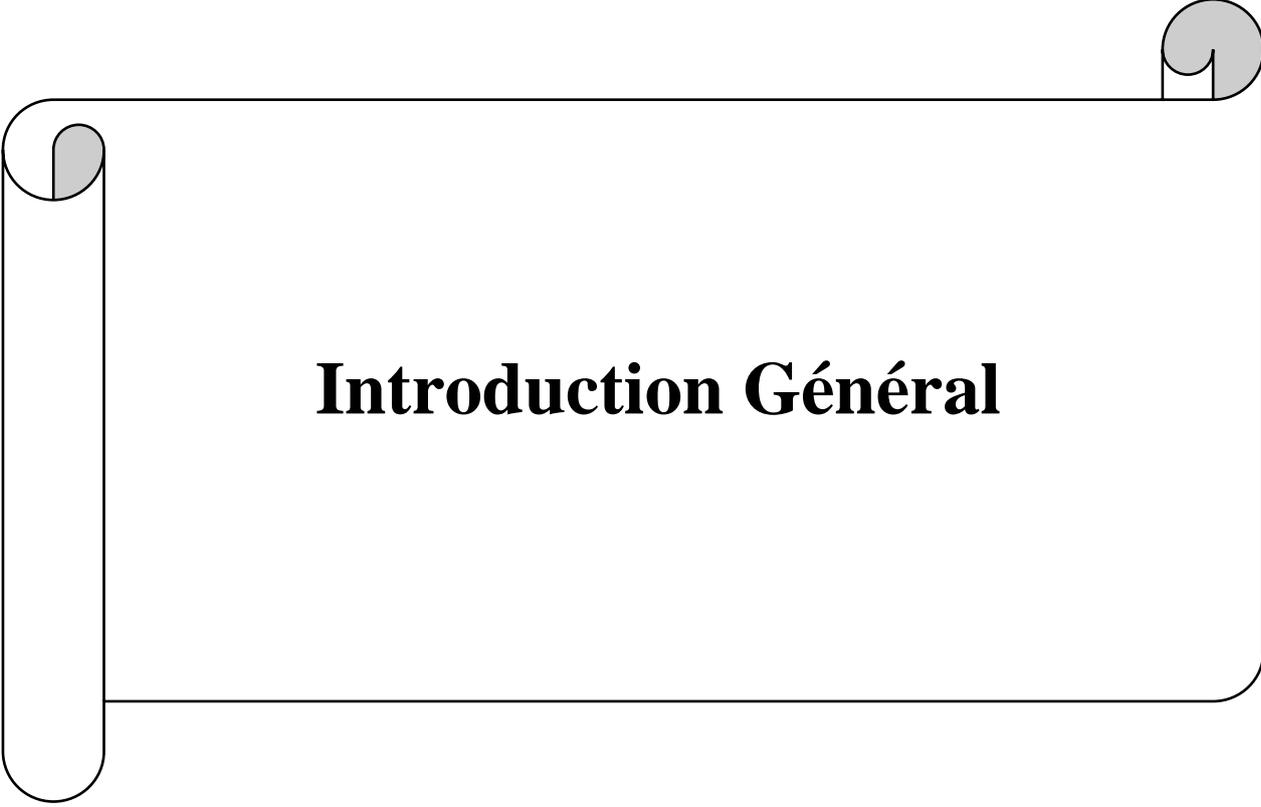
**Sommaire**

# Sommaire

Remercient.....	I
Dédicace.....	II
Sommaire.....	III
Introduction général.....	01
Références bibliographiques.....	03
<b><u>Chapitre I : Généralités sur les alliages d'Heusler</u></b>	
I.1-Les matériaux magnétiques pour la spintronique.....	04
I.1.1- définition de spintronique.....	04
I.1.2- L'état d'avancement dans les spintronique.....	05
I.2- Structures de dispositif de Spintronique et perceptives.....	05
I.3. Les alliages de Heusler.....	07
I.3.1-Introduction.....	07
I.3.2.Les composés d'Heusler.....	9
I.3.3 Structure cristalline des alliages Heusler.....	9
I.3.4Alliages Heusler inverses.....	10
I.3.5Les alliages d'Heusler quaternaires.....	11
I.4. Moments magnétiques et la règle Slater-Pauling.....	11
I.4.1Règle de Slater-Pauling.....	11
I.4.2.Définition d'un demi-métal.....	14
I.4.3 Comportement magnétique des alliages d'Heuslers.....	15
I .5. Heusler a base de Mn <sub>2</sub> .....	16
I .6.Les Heuslers pour les applications spintroniques.....	16
I.6.1.Les applications.....	16
I.6.2.Magnétorésistance Géante (GMR).....	17
I.6.3. Magnétorésistance Tunnel (TMR).....	18
Références bibliographiques.....	20
*****	
<b><u>Chapitre II : Concepts et Méthodes de calcul</u></b>	
<b>II.1. Théorie De La Fonctionnelle De La Densité</b>	
II.1.1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	24

II.1.1.1. Introduction.....	24
II.1.1.2 L'équation de Schrödinger.....	24
II.1.2. les approximations.....	25
II.1.2.1.Approximation de Born-Oppenheimer.....	25
II.1.2.2 Approximations Hartree et Hartree-Fock.....	26
II.1.2.2 -1 Approximations Hartree.....	26
II.1.2.2 -2 Approximations Hartree-Fock.....	26
II.1.3.Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	27
II.1.4. les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	28
II.1.5. Equations de Kohn-Sham.....	29
II.1.6 .L'approximation de la densité locale (LDA).....	30
II.1.7.Approximation de la densité locale Spin (LSDA).....	30
II.1.8 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	31
II.1.9 L'auto-cohérence dans les calculs.....	31
<b>II.2 .La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)</b>	
II.2.1- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	34
II.2.2- La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	34
II.2.3- Développement de la LAPW en orbitales locales.....	35
II.2.3.1- Méthode LAPW+LO.....	35
II.2.4- Principe de la méthode FP-LAPW.....	36
II.2.5-Le code WIEN2k.....	36
Références bibliographiques.....	39
*****	
<b><u>Chapitre III : Résultats et interprétations</u></b>	
III.1 Introduction.....	41
III.2Détails des calculs .....	41
III.3 Etudes des alliages de Heusler Mn <sub>2</sub> PdZ (Z=Pt et Rh).....	42
III.3.1. Les Propriétés structurales.....	42
III.4 Propriétés électroniques.....	45
III 4.1 Structures de bandes .....	45
III.4.2 Densité d'états électroniques .....	47
III.5Propriétés magnétiques.....	50

Références bibliographiques.....	53
<b>Conclusions générales</b>	
Conclusion générale .....	54



# **Introduction Général**

### Introduction général :

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimique spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quelle que soit les domaines d'applications considérés (micro-électronique, énergie, matériaux...). Au début de l'électronique, les différentes fonctions qui permettaient la réalisation d'un ordinateur étaient assurées par des technologies extrêmement différentes, et physiquement incompatibles (mémoires à mercure, tubes à vide,...).

L'électronique classique qui a envahi notre quotidien est basée sur le contrôle des courants de charges.

Ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers une nouvelle discipline appelée l'électronique du spin ou spintronique où en plus de la charge des électrons, leur spin est aussi pris en considération leur spin pour agir sur la mobilité des électrons et ouvrir un champ d'application sur la miniaturisation des systèmes de stockage et la détection de l'information.

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 « demi-métallique », 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 demi-métaux ferromagnétiques [1]. Tels que les matériaux qui sont des métaux pour le spin haut et un semi-conducteurs (ou isolants) pour le spin bas, sont appelés ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) [2, 3]. Déjà en 1983, les composés Heusler ont été considérés comme des bons candidats pour montrer cette propriété. Les calculs théoriques prédisaient une énergie de gap pour les électrons minoritaires pour le composé demi-heusler  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  [2, 4], qui a été discuté controversé plus tard [5-7]. En même temps, Kübler et al. [8] reconnu que la densité d'état de spin minoritaires sont disparu au voisinage de niveau de fermi ( $E_F$ ) pour le  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  et le  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ , les auteurs ont conclu que cela devrait conduire à des propriétés de transport particulières dans ces composés Heusler, parce que seulement les états de spin majoritaires qui contribuent au voisinage de niveau de Fermi ( $E_F$ ). Généralement, les composés Heusler appartiennent à un groupe de composés ternaires intermétallique avec une

composition stœchiométrique  $X_2YZ$  avec une structure de type  $L2_1$ . Un grand nombre de ces matériaux sont ferromagnétiques [9]. L'élément X et Y sont des métaux de transition et Z est un généralement un élément non magnétique de groupe V. Y peut être également remplacé par un élément des terres rares. La structure  $L2_1$  se compose d'une maille primitive fcc à base de quatre atomes.

Les matériaux d'Heusler sont l'objet de nombreuses études. Ce type de matériaux attire l'intérêt de chimistes et physiciens du solide à cause de leurs propriétés physiques et magnétiques remarquables fréquemment rencontrés.

Dans ce contexte on a proposé une étude pour prouver la demi-métallcité dans deux nouveaux alliages d'Heusler tel que  $Mn_2PdZ$ ,  $Z=Pt$  et  $Rh$ .

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : prédiction des propriétés électriques et magnétiques des composés Heuslers  $Mn_2PdZ$ ,  $Z=Pt$  et  $Rh$ .

Ce travail que nous présentons est composé de trois chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

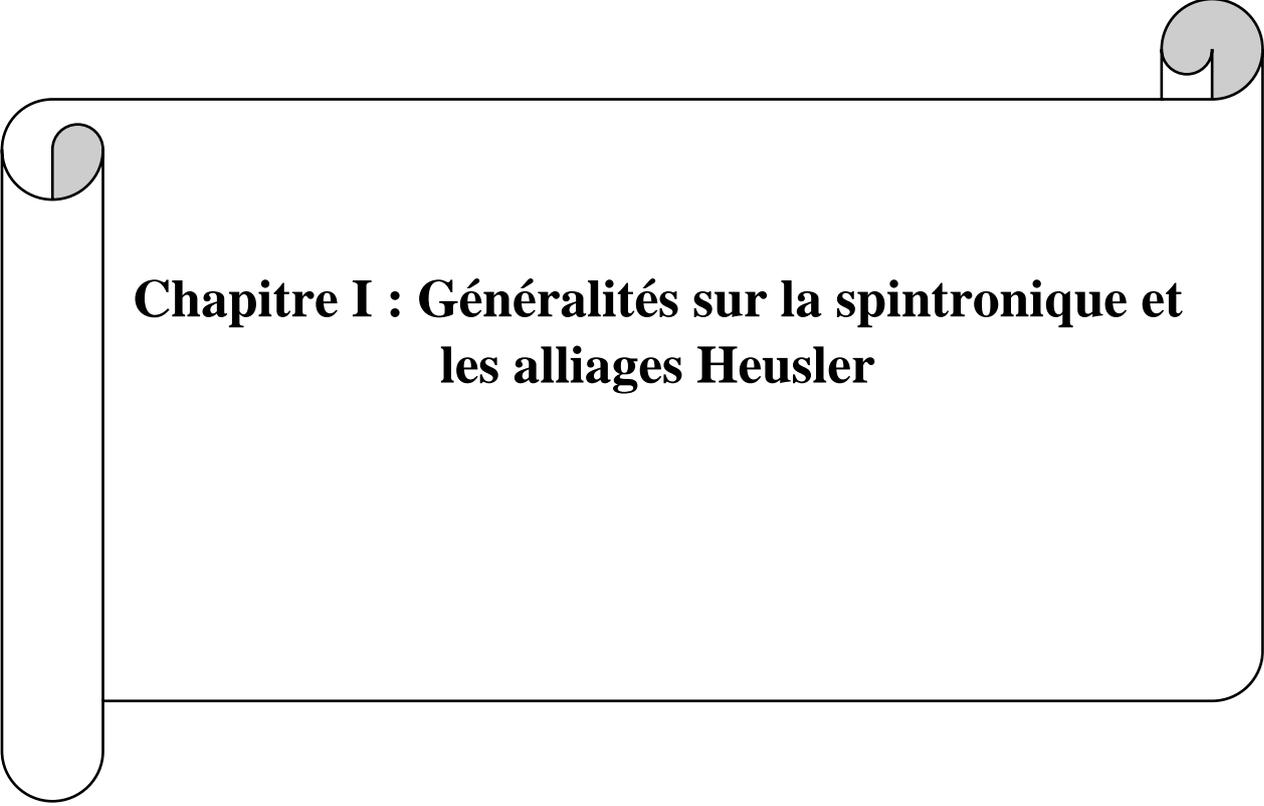
✓ Dans le premier chapitre on présente généralités sur les Heuslers, Heusler à base de  $Mn_2$ , puis on s'intéresse aux applications technologiques des Heusler.

✓ Dans le second chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les principaux de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées au potentiel total (FP-LAPW).

✓ Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques respectivement de nos matériaux, sans oublier l'effet de ces propriétés et l'étude de stabilité structural et magnétique. Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale. Nous évoquerons les prolongements possibles et les développements qui pourraient être envisagés sur la base de cette étude.

**Reference:**

- [1]. Young, Min BI (1995) Phys Rev B 51:10436
- [2]. Ristoiu D, Nozieres JP, Borca CN, Borca B, Dowben PA (2000) Appl Phys Lett 76:2349
- [3]. Ristoiu D, Nozieres JP, Borca CN, Komesu T, Jeong HK, Dowben PA (2000) Europhys Lett49
- [4]. Zhu W, Sinkovic B, Vescovo E, Tanaka C, Moodera JS (2001) Phys Rev B 64:R060403
- [5]. Kübler J, Williams AR, Sommers CB (1983) Phys Rev B 28:1745
- [6]. Webster PJ, Ziebeck KRA (1973) J Phys Chem Solids 34:1647
- [7]. Heusler F (1903) Verh Dtsch Phys Ges 5:219
- [8]. Block T, Felser C, Jakob G, Enslin J, Mühling B, Gütlich P, Beaumont V, Studer F, Cava RJ (2003) J Solid State Chem 176:646
- [9]. Block T, Wurmehl S, FelserC, Windeln J (2006) Appl Phys Lett 88:202504



**Chapitre I : Généralités sur la spintronique et  
les alliages Heusler**

### I.1-Les matériaux magnétiques pour la spintronique :

#### I.1.1- définition de spintronique :

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. **Figure I.1. [1-2]**. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et communication (TIC), stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique.

Les développements récents dans le domaine de TIC ont besoin de grande capacité de stockage de l'information et la rapidité du traitement des données. Ces deux performances ont été améliorées de 30 % par an pour le stockage de l'information et de 100 % en 18 mois pour les processeurs à base de silicium, comme par exemple la loi de Moore. Les possibilités d'atteindre des limites sont annoncées par la combinaison des mémoires à base de matériaux ferromagnétiques et l'électronique des semi-conducteurs appelé la magnéto-électronique, ou en d'autres termes le transport des électrons à spin polarisé [3]. En outre ; le spin de l'électron peut être relié à l'optique par l'intermédiaire de la hélicité du photon qui permet un transfert beaucoup plus rapide des données. La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport dépendant du spin électronique [4-5]. L'effet de GMR déjà a été employé pratiquement dans des têtes du lecteur de disque dur (HDD). La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel (TMR) était également une étape importante. On la découvre plus tôt que l'effet de GMR mais n'a pas été réalisé à la température ambiante que récemment [6-7]. Le futur TIC exigera un taux élevé de transfert des données à travers la fibre optique. Une grande partie de ce transfert rapide des données est due à la diode laser, qui dépend essentiellement de l'efficacité de cet isolant optique. Cet isolant est constitué d'un semi-conducteur magnétique dilué DMS qui est le premier DMS utilisé dans les effets magnéto-optique [8].

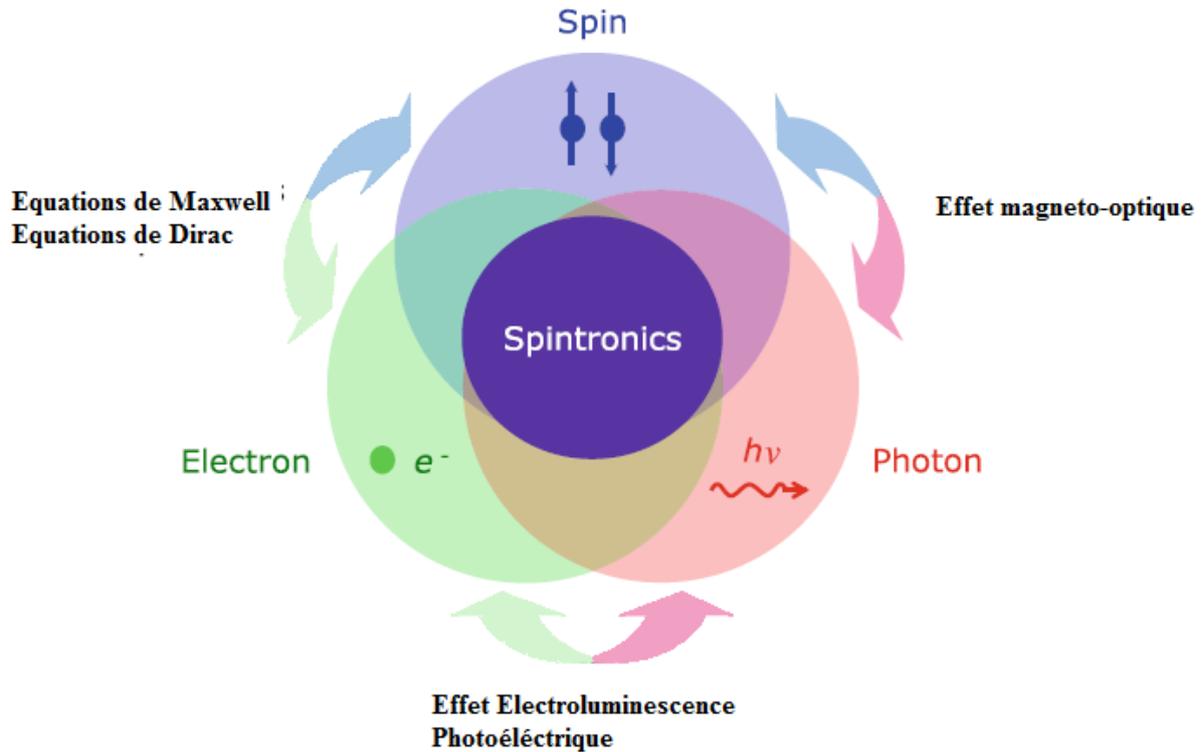


Figure.I.1. Concept d'applications des composants spintronique [9].

### I.1.2- L'état d'avancement dans les spintronique :

Les deux phénomènes de la GMR et TMR (la magnétorésistance tunnel) sont basées sur l'interaction s-d entre moment magnétique et les électrons de conduction qui sont à spin polarisé. Ceci est une combinaison de magnétisme et de l'électronique qui utilise principalement le transport des électrons à spin polarisé conduisant à magnéto-électronique. Étudier le mouvement de précession du spin pour des hautes fréquences GHz, la dynamique du spin a été étudié pour la deuxième génération des spintronique. Dynamique de spin est principalement induite par de transfert de spin couple (STT) à partir d'une conduction à spin polarisé des électrons sur un moment magnétique local. Les futurs appareils sont censés être en trois dimensions (3D) et la spintronique quantique nécessiteront une miniaturisation plus poussée et précise nano structuration.

### I.2- Structures de dispositif de Spintronique et perceptives :

Les dispositifs de spintronique basé sur la manipulation des électrons à spins polarisés offrent des avancées significatives dans les performances du dispositif en termes de vitesse, de la taille et de mise à l'échelle des exigences de puissance [3,10]. Ces dispositifs de spintronique peuvent être regroupés en quatre catégories selon le système matériel et les structures électroniques correspondants :

- 1- Tous les métaux de transitions à spin polarisé, y compris les valves de spin.
- 2- Jonctions Magnétiques à effet tunnel.
- 3- Des structures diode hybride composée de ferromagnétique/semi-conducteurs.
- 4- - Les dispositifs organiques. Voir Tableau I.1

Pour le spin valve et les jonctions tunnel, les électrons à spin polarisés sont injectés électriquement à partir d'un ferromagnétique par un contact ohmique et une barrière tunnel, respectivement. Les signaux de sortie correspondent à GMR et TMR effets, respectivement. Pour diodes hybrides, les électrons à spin polarisés sont injectés dans un semi-conducteur soit électriquement par contact ohmique d'un ferromagnétique/semi-conducteur ou optiquement par l'introduction de la lumière polarisée circulairement dans un semi-conducteur.

**Le tableau I.1** Liste des quatre principaux spins polarisés trois terminaux périphériques après [9].

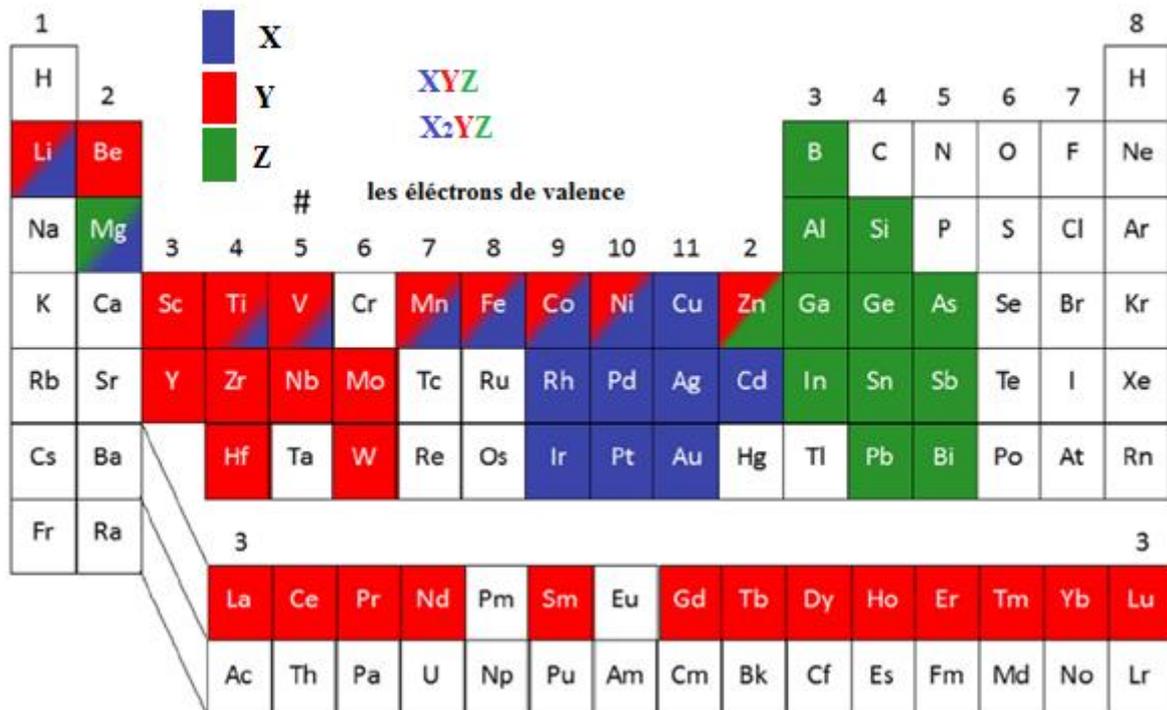
	Structures Spin-valve	Jonctions tunnel magnétiques	Structures hybrides FMSC	Structures organiques
<b>Effets.</b>	GMR.	TMR.	Diodes.	TMR/GMR.
<b>Interfaces.</b>	Contacts ohmiques.	Barrières Tunnel.	Barrières ohmique / Schottky.	Ohmique/ tunnel.
<b>Médias spin.</b>	Les métaux non-magnétiques. ~ Quelques nm.	Barrières tunnel. 100 $\mu\text{m}$ .	Semi-conducteur. ~ 200 $\mu\text{m}$ FM-2DEG	Les matériaux organiques.  Latéral spin de valves
<b>Spin de cohérence</b>	30 nm-1 $\mu\text{m}$	Jonctions MOS	Diodes Schottky	
<b>Applications de l'appareil</b>	Johnson transistors Spin-valve transistors Latéral spin valves	Structures de blocage de coulomb MRAM Point supraconductrice contacts Spin RTD	Spin FET Spin LED Spin RID	

		Transistors tunnel magnétiques SP-STM		
--	--	---	--	--

### I.3. Les alliages de Heusler :

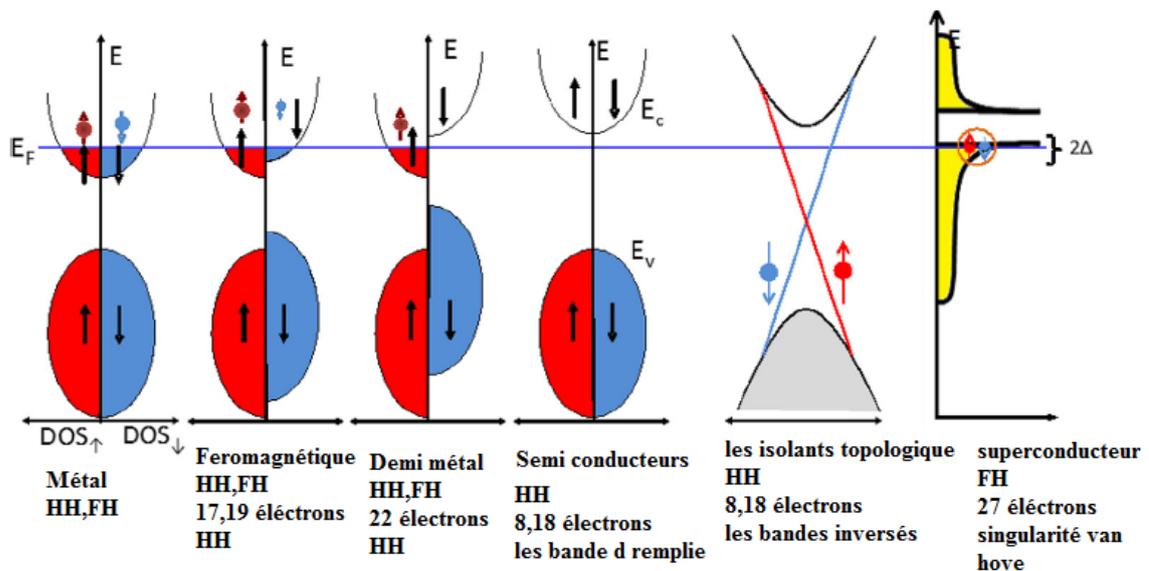
#### I.3.1-Introduction

L'histoire de l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétique [1,11]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux semi-conductrices ou métalliques ternaires avec un mélange 1: 1: 1 (également connu sous le nom "Half-Heusler») ou d'un mélange 2: 1: 1 stœchiométrie connu sous le nom du " Full-Heusler”. La **figure I.2** représente une vue d'ensemble des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.



**Figure. I.2** Tableau périodique, les éléments typiques pour X (bleu), Y (rouge) et Z (vert) dans les composés demi-Heusler XYZ et full Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$ . [12]

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [13]. Par exemple, les alliages de Heusler non magnétique composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composés et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leur composition chimique. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [14]. Sur la base des calculs de leur structures de bandes une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont typologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [15,16]. La grande classe de composés magnétiques  $X_2YZ$  montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnels, tels que magnéto-optique [10], magnétocalorique [3] et les caractéristiques magnéto-structurelle [17].



**Figure 1.3 :** Illustration schématique de la densité d'états d'un : métal non magnétique, métal magnétique, semi-conducteur non magnétique et demi-métal et supraconducteur

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler que nous décrivons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est

utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure (Figure I.4) [18].

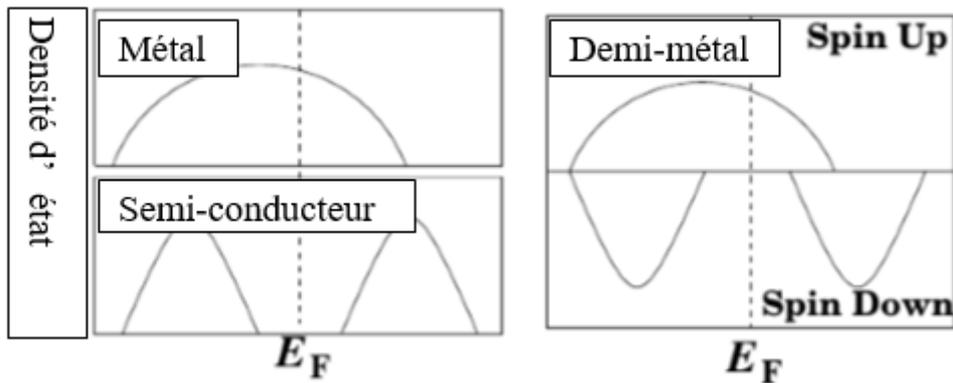


Figure .I.4.Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semi-conducteur

Les composées Heusler demi métallique à base de  $\text{Co}_2$  ont un grand intérêt en raison de leurs températures Curie [19] élevés et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [20].

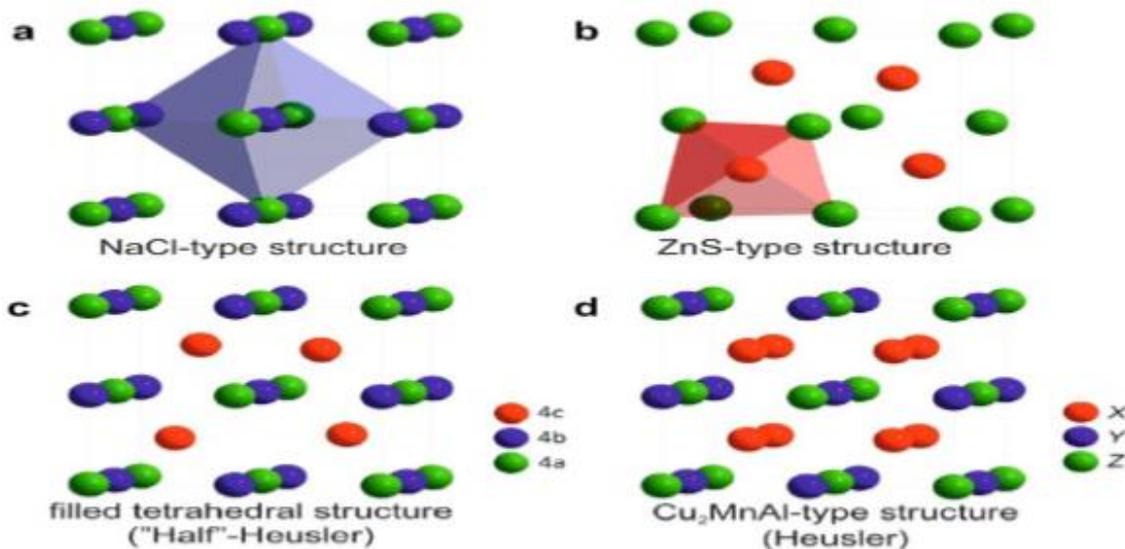
### I.3.2. Les composés d'Heusler :

Dans le passé, les composés d'Heusler sont souvent été compris comme des alliages Intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé d'Heusler ternaire a une formule générale  $\text{X}_2\text{YZ}$ , dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  [6, 21]. Les exceptions sont les composés, dans lequel un élément peut définitivement être défini pour être plus électropositif, par exemple  $\text{LiCu}_2\text{Sb}$  et  $\text{YPd}_2\text{Sb}$  [7]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

### I.3.3 Structure cristalline des alliages Heusler :

Il existe deux familles distinctes d'alliages Heusler, l'une avec la composition 01:01:01 et l'autre avec la composition de 02:01:01. Les alliages de la première famille dits Demi-Heusler ont la formule générale  $\text{XYZ}$  et cristallisent dans une structure cubique non-Centro

symétrique (groupe spatial n° 216,  $F-43m$ ,  $C_{1b}$ ) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (**Figure I.5.**)



**Figure.I.5.** (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) [22].

Ce type de structure demi-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 [22]. 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.

### I.3.4 Alliages Heusler inverses :

Les full-Heusler inverses ont la formule  $X_2YZ$  ou la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. comme conséquence, les composés inverses heusler cristallisent dans la structure dite  $X_a$  ou  $X_\alpha$ , ou la séquence des atomes X-X-Y-Z et le prototype est  $Ag_2LiSb$  [23]. Plusieurs heusler inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [24-25]. Dans tous les cas, la structure  $X_a$  est énergétiquement préférée par rapport à la structure  $L2_1$  des composés Full-heusler habituels ou la séquence des atomes est X-Y-X-Z. ce dernier a également été confirmé par des expériences sur les films minces  $Mn_2CoGa$  et  $Mn_2CoSn$  ainsi que des échantillons  $Mn_3Ga$  dopés au Co [26-27], mais des expériences sur  $Mn_2NiSb$  révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [28]. Les heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les  $1000^\circ K$  comme dans le cas de  $Cr_2CoGa$  [29]. Plusieurs de ces composés

ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la demi-métallicité est associée dans tous les cas avec un comportement de Slater-Pauling du moment magnétique total.

### I.3.5 Les alliages d'Heusler quaternaires :

Une autre famille de Heusler de type  $\text{LiMgPdSn}$ , également connue sous le nom de composés Heusler de type  $\text{LiMgPdSb}$  [30] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique  $(\text{XX}')\text{YZ}$  où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (fcc) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [31].

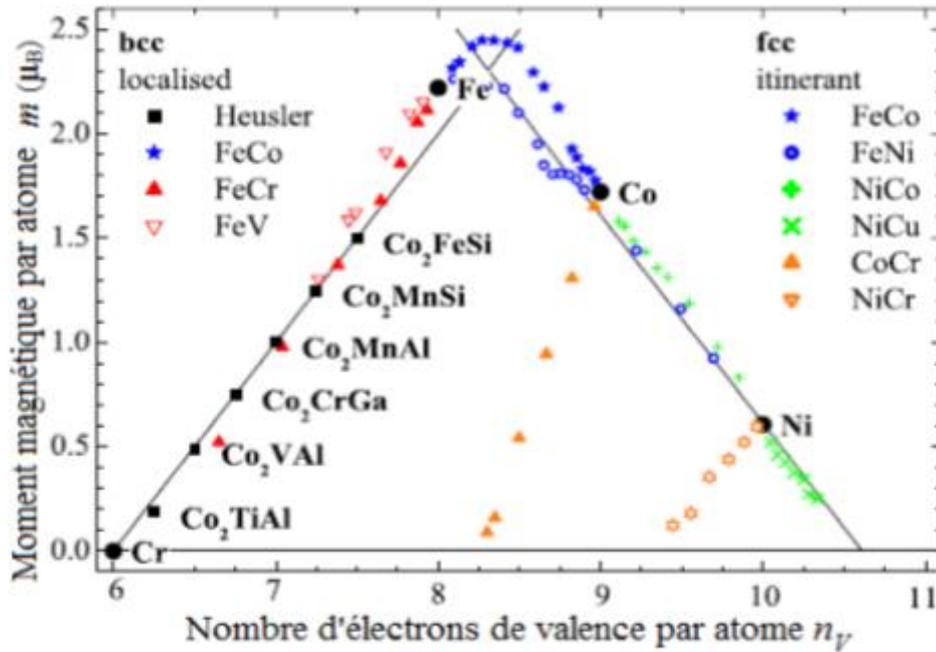
### I.4 Moments magnétiques et la règle Slater-Pauling :

Le moment magnétique est d'une grande importance dans le domaine de spintronique. Slater et Pauling ont développé une règle empirique liant le moment magnétique par atome des éléments métaux de transitions MT et leurs alliages au nombre moyen d'électrons de valence par atome qui est maintenant connu comme la règle Slater-Pauling. Nous allons discuter la façon dont une règle de type Slater-Pauling s'applique aux moments magnétiques dans les alliages Heusler. Si l'on définit  $n\uparrow$  ( $n\downarrow$ ) comme le nombre de majorité-spin (minorité spin) des électrons de valence par atome, le moment magnétique par atome (en  $\mu_B$ ) est : [32]

$$m = n\uparrow - n\downarrow$$

#### I.4.1 Règle de Slater-Pauling

Selon Slater et Pauling le moment magnétique total ( $M_t$ ) des éléments 3d et leurs alliages binaires peut être estimé d'après le nombre total d'électrons de valence ( $Z_t$ ) par atome [33,34]. Ainsi, Il existe une courbe, appelée courbe de Slater-Pauling, qui représente la variation du moment magnétique en fonction du nombre total d'électrons de valence ( $Z_t$ ) pour les métaux de transition et certains de leurs alliages binaires, comme indiqué sur la Figure-I .5 La courbe est divisée en deux domaines : le premier, nommée domaine du magnétisme localisé, correspond aux matériaux au nombre total d'électrons de valence inférieur à 8 ( $Z_t \leq 8$ ) tandis que, le second, il est appelé domaine du magnétisme itinérant, correspond aux matériaux au nombre total d'électrons de valence supérieur à 8 ( $Z_t \geq 8$ ). Le fer (Fe) a 8 électrons de valence ( $Z_t = 8$ ) (Figure I.5) il se situe à la frontière, entre le magnétisme localisé et itinérant.



**Figure-I 6** : Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition, de certains de leurs alliages binaires et des alliages Heusler à base de Co. [35].

Le nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire  $Z_t$  est donné par la somme d'électrons de spin up ( $N_\uparrow$ ) et de spin down ( $N_\downarrow$ ), tandis que le moment magnétique total  $M_t$  est donné par la différence entre eux. Ceci est résumé par les relations ci-dessous :

$$Z_t = N_\uparrow + N_\downarrow \quad 1.1$$

$$M_t = N_\uparrow - N_\downarrow \quad 1.2$$

$$M_t = Z_t - 2 N_\downarrow \quad 1.3$$

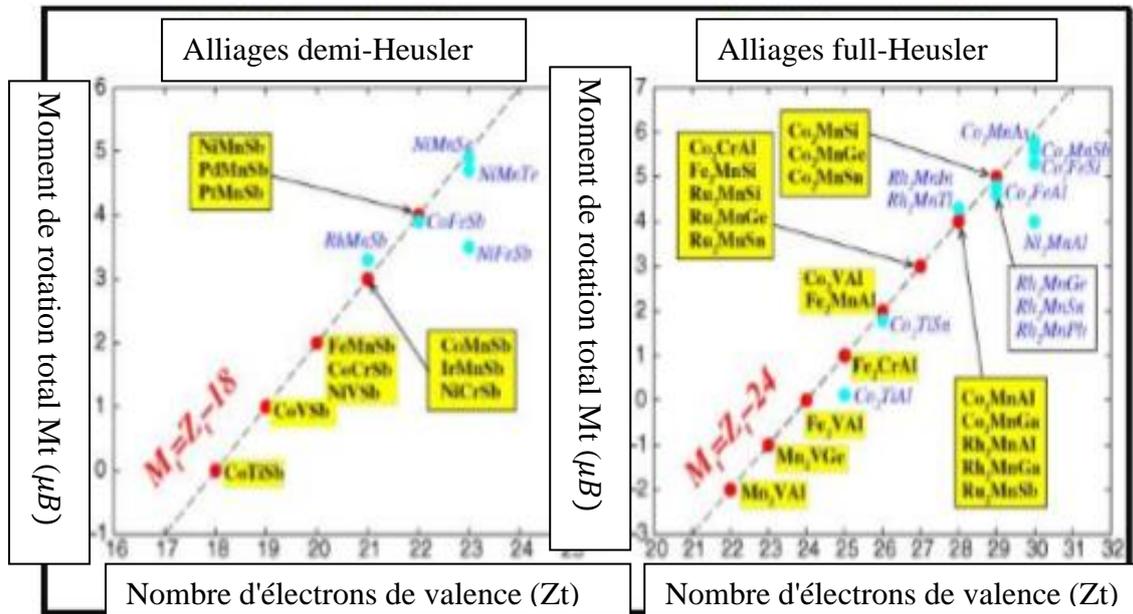
Jung et ses collaborateurs [36] et Galanakis et ses collaborateurs. [37] ont souligné l'analogie directe du comportement de Slater-Pauling, bien connu des alliages binaires des métaux de transition et les alliages demi-Heusler [34, 38,39] Pour les demi-Heusler de structure C1b, puisque 9 bandes minoritaires sont entièrement occupées, le moment magnétique total  $M_t$  est donné par la règle dite de 18 où tandis que pour les alliages Heusler de structure L2<sub>1</sub>, on a la règle dite de 24 puisque la bande minoritaire contient 12 électrons :

$$M_t = Z_t - 18 \quad 1.4$$

$$M_t = Z_t - 24 \quad 1.5$$

Dans la Figure-I 6 nous avons rassemblé les moments magnétiques de spin totaux, calculés par I. Galanakis [35] des alliages demi-Heusler, en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne pointillée représente la règle de 18 ou le moment total  $M_t$  est un nombre entier (0, 1, 2, 3, 4 et 5) si  $Z_t \geq 18$ . La valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice et la

valeur 5 au moment maximal lorsque tous les 10 états majoritaires sont remplis. D'après l'étude de Galanakis qui substitue Mn par V, Cr et Fe dans les alliages NiMnSb et CoMnSb, Il trouve que, pour tous les alliages étudiés, le moment magnétique total du spin augmente avec l'augmentation de Zt, et tous les composés présentent la demi-métallicité.



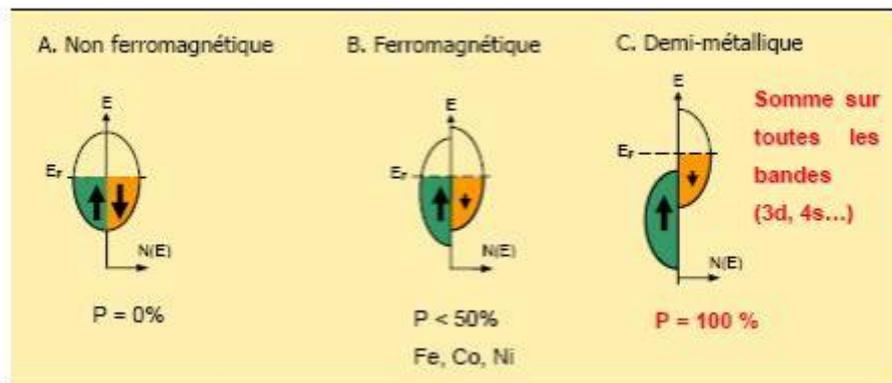
**Figure-I 7 :** Variation du moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule pour les alliages Heusler (à droite) et demi-Heusler (à gauche) [35].

En second lieu, Galanakis substitua Mn par Fe dans les alliages NiMnSb et CoMnSb, mais les deux alliages CoFeSb et NiFeSb perdent leur caractère demi-métallique. Dans le cas de NiFeSb, les états d majoritaires sont déjà complètement occupés comme dans NiMnSb, donc l'électron supplémentaire est dans les états d minoritaires, de sorte que le niveau de Fermi  $E_F$  se situe dans les états minoritaires de Fe et la demi-métallicité est perdue. Pour la demi-métallicité, un moment magnétique total de  $5 \mu_B$  serait nécessaire, ce qui n'est clairement pas possible. Pour le CoFeSb, la situation est plus délicate. Ce système à 22 électrons de valence ne peut être un demi-métal, que si son moment magnétique de spin total est de  $4 \mu_B$  comme c'est le cas de NiMnSb. En réalité, les calculs indiquent que le niveau de Fermi est légèrement au-dessus du gap et que le moment magnétique total de spin est légèrement inférieur à  $4 \mu_B$ . L'atome de Fe possède un moment magnétique total de spin comparable dans les deux composés NiFeSb et CoFeSb, contrairement au comportement des atomes de V, Cr et Mn. A l'exception de NiFeSb, les propriétés magnétiques d'autres alliages avec 23 électrons de valence, tels que NiMnTe et NiMnSe, sont calculées avec la constante de réseau de NiMnSb. NiMnSe est presque demi-métallique, son moment magnétique total de spin est presque égal à

$5 \mu_B$  (il est égal à  $4.86\mu_B$ ), alors que son iso-valent, NiMnTe, a un moment magnétique total de spin légèrement plus petit. NiMnSe et NiMnTe montrent des grands changements dans la bande majoritaire par rapport aux systèmes à 22 électrons de valence comme NiMnSb ou NiMnAs, puisque les états p-d antiliants, qui sont habituellement au-dessus de  $E_F$ , sont décalés en dessous du niveau de  $E_F$ , augmentant ainsi le moment total à près de  $5\mu_B$ .

#### I.4.2. Définition d'un demi-métal :

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 [40]. Dans un demi-métal, d'après De.Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur. Autrement dit, les demi métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » Figure I.8.



**Figure I.8** : représentation schématisée des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique (C).

Depuis l'étude de Groot [41], un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler,  $\text{CrO}_2$  [42] ou le graphène [43] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnéto résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante)

On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « up

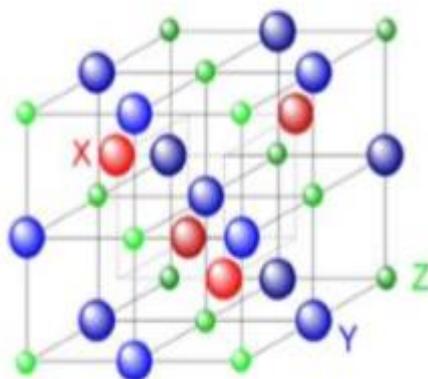
» ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique.

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

### I.4.3 Comportement magnétique des alliages d'Heuslers :

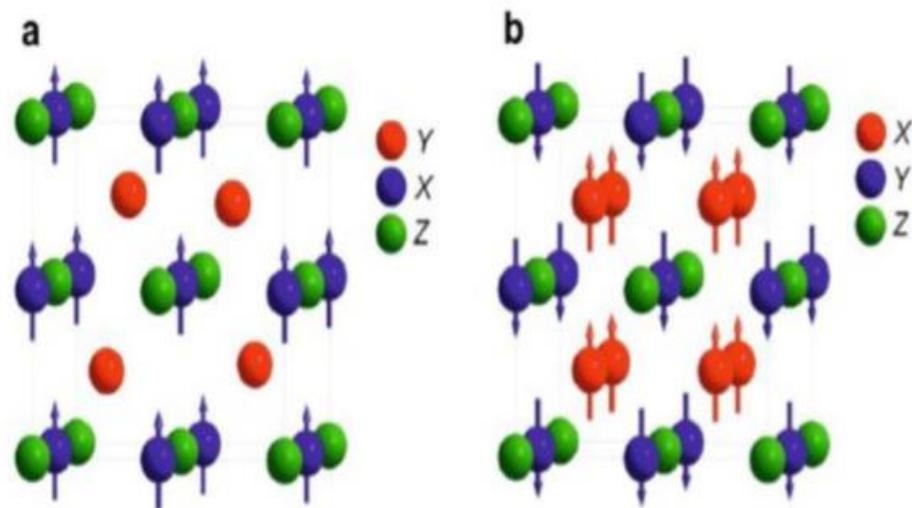
Les alliages Heuslers retrouvent un intérêt scientifique après la découverte du composé MnNiSb par de Groot et al. [44] et dans  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  par Kubler et al. [45] en 1983, où ils ont montré au sein de ces matériaux la propriété demi-métallique ferromagnétique. Les matériaux demi-Heuslers (XYZ) présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique atomique.

Dans les composés full-Heuslers ( $\text{X}_2\text{YZ}$ ), la situation est complètement différente à cause de l'existence des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques et qui permettent une interaction magnétique entre ces deux derniers, ainsi la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalise (Figure I.8).



**Figure I.9** Schémas représentatifs des mailles cubiques : Full-Heusler.

En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heuslers de type  $\text{X}_2\text{YZ}$  montrent toutes sortes de phénomènes et ordres magnétiques, où plusieurs types de magnétisme sont connus, tel que : le ferrimagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.



**Figure I.10** (a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (structure C1b) (b) composé full-Heusler de formule  $X_2YZ$  (structure L2<sub>1</sub>) [46].

### I .5. Heusler a base de Mn<sub>2</sub>

les composés Heusler sont devenus des objets d'intérêt en tant que classe de matériaux avec transport particulier et les propriétés magnéto-optiques avec la prédiction de demi-metallicity (espacement dans un canal de spin) dans NiMnSb [ 47] et Cu<sub>2</sub>MnSn [ 48] dans 1983.

De nos jours, une autre famille de composés heusler, la classe Mn<sub>2</sub> YZ, a suscité un intérêt considérable pour la mise en œuvre en tant que couche magnétique libre dans des dispositifs de transfert de spin tels que le transfert de spin mémoire à accès aléatoire (STT-MRAM) [49]. Dans ces dispositifs, on fait passer un courant polarisé de spin à travers une couche magnétique dure dont l'aimantation est commutée par un transfert de moment angulaire [50]. Le plus célèbre membre de ce groupe de matériaux est le tétragonale Mn<sub>3</sub>Ga [51,52]. A partir de sa prévision en tant que ferrimagnétique cube compensé, beaucoup de recherches dans le domaine a été investi pour promouvoir la mise en œuvre de ce composé. Les raisons se trouvent dans ses propriétés, à savoir, un faible moment magnétique expérimental, haute anisotropie magnéto cristalline perpendiculaire (PMA) en raison de sa structure tétragonale, et une température de curie élevée de plus de 700K [51,53], ce qui assure la stabilité thermique de l'information stockée. Ces propriétés, en combinaison avec des éléments constitutifs abordables, font de ce matériau le plus attrayant pour l'utilisation de la haute technologie.

### I .6. Les Heuslers pour les applications spintroniques :

#### I.6.1. Les applications

Tout d'abord commencer en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert [54] et de Peter Grunberg [55], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. Cet effet était observé dans une structure composée des multicouches ferromagnétiques et il est réellement le point de départ de la spintronique qui peut se décrire comme une électronique qui contrôle non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons, simultanément afin de traiter et sauvegarder les informations.

Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936 [56], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [57, 58].

Aujourd'hui la spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel Magneto Résistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Mémoires) dans nos ordinateurs.

### I.6.2. Magnétorésistance Géante (GMR) :

La magnétorésistance est un phénomène qui a été découvert en 1857 par William Thomson elle correspond à la variation de la résistance électrique en présence d'un champ magnétique à la fin des années 1980, soit après 130 ans de recherches théoriques et applications relatives à la magnétorésistance , de tels appareils de mesure, détecteurs, et capteurs ont vu le jour après cette découverte.

L'effet GMR est un effet quantique qui est observé dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro [59]. Ces systèmes se composent d'un empilement de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche conductrice non-magnétique. Les matériaux les plus couramment utilisés pour les électrodes ferromagnétiques sont le Fer, le Cobalt et leurs alliages, tandis que le cuivre et le chrome sont utilisés pour la couche non-magnétique.



**Figure I.11** : les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.

L'effet GMR correspond à une différence de résistance électrique suivant l'orientation relative des aimantations dans les deux électrodes où la résistance au passage des électrons d'une électrode à l'autre est plus élevée si les deux électrodes ont leur aimantation antiparallèle l'une par rapport à l'autre que si leur aimantation est parallèle.

### I.6.3. Magnétorésistance Tunnel (TMR) :

La magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique et elle est similaire à la magnétorésistance géante. Les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [59], ce n'est qu'à partir de 1995, assiste par les travaux de Moodera et al sur des empilements Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CoFe, que la TMR a connu un regain d'intérêt.

La TMR a une structure semblable à celle des vannes de spin mais, à la différence que la couche séparatrice est une fine couche de matériau isolant appelée barrière tunnel (par exemple en alumine d'épaisseur 1,5nm) et donc il peut être observe dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière et pour qu'il soit possible l'épaisseur de cette ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètre



**Figure I.12** : les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ (jonctions magnétiques tunnels) [60-62], permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR.

La magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel, sont les premières manifestations de la spintronique. Cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le domaine de la microinformatique.

Cela se reflète évidemment dans le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur moderne basées sur ce principe qui ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs ce qui augmente leurs capacités de manière immense pouvant atteindre le Téraoctet.

D'autres applications ont vu le jour. Ainsi la MRAM (Magnetic Random Access Memory) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes comme la rapidité, et la non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les MRAM permet de remplacer les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Et en contraire aux mémoires DRAM, l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile consomme beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles car il n'a pas besoin d'un rafraichissement constant des données grâce aux propriétés des alliages Heusler qui possèdent une température de Curie élevée ce qui les rend intéressants, du côté de leur stabilité thermique pour leur applications dans des dispositifs, donc un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques, les ordinateurs portables par exemple.

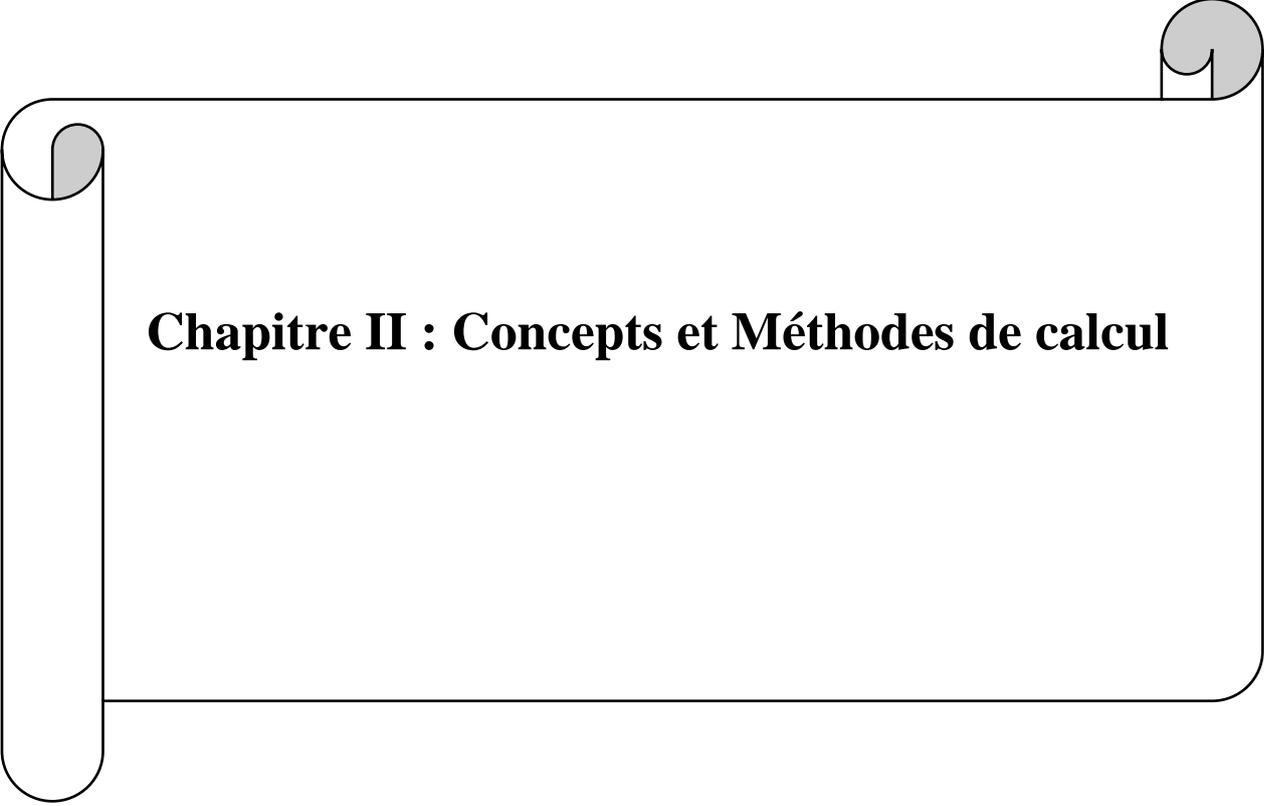
### Référence:

- [1]. M.Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer)
- [2]. G A Prinz 1998 Science 282 1660.
- [3]. H Munekata, H Ohno, S von Molnar, A Segmoller, L L u Chang and L Esaki 1989 Phys. Rev. Lett. 63 1849.
- [4]. H C Torrey 1956 Phys. Rev. B 104 563.
- [5] P M Levy 1994 Solid State Phys. 47 367.
- [6]. P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers 1986 Phys. Rev. Lett. 57 2442.
- [7]. N F Mott 1935 Proc. Phys. Soc. 47 571.
- [8]. J Q Xiao, J S Jiang and C L Chien 1992 Phys. Rev. Lett. 68 3749.
- [9]. R J Jr Soulen et al 1998 Science 282 85.
- [10]. Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163. J S Moodera and R H Meservey 2004 Spin polarized tunnelling Magneto electronics ed M
- [11]. C Chappert, A Fert and F N van Dau 2007 Nature Mater. 6 813.
- [12]. M Johnson 2000 IEEE Spectrum 37 33.
- [13]. P.J Webster, J Phys Chem Solids 32 (1971) 1221
- [14]. U Hartmann (ed) 2000 Magnetic Multilayers and Giant Magneto resistance (Berlin: Springer).
- [15]. M Jullière 1975 Phys. Lett. A 54 225.
- [16]. G Schmidt and L W Molenkamp 2002 Electrical spin injection: spin-polarized transport from magnetic into non-magnetic semiconductors Semiconductor Spintronics and Quantum Computation ed D D Awschalom et al (Berlin: Springer) p
- [17]. I. Galanakis and P. H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676, 1–39 (2005).
- [18]. S A Crooker, J J Baumberg, F Flack, N Samarth and D D Awschalom 1996 Phys. Rev. Lett. 77 2814.H Ohno 2002 Ferromagnetic III–V semiconductors and their heterostructures Semiconductor Spintronics and Quantum Computation ed D D Awschalom et al (Berlin: Springer) p
- [19]. S Araki, M Sano, S Li, Y Tsuchiya, O Redon, T Sasaki, N Ito, K Terunuma, H Morita and M Matsuzaki 2000 J. Appl. Phys. 87 5377 .
- [20]. S S P Parkin, N More and K P Roche 1990 Phys. Rev. Lett. 64 2304.
- [21]. P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C.Berlin: Springer; 75-184, (1988).

- [22]. N Mott 1964 Adv. Phys. 13 325.
- [23]. Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [24]. K.Zdogan, I. Galanakis, J. Magn. Mater. 321, L34 (2009)
- [25]. E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Mater. 323, 2945 (2011)
- [26]. J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. W—jcik, Phys. Rev. B 83, 174448 (2011)
- [27]. V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 99, 222510 (2012)
- [28]. H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl. Phys. 42, 095001 (2009)
- [29]. I. Galanakis, E. Saüsöoglu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011)
- [30]. D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009)
- [31]. V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)
- [32]. M.Guezlane. Contribution a L'étude theorique des proprites electronique et magnétiques materiaux demi métalliques .181Pages. Physique des Matériaux. Université El-Hadj Lakhdar – BATNA.(2017).
- [33]. Slater, J. C. (1936). The ferromagnetism of nickel. Physical Review, 49(7), 537.
- [34]. Pauling, L. (1938). The nature of the interatomic forces in metals. Physical Review, 54(11), 899.
- [35]. Galanakis, I. (2016). Theory of heusler and full-heusler compounds. In Heusler Alloys (pp. 3-36). Springer International Publishing
- [36]. Jung, D., Koo, H. J., & Whangbo, M. H. (2000). Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 527(1), 113-119.
- [37]. Galanakis, I., Dederichs, P. H., & Papanikolaou, N. (2002). Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. Physical Review B, 66(13), 134428.
- [38]. Slater, J. C. (1936). The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects. Physical Review, 49(12), 931.
- [39]. Kübler, J. (1984). First principle theory of metallic magnetism. Physica B+C, 127(1-3), 257-263.
- [40]. de Groot, R. A. and e. al. Phys. Rev. Lett. 50: 2024 (1983).
- [41]. R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.

- [42]. J. M. D. Coey and M. Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO<sub>2</sub> (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, 2002.
- [43]. Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [44]. C.M. Fang, G.A. Wjjs and R.A. Groot, *J.Appl. Phys*, 91, pp. 8340–8344 (2002).
- [45]. J.Kübler, A.R.Williams and C.B.Sommers, *Phys.Rev*, B28, pp. 1745–1755 (1983).
- [46]. M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl, " Magnétorésistance géante et électronique de spin ", *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10- Nov-2002.
- [47]. RA de Groot, Mueller FM, PG van Engen, et KHJ Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [48]. J. K Übler, AR Williams et CB Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745 (1983).
- [49]. J. Winterlik, S. Chadov, A. Gupta, V. Alijani, T. Gasi, K. Filsinger, B. Balke, G. H. Fecher, C. A. Jenkins, F. Casper, J. K`ubler, G.-D. Liu, L. Gao, S. S. P. Parkin, and C. Felser, *Adv. Materials* 24, 6283 (2012).
- [50]. J. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Materials* 159, L1 (1996).
- [51]. B. Balke, G. H Fecher, J. Winterlik, and C. Felser, *Appl. Phys... Lett.* 90, 152504 (2007).
- [52]. F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.* 94, 122503 (2009).
- [53]. J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. M. Alves, F. Bernardi, and J. Morais, *Phys. Rev. B* 77, 054406 (2008).
- [54]. M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61 (1988) 2472.
- [55]. P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.
- [56]. N. F. Mott, *Prac Roy. Soc. A*153 (1936)699.
- [57]. A. fert et I. A. Campbelle, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1190, *J. physique* 32 (1978), C1 46, *J. phys. F*.6(1976)849.
- [58]. B. Loegel , F. Gautier, *J. phys. Chem. Sol.*32 (1971) 2723
- [59]. C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem.* 2007, 119, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007), 668.
- [60]. K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J Appl Phys* 42 (2003) L419.
- [61]. S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, *Appl Phys Lett* 85 (2004) 79.

[62]. C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, Appl Phys Lett 94 (2009) 142504.



## **Chapitre II : Concepts et Méthodes de calcul**

## II.1.1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

### II.1.1.1 Introduction :

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [1].

Une des méthodes quantiques la plus utilisée dans les domaines de la physique de solide et de la chimie quantique est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), employée dans la détermination des grandeurs physiques d'un système (particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons).

Cette méthode repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées.

Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à N corps, en un problème mono-corps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

### II.1.1.2 L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est une équation qui représente un solide (noyaux + électrons) dans un système quantique.

Le point de départ pour étudier les propriétés des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger [2]. Pour un système à N électrons et M noyaux l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire), s'écrit sous la forme :

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

E: est l'énergie totale de système.

$\Psi$ : est la fonction d'onde Independent de temps.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_\alpha}) \quad (\text{II.2})$$

$\vec{r}_i \quad i = 1 \dots N_e$ , ce sont les coordonnées des électrons.

$\vec{R}_\alpha \quad \alpha = 1 \dots N_\alpha$ , ce sont les coordonnées des noyaux.

H est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{n-n} + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{n-e} + \mathbf{V}_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

Où

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$\mathbf{T}_e = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \Delta_i \quad (\text{II.4})$$

Telle que  $m_e$  : est la masse de l'électron

2- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha^{N_\alpha} \Delta_\alpha \quad (\text{II.5})$$

$M_\alpha$ : La masse du noyau.

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

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.6})$$

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

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\alpha \neq \beta}^n \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_\alpha - r_\beta|} \quad (\text{II.7})$$

L'énergie d'interaction électrons-noyaux :

$$V_{eN} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \quad (\text{II.8})$$

Sous cette forme l'équation est trop complexe pour pouvoir résoudre le problème à N corps exactement, et afin de trouver des solutions acceptables, on a besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

## II.1.2. les approximations :

### II.1.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer:

Le calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide par les diverses méthodes mises au point durant les dernières décennies se base sur un certain nombre d'approximations, Born et Oppenheimer [4].

L'équation (II.3) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [4] :

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{elec} \times \psi_{noyaux} \quad (\text{II.9})$$

Selon Born Oppenheimer [4], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux  $T_n$  par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux  $T_n$  et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{n-n}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-10})$$

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

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R) \Psi_e(r) \quad (\text{II-11})$$

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

$\Psi_e$  : est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.5) dont les premières sont celles de Hartree [5] et Hartree-Fock [5] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises.

### II.1.2.2 Approximations Hartree et Hartree-Fock:

#### II.1.2.2 -1 Approximations Hartree :

L'une des premières propositions de résoudre l'équation de Schrödinger est celle de Hartree [5]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi = \psi_1 r_1 \cdot \psi_2 r_2 \cdot \psi_3 r_3 \dots (r_N) \quad (\text{II-12})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse de l'électron libre ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche celui d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [6]. Elle a des conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

L'équation de Hartree obtenue est simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats. Le défaut principal est que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli [7]. Et si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock.

#### II.1.2.2 -2 Approximations Hartree-Fock:

La seconde conséquence étant plus grave que la première, Fock [8] a proposé le principe d'exclusion de Pauli et dans ce cas, la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater, composé de spins orbitaux mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi^{HF}(X_1, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II-13})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation.

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules mais, elles sont moins précises pour les solides.

### II.1.3 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante, son histoire revient à la première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux postulats de Hohenberg et Kohn [7]. L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ . Pour un système de N électrons,  $\rho(r)$  correspond à la densité électronique au point de l'espace  $r$  [8].

#### 1. Définition de la densité électronique

La densité électronique  $\rho(r)$  est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume  $d\tau$ . Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et sur les spins de tous les électrons [9, 10, 11, 12] :

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\psi(x_1 \dots x_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 \dots \dots \quad (\text{II-14})$$

La DFT est basée sur l'approche de Thomas-Fermi

La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb  $V_e(r)$  créée par l'ensemble des noyaux fixes [13]. L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.

Pour simplifier la formule de l'énergie totale, la théorie a fait une approximation qui considère l'énergie cinétique comme l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement en fonction de la densité  $V_e$  des électrons donnés comme suit [14] :

$$E_C = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}}}{10m} \quad (\text{II-15})$$

### II.1.4 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de **Hohenberg et Kohn [9]** Les deux théorèmes sont comme suit

#### **Théorème 01 :**

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

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0$  comme suit:

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II-16})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{II-17})$$

$T$  et  $U$  sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. Notons que dans l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|rr'|} drdr' + G[\rho] \quad (\text{II-18})$$

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

#### **Théorème 02 :**

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

$$E(\rho_0) = \text{Min}(E\rho) \quad (\text{II-19})$$

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

### II.1.5 Equations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [15] ont proposé une méthode élégante pour la mise en œuvre de la théorie de Hohenberg et Kohn [9].

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\Psi_i$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto cohérente. L'équation est donnée par [15] :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-20})$$

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

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

$V_H(\vec{r})$ : Représente le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II-21})$$

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

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-22})$$

Donc les équations de KOHN –SHAM peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-23})$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) \overline{d\vec{r}_j} + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II-24})$$

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

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II-25})$$

Avec

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

$C_{ij}$ : Les coefficients de développement.

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

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-26})$$

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

### II.1.6 L'approximation de la densité locale (LDA) :

Il nous faut à présent une forme algébrique à  $E_{xc}$  qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham et consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange – corrélation comme une quantité locale définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point  $r$  [15].

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

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-27})$$

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

### II.1.7 Approximation de la densité locale Spin (LSDA) :

Kohn et Sham ont utilisé la méthode LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, forcément la LDA doit être étendue à LSDA pour tenir en compte l'énergie d'échange et de corrélation. Cependant, il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est simultanément fonctionnelle des deux densités de spin (cas des spins orientés vers le haut (spin-up) et ceux orientés vers le bas (spin-down)), à savoir  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin up ( $\uparrow$ ) et down ( $\downarrow$ ).

L'équation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-28})$$

se met sous cette forme suivante [16] :

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-29})$$

Avec :  $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ , et  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule pour le cas d'un gaz d'électrons homogènes.

### II.1.8 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 [17].

Dans ce cas, la contribution  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  de 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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-30})$$

ou  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  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.

Il existe plusieurs versions de la GGA par-exemple :

- ✓ PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992,
- ✓ PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,
- ✓ Meta-GGA introduite par Tao et al en 2003,

WC-GGA introduite par Wu-Cohen en 2006, etc...

### II.1.9 L'auto-cohérence dans les calculs :

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

On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

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

avec  $i$  : représente le nombre de l'itération.

$\alpha$  : Un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée [18].

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après

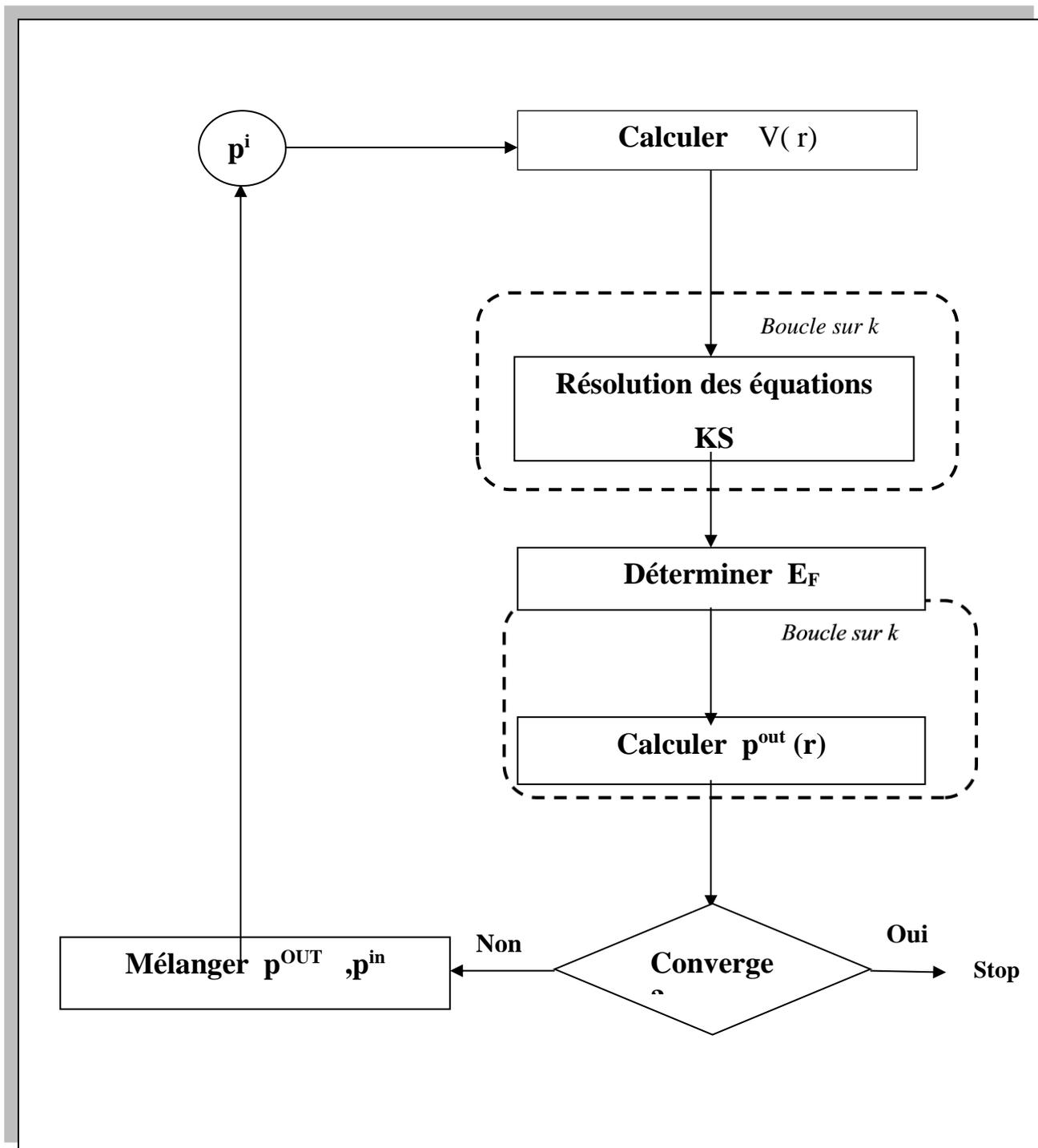


Figure II.1 : Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité.

**II.2.1- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :**

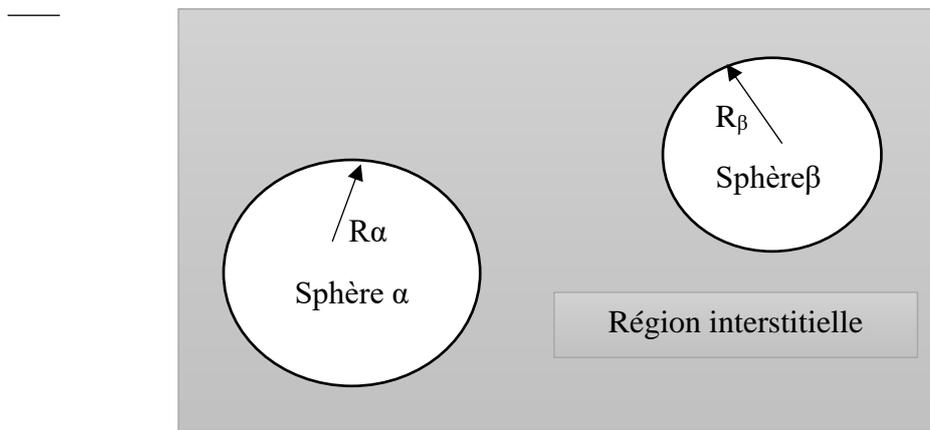
Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [19].

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), basée sur la méthode LAPW développée par Andersen [20], elle est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW), élaborée par Slater [21]-[23]. Elle reste la méthode la plus précise actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

**II.2.2- La méthode des ondes planes augmentées (APW) :**

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, Slater a proposé deux conditions dépendant de la forme du potentiel. La solution est une onde plane pour un potentiel constant, et une fonction radiale pour un potentiel sphérique. Une approximation dotée Muffin tin (MT) est introduite pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, le système se divise en deux régions (la figure II.2). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées, tandis que la deuxième région décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes. Ces deux régions (sphériques et interstitielles) sont définies par les fonctions d'ondes  $\phi_I$  et  $\phi_S$  :

$$\begin{cases} \phi_S = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha; \\ \phi_I = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G-K)r}, & r > R_\alpha; \end{cases} \quad (\text{II-32})$$



**Figure II.2 :** Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin  $R_\alpha$  et  $R_\beta$ , respectivement.

Où  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  sont des coefficients d'expansion,  $r$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,  $\vec{K}$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),  $G$  vecteur de l'espace réciproque, et  $U_l$  est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie  $E_l$  :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-33})$$

Avec  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale pour n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères [24]. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{II-34})$$

avec  $U_1$  et  $U_2$  solutions radiales aux différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement. Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT) est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [25].

### II.2.3- Développement de la LAPW en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [24]. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ce qui n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [25,26] et les métaux de transition [27,28]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir résoudre ce problème, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### II.2.3.1- Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions [29] :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_{lm}(r, E_{l,1}) + B_{lm}U_i^*(r, E_{i,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-35})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définie précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

#### II.2.4- Principe de la méthode FP-LAPW :

La FP-LAPW combine le choix de groupe de base de LAPW avec le traitement complet du potentiel et de la densité de charge [30].

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge, il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères Muffin-Tin, c'est' Le potentiel n'est pas forcément sphérique dans les sphères, en revanche il devient constant entre elles [31, 32].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, ainsi en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, cela implique l'originalité du nom potentiel total « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui peut se développer sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm} & r < R_{\alpha} \\ \sum_K V_K(r)e^{iKr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-36})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r)Y_{lm} & r < R_{\alpha} \\ \sum_K \rho_K(r)e^{iKr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

La FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage à offrir une description complète du potentiel ainsi celle des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

#### II.2.5-Le code WIEN2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [33]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [34], des minéraux [35], des surfaces des métaux de transition [36] ou encore des oxydes non ferromagnétiques [37]. Il existe plusieurs

versions du code WIEN dont le WIEN97 [38] qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [39].

Le code WIEN2k est constitué de différents programmes indépendants, liés par le C-SHELL SCRIPT, illustrés dans le diagramme suivant [40] :

**NN** : Le programme Wien2k s'avère utile dans la détermination de la valeur du rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEM** : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle self consistant field par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle SCF est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcule les bandes de valence, les valeurs et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

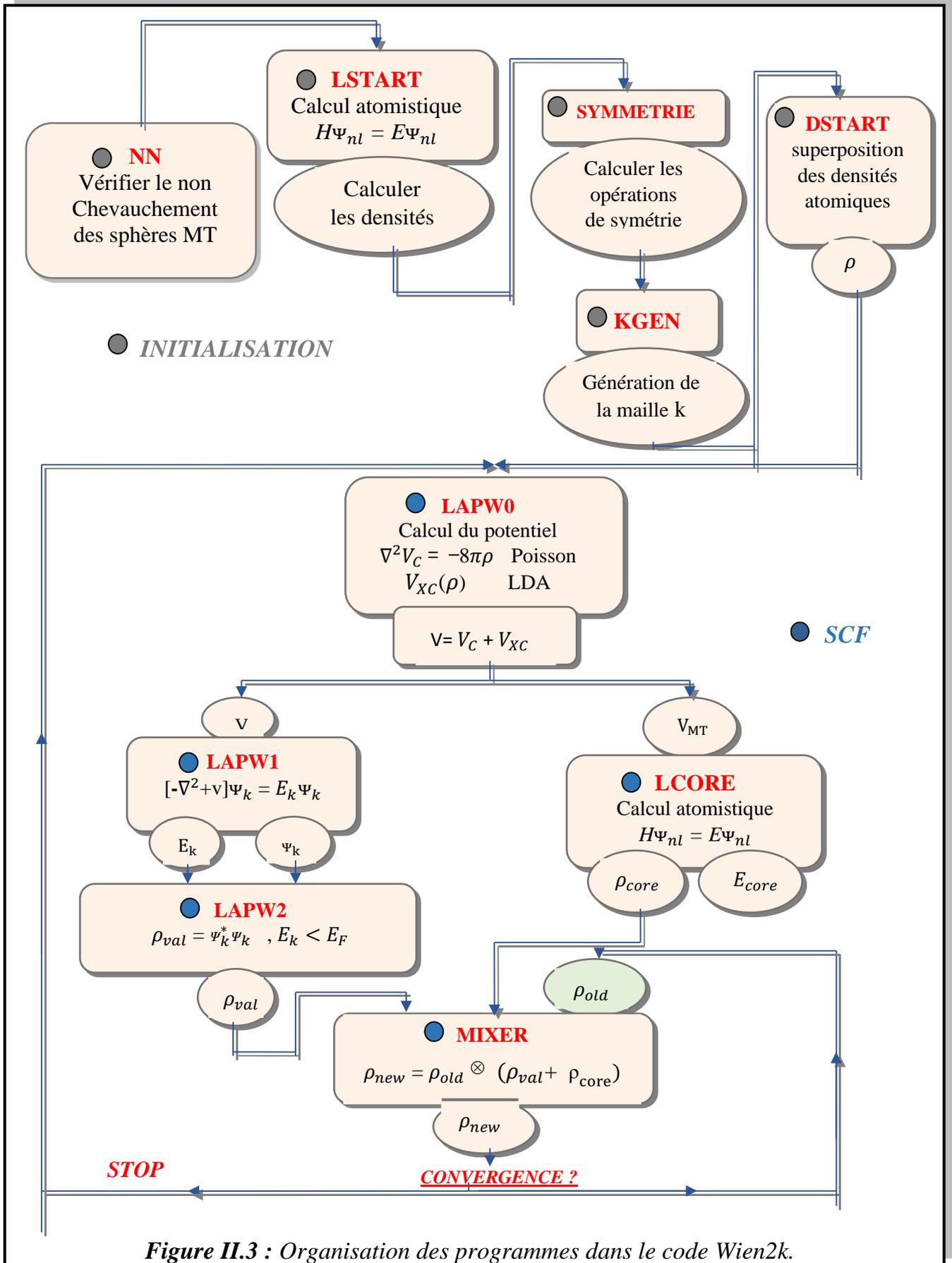
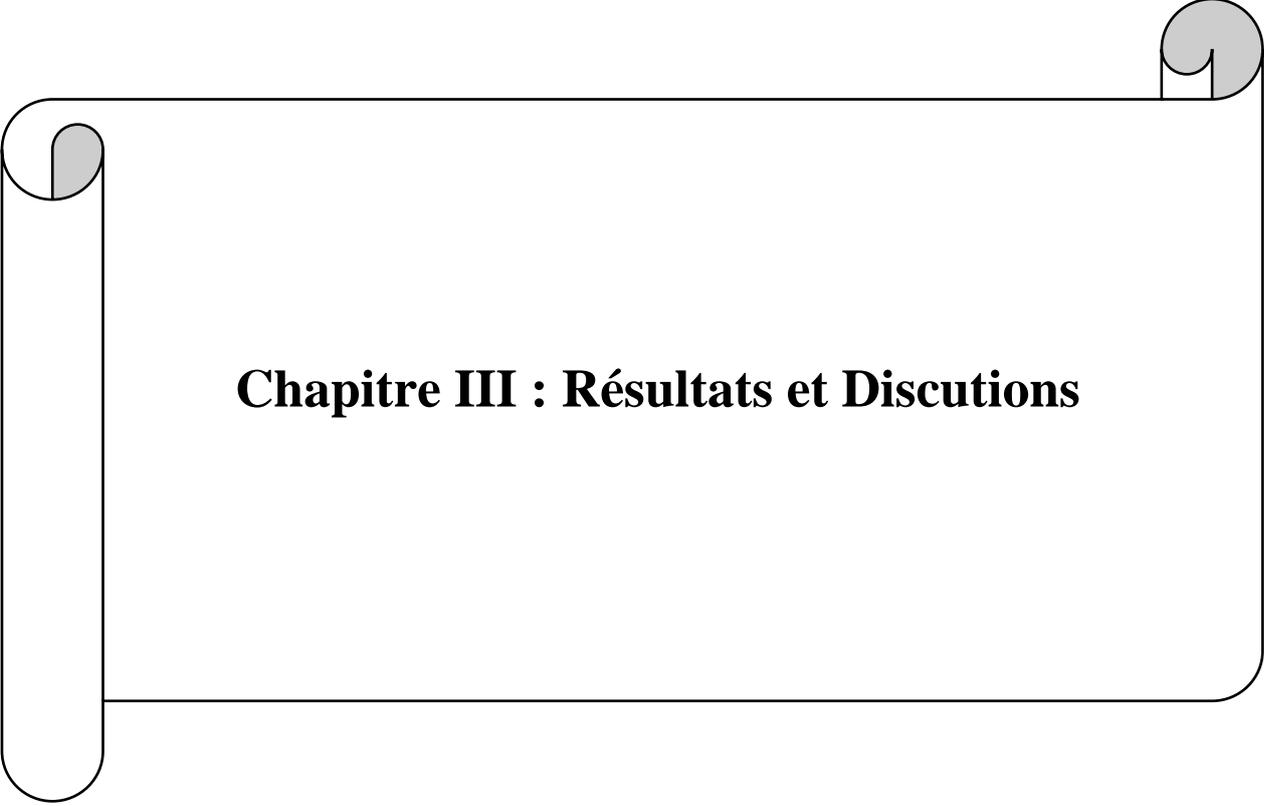


Figure II.3 : Organisation des programmes dans le code Wien2k.

### Référence :

- [1]. W. Kohn and L. Sham, *phys. Rev.* 1965
- [2]. H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOU BAKR BELKAID, Tlemcen, 2013.
- [3]. I. ABDELLAOUI, « Etude du magnétisme dans les oxydes métalliques : TiO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub> », Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Mémoire de Magister, 2011.
- [4]. M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, (1927) 457.
- [5]. M. Born, J.R. Oppenheimer, —Zur Quanten theorie der Molekelnl, *Ann. Phys.* 87 (1927), 457-484.
- [6]. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [7]. S. Matar, " Approches Nanoélectronique ", Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (14 sep 2004).
- [8]. L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [9]. V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930) ; 62, (1930) 795.
- [10]. K. Hamar, Etude « ab initio » des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages FePt L10, mémoire de master académique, Université de MOULOUD MAMMERI, Tizi Ouezzo.
- [11]. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, pp. 864-871 (1964).
- [12]. R.M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problème*, ed. Springer-Verlag, Berlin, 1990. pp. 1-304 (1990).
- [13]. R.G. Parr and W. Yang, "Density-Functional Theory of Atomes and Molécules ", ed. Oxford Sciences Publications, Oxford, pp. 1-325 (1989).
- [14]. W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.*, 71, pp. 1253-1266 (1999).
- [15]. L. H. Thomas, *Pro. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [16]. E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [17]. D. Langreth and J. Perdew, *Phys. Rev.*, B21, pp. 6459-6593 (1980).
- [18]. J.A. White and D.M. Bird. Implémentation of gradient-corrected exchange-corrélations potentiels in Car-Parrinello total-energy calculations. *Phys. Rev. B.* 50(70) :4957, Aug 1994.
- [19]. K. Athmane. Thèse Magister, Université de M'sila, (2009).
- [20]. O. Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de doctorat université Mohamed Bodiaf, Oran, 2010.
- [21]. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsu Kura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [22]. G.P. Das, B.K. Rao, P. Jena, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 035207.

- [23]. P. Mahadevan, S. Mahal Lakshmi, Phys. Rev. B 73 (2006) 153201.
- [24]. O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [25]. F. El Haj Hassan. Contribution à l'étude des propriétés optoélectroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre, Université de METZ, Thèse (2000).
- [26]. D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [27]. S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [28]. D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [29]. D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [30]. A. Boumaza. Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires. thèse de doctorat En physique. Université Badji –Mokhtar. 2014
- [31]. S. Blugel and G. Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Method», ed. Institute for Solid State Research, IFF (Germany), pp. 1-45 (2006).
- [32]. D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett, 212, pp. 662-665 (1979).
- [33]. Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. American Mineralogist, 1996. 81 : p. 545-549.
- [34]. Kohler, B., et al., Frustrated H-Induced Instability of Mo(110). Physical Review Letters, 1995. 74(8) : p. 1387-1390.
- [35]. Wang, X.G., et al., The Hematite (- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. Physical Review Letters, 1998. 81(5): p. 1038-1041
- [36]. Blaha, P., K. Schwarz, and P. Dufek, WIEN97. 1997, Technische Universität ät Wien.
- [37]. Blaha, P., et al., Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, T.U. Wien, Editor. 2001 : Vienna.
- [38]. Resta, R., Macroscopic polarization in crystalline dielectrics : the geometric phase approach. Review of Modern Physics, 1994. 66(3) : p. 899-915.
- [39]. F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [40]. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2016)



## **Chapitre III : Résultats et Discussions**

### III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul de la stabilité structurale et des propriétés électroniques et magnétiques des composés Mn<sub>2</sub>PdZ (Z=Pt et Rh). En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-2].

### III.2. Détails des calculs :

Les calculs sont effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total plus orbital local (FP-LAPW+LO) [3], implanté dans le code Wien2k [4].

On a utilisé l'approximation du gradient généralisée développée par Perdew Burk Ernzerhof (PBE-GGA) [5]

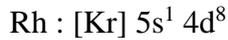
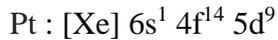
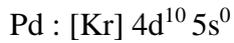
Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cut<sub>off</sub> ( $L_{\max}$  : rayon de coupure), et en série de Fourier dans la région interstielle avec un cut<sub>off</sub> (rayon de coupure)  $R_{\text{mt}} * K_{\max} = L_{\max}$  (ou  $R_{\text{mt}}$  est le plus petit rayon de la sphère MT,  $K_{\max}$  est le  $L_{\max}$  représente le cut-off pour les fonctions angulaires).

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul [6].

- Les rayons de Muffin-tin ( $R_{\text{mt}}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de que nous avons utilisées pour Mn<sub>2</sub>PdZ (Z=Pt et Rh) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :
- ❖ S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- ❖ Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- Le paramètre de coupure  $RK_{\max} = R_{\text{mt}} * K_{\max}$ ,  $R_{\text{mt}}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{\max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- Le paramètre  $G_{\max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- Le nombre de points k considéré dans la zone de Brillouin. Ces derniers conduiront à la détermination des k-points spéciaux dans IZB (selon la nature de la structure : cubique, tétragonale, hexagonale...etc).

Nous rappelons que le nombre des k-points n'est pas un critère de convergence vers l'énergie minimale, mais plutôt un critère de stabilité de convergence [7].

La configuration électronique de chaque élément appartenant à la constitution de nos composés est :



### III.3. Etudes des alliages de Heusler Mn<sub>2</sub>PdZ (Z=Pt et Rh) :

#### III.3.1. Les Propriétés structurales :

L'étude des propriétés structurales des alliages consiste à déterminer le paramètre de réseau à l'équilibre, le module de compression B et sa dérivé B'. Afin de calculer ces grandeurs on calcul l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètres de réseau. Les valeurs obtenues sont ajustées à l'aide de l'équation d'états de Murnaghan [8] donnée par la formule suivante :

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

Avec  $B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$

Et  $E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left(\frac{V_0}{V}\right) - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0)$

Où B et B' dénotent le module de compression et sa dérivé, respectivement. V<sub>0</sub> est le volume de l'état fondamental.

Le paramètre de réseau à l'équilibre est obtenu à partir de la minimisation de la courbe E<sub>Tot</sub>(V).

La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire des alliages de Heusler Mn<sub>2</sub>PdZ (Z=Pt et Rh) pour les trois états : non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et anti ferromagnétique (AFM) est montrée dans la figure (III.1). Les différences d'énergies totales (E<sub>FM</sub>, E<sub>NM</sub>, E<sub>AFM</sub>) obtenues pour ces matériaux sont récapitulées dans le tableau (III.1). Ces valeurs indiquent que l'état (AFM) est la plus favorable énergétiquement pour les deux composés. Les paramètres d'équilibre de l'état (AFM) sont aussi montrés dans le tableau (III.1).

Dans ce travail, nous avons utilisé le rapprochement GGA.les paramètres structuraux obtenus présentés dans le tableau III.1.

On considère que nos résultats obtenus est en accords avec les valeurs théorique disponible dans littérature, un écart de 0.17Å et 0.13 Å est observé pour Mn<sub>2</sub>PdPt et Mn<sub>2</sub>Pd Rh,

respectivement. Citons ici que nous n'avons pas trouvé des valeurs expérimentales pour comparer nos valeurs. Le module de compressibilité est défini comme la résistance à la compression que le matériau acquêt, c'est le rapport d'une augmentation infinitésimale de pression par rapport à la diminution du volume .

Nous constatons que les deux matériaux sont durs.

Tableau (III.1) : le paramètre de réseau  $a_a$ , le module de compression B et sa dérivé B', l'énergie minimum  $E_{min}(Ry)$  de  $Mn_2PdPt$  et  $Mn_2PdRh$ .

		$a(\text{Å})$	B(GPa)	B'	$E_{min}(Ry)$
Mn2PdPt	NM	5.92	261.81	4,15	-51616,7376
	FM	6.10	125.2	5,25873	-51616,81634
	AFM	6.086	171.38	4,95661	-51616,86094
	Autre calcul [9]				
	FM AFM	6.24 6.234			
Mn2Pd Rh	NM	5.85	267.58	4,70574	-24294,94498
	FM	6.00	123.58	3,94313	-24294,98895
	AFM	6.03	174.78	3,50411	-24295,03732
	Autre calcul [9]				
	FM AFM	6.168 6.16			

D'après les résultats regroupés dans le tableau III.1, on remarque que le module de rigidité B du  $Mn_2PdPt$  est plus petit que celui de  $Mn_2PdRh$  pour la phase antiferromagnétique contrairement à la phase ferromagnétique. Cela indique que  $Mn_2PdRh$  est plus rigide que  $Mn_2PdPt$ . En remplaçant l'atome Pt par un atome Rh dans l'alliage  $Mn_2PdZ$ , on voit que le paramètre du réseau diminue. Lorsque nous comparons nos résultats avec les autres calculs :

- On remarque bien que les calculs des paramètres du réseau sont très proches avec ceux autre calcul.

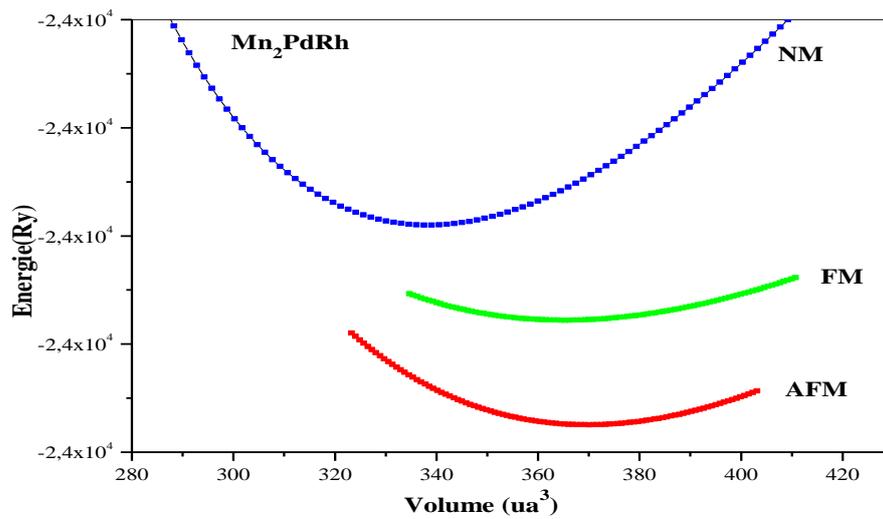
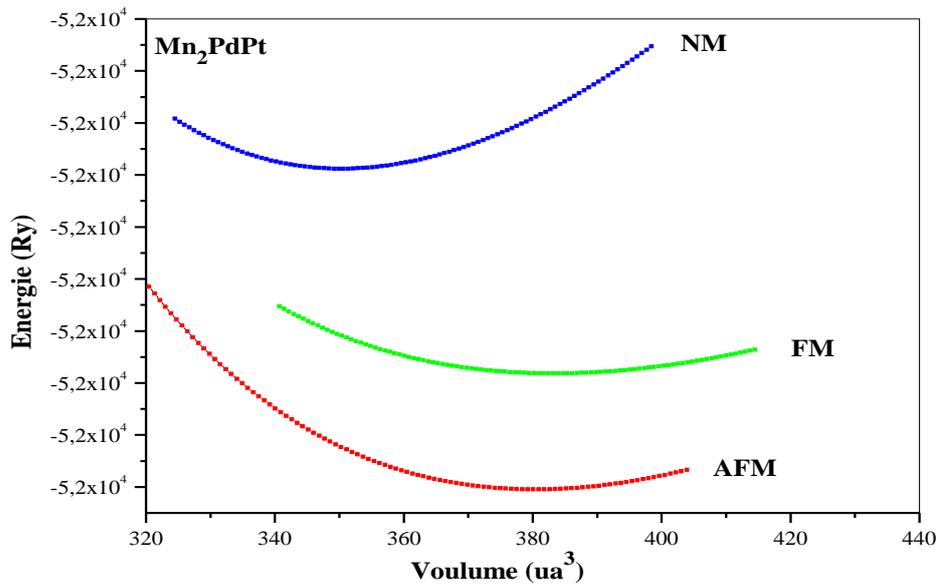


Figure III.1 : L'énergie totale en fonction du volume pour les trois états ferromagnétique (FM), non-magnétique (NM) et anti ferromagnétique (AFM) des alliages Heusler  $\text{Mn}_2\text{PdPt}$ ,  $\text{Mn}_2\text{PdRh}$ .

### III.4. Propriétés électroniques :

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution de charges...etc.

#### III 4.1. Structures de bandes :

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $k$ . On simplifie généralement cette description en considérant la relation de dispersion c.à.d. les variations de l'énergie  $E$  en fonction de  $k$  selon les directions de plus haute symétrie de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin.

Les bandes de conduction et de valence sont multiples, mais les propriétés de transport électronique dépendent principalement de la structure de la bande de conduction la plus basse (BC) et de celle de la bande de valence la plus élevée (BV).

En utilisant la méthode FP-LAPW, on a calculé les structures des bandes électroniques de nos deux composés ( $Mn_2PdPt$ ,  $Mn_2PdRh$ ) suivant les directions de haute symétrie. Les résultats sont présentés sur les figures III.2 et III.3 :

D'après les figures III.2 et III.3, On remarque que la topologie des structures de bandes différent pour les deux composés par rapport au spin Up et spin Down, ce qui montre leurs caractères magnétiques.

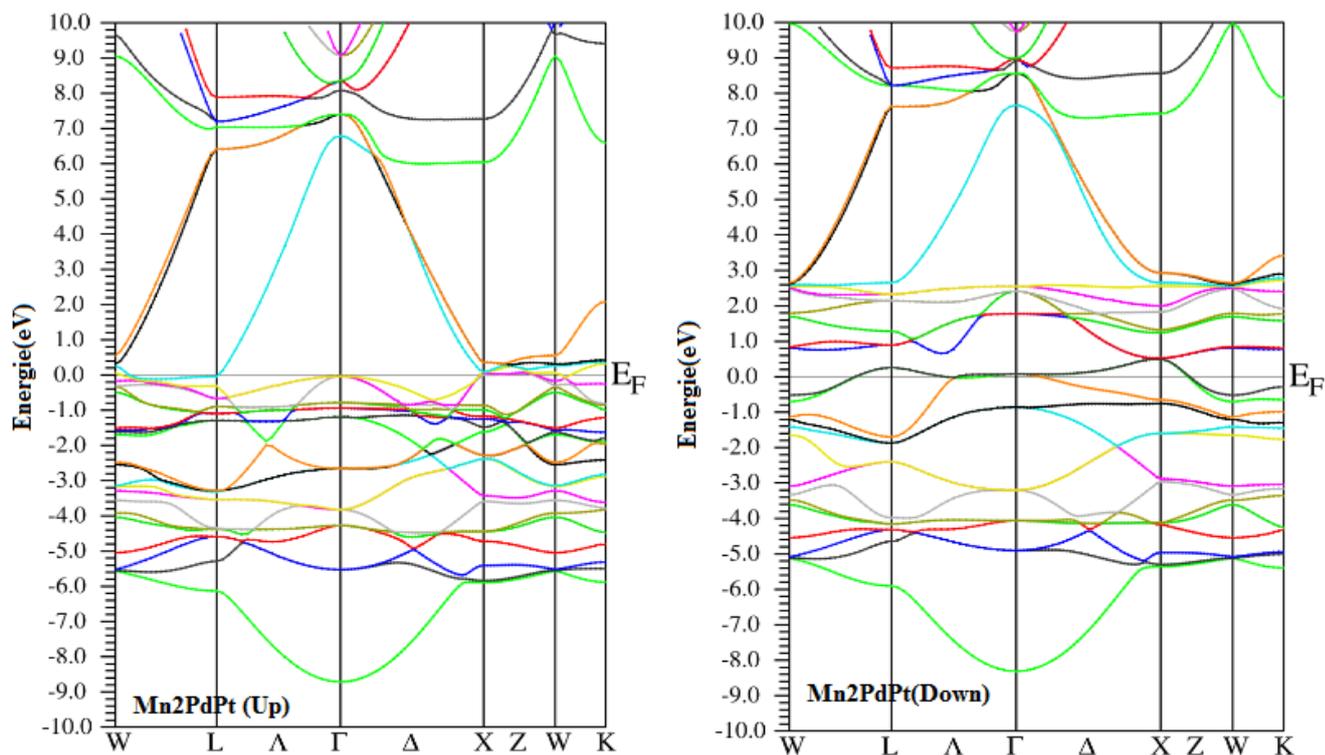


Figure III.2 : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume de composé

Mn2PdPt

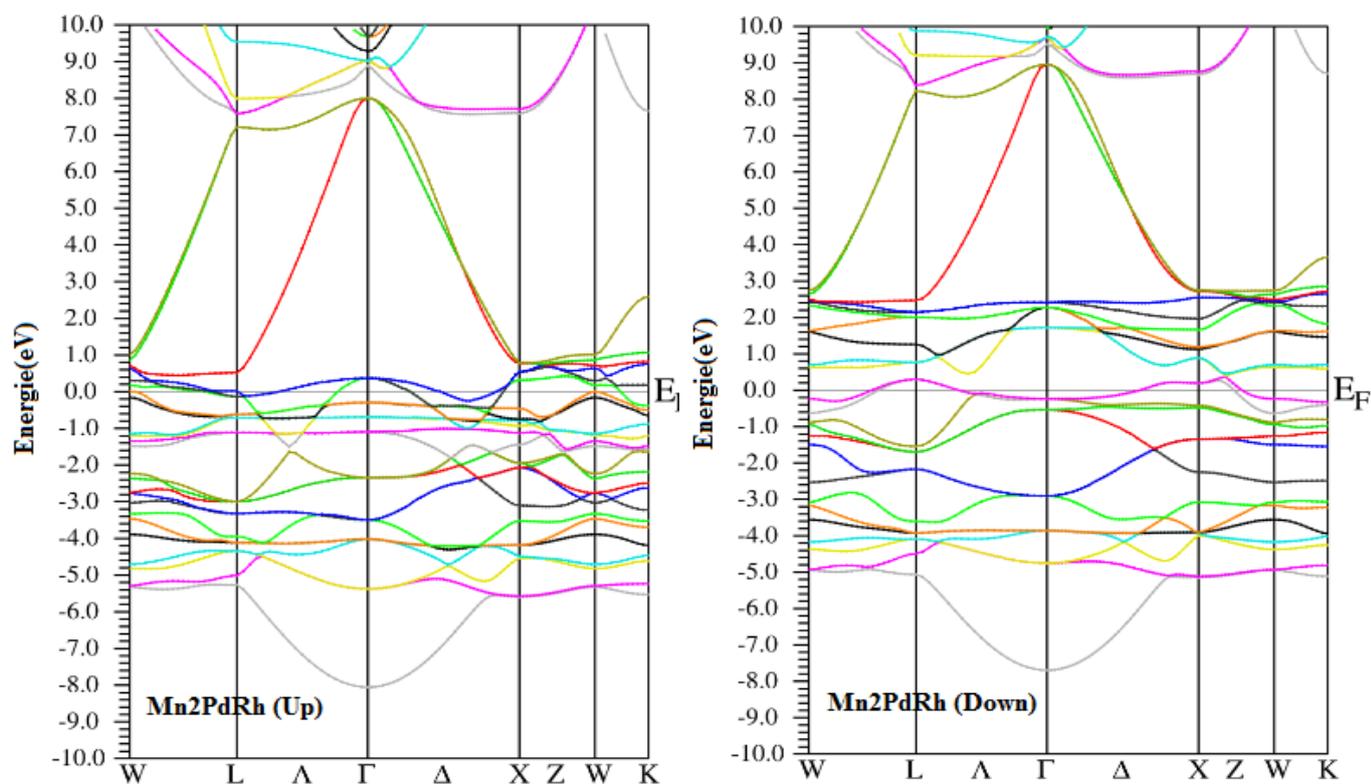


Figure III.3 : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume de composé

Mn2PdRh

Les deux composés se caractérisent par un chevauchement des bandes de valence et de conduction. La remarque la plus importante est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans la structure de bandes des électrons à spin-up et celle des électrons à spin down. On remarque que le nombre de bande de la bande minoritaire est plus que le nombre de la bande.

La remarque que on peut tirer par l'analyse de la bande minoritaire pour les deux composés, c'est que les bandes de valence chevauche légèrement les bande de conduction qui cache le caractère métallique à cause de l'approche que nous avons utilisé, on peut injecter un potentiel de type colombien pour traiter cette défiance dans le cadre de l'approche GGA+U.

### III.4.2. Densité d'états électroniques :

En physique du solide, la densité d'états électroniques, en anglais Density of States ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille.

Pour connaître la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Les résultats des calculs sont présentés dans la figure III.4 et la figure III.5 :

On remarque qu'il ressort clairement que la densité d'état partielle et totale reflète le type de conduction pour les deux composés métallique.

D'après les figures III.4 et III.5, il est clair aussi que Mn<sub>2</sub>PdPt et Mn<sub>2</sub>PdRh ont un caractère magnétique très prononcé ; ceci est visible grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires.

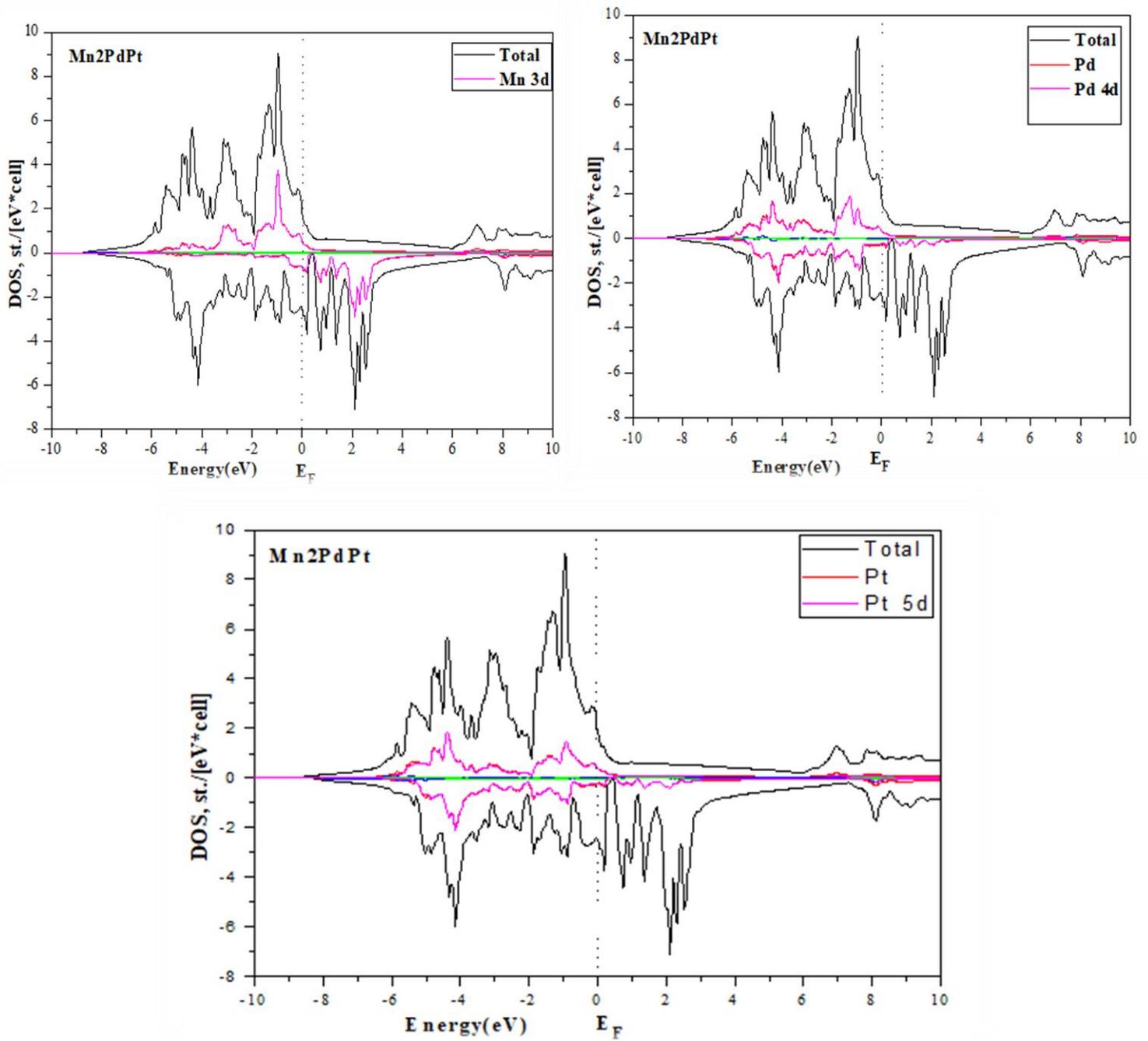


Figure III.4 : Densité d'états totale et partielle des composés Mn<sub>2</sub>PdPt pour les Spins majoritaires et minoritaires

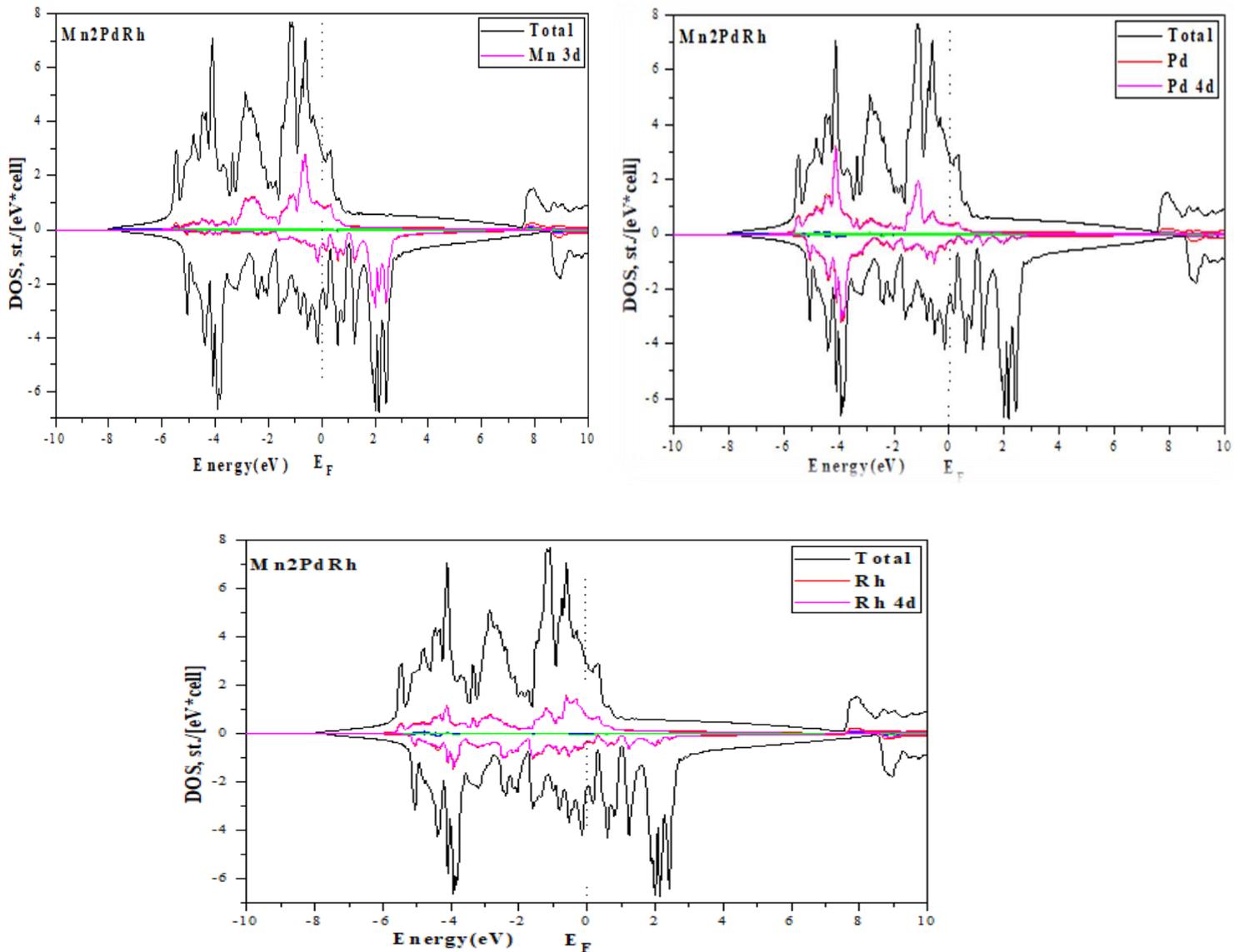


Figure III.5 : Densité d'états totale et partielle des composés Mn<sub>2</sub>PdRh pour les Spins majoritaires et minoritaires

Les courbes de la figure III.4 et la figure III.5, donnent la densité d'état pour les alliages d'Heusler Mn<sub>2</sub>PdPt et Mn<sub>2</sub>PdRh.

L'analyse de DOS pour le matériau Mn<sub>2</sub>PdPt mène à conclure que la grande contribution autour de niveau de Fermi due aux états d de l'atome de Mn car ces états est responsable sur l'ouverture de gap au niveau de la bande minoritaire.

Pour les spins Up on peut caractériser trois zones, le premier intervalle est [-8eV,-2eV], dans cette zone intervenir les états 4d de palladium avec une hybridation entre ces états et les états 5d du platine. Juste au-dessous de niveau de Fermi pour la deuxième zone la contribution est mélange entre les états 4 d de Pd et 5d de Pt avec un effet considérable des états 3d de Mn.

Dans la zone trois remarquons bien que les états 3d de Mn contribue au spin down ou elle est responsable sur le gap. Dans un autre côté presque une absence total de la densité au spin UP.

Dans la figure III.1 pour chaque courbe, nous remarquons que l'énergie présente un minimum ce qui confirme la stabilité des alliages. Ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé (à  $T=0$  K) qui a pu être déterminé à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan. Ainsi que le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression à l'équilibre.

Le moment magnétique de spin des alliages est égal à la différence de bandes occupées dans les états de spin up et down. Ainsi que les moments magnétiques totaux pour la configuration ferromagnétique et antiferromagnétique sont en bon accord avec le résultat de la littérature.

Pour le  $Mn_2PdRh$  : l'élément Pd contribue dans une gamme d'énergie entre  $-5eV$  à  $-3eV$  et entre  $-1.5$  à  $E_f$  pour les spins majoritaires et minoritaires dans la bande de valence avec une hybridation dans ce dernier intervalle avec les états orbitaux 4d et 3d de Rh et Mn respectivement. Cette hybridation conduit à un moment magnétique légèrement plus grand par contre un effet très faible est observé au niveau de la bande de conduction.

Pour la bande de conduction, on remarque une contribution des états 3d de Mn au niveau de la bande minoritaire qui est responsable du gap et par suite décrit le caractère demi-métallique.

- La contribution de l'élément Mn est beaucoup plus dominante que les autres éléments, dans une gamme d'énergies située juste en dessous du niveau de Fermi.

La densité d'état au niveau de  $E_f$  est très faible dans le spin Down que dans le spin Up qui augmente le pourcentage de la polarisation en spin.

### III.5. Propriétés magnétiques :

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques (itinérant et localisé). Ce comportement diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes bien que la majorité des alliages Heusler soient ferromagnétiques. L'apparition du ferromagnétisme et du caractère demi-métallique dans ces alliages pose des questions subtiles [10]. Plusieurs mécanismes d'échange peuvent, éventuellement, coexister selon le nombre d'atomes magnétiques dans la cellule élémentaire.

Le moment magnétique de spin est défini par la différence entre le nombre d'occupation total des orbitales de spins majoritaires et le nombre d'occupation total des orbitales de spins minoritaires, respectivement.

$$\mu = \sum_m (n_{m\sigma} - n_{m-\sigma})$$

Le Tableau III.2 regroupe les résultats obtenus pour le moment magnétique total, le moment magnétique interstitiel, et les moments magnétiques atomiques de chaque atome qui constitue les composés  $Mn_2PdZ$  ( $Z=Pt$  et  $Rh$ ) à leur état d'équilibre.

**Tableau III.2** Calcul du moment magnétique total ( $M_{tot}$ ), moment magnétique interstitiel et les moments magnétiques atomiques (en  $\mu_B$ ) de chaque site dans les composés Heuslers  $Mn_2PdZ$  ( $Z=Pt$  et  $Rh$ ).

	M(Mn1)	M(Mn2)	M(Pd)	M (Pt/Rh)	Mtotal	Interstitiel
Mn2PdPt	3,258	3,417	0,188	0,232	7,58	0,48
Autre calcul [9]						
FM	3.9	3.9	0.3	0.4	8.5	
AFM	3.9	3.9	0.1	0.0	7.9	
Mn2PdRh	2.567	3,057	0,136	0,192	6,305	0,351
Autre calcul [9]						
FM	3.8	3.8	0.4	0.7	8.8	
AFM	3.8	3.8	0.1	0.0	7.7	

La relation entre le moment magnétique total  $M_{Tot}$  et le nombre d'électrons de valence  $Z_{Tot}$  est donnée par la règle de Slater et Pauling suivant cette expression  $M_{Tot} = Z_{Tot} - 18$  pour les composés demi-Heuslers de formule chimique (XYZ), où X, Y, et Z sont les trois atomes par unité de formule. Tandis que le moment magnétique des composés full-Heuslers de stoechiométrie  $X_2YZ$  ou  $XX'YZ$  est donné par la relation  $M_{Tot} = Z_{Tot} - 24$ .

Les configurations des électrons de valence pour les éléments de transition sont : Mn : [Ar]  $3d^5 4s^2$ , Pd : [Kr]  $4d^{10} 5s^0$  et pour les atomes Z sont : Pt : [Xe]  $6s^1 4f^{14} 5d^9$

Rh: [Kr]  $5s^1 4d^8$

D'après le Tableau III.2, on remarque que le moment magnétique total est égal à  $7.58 \mu_B$  pour le composé  $Mn_2PdPt$ , donc le moment magnétique pour ce matériaux ne satisfait pas de à la règle de Slater-Pauling Le moment magnétique total du composé  $Mn_2PdPt$  est composé en cinq parties : le moment magnétique partiel de l'atome de M(Mn1) ( $3.258 \mu_B$ ), de l'atome de M(Mn2) ( $3.417 \mu_B$ ), de l'atome M(Pd) ( $0.188 \mu_B$ ), de l'atome M (Pt/Rh) ( $0.232 \mu_B$ ), et de la zone interstitielle ( $0.48 \mu_B$ ); on observe une très faible contribution pour l'atome de palladium (Pd) alors que la contribution du manganèse (Mn2) est dominante. En revanche, nous remarquons que le moment magnétique de l'atome Z est négligeable et le moment

magnétique total dans l'ensemble de ces composés est dû principalement à la participation de l'atome Mn.

Le Tableau III.2 montre que le moment magnétique total à l'équilibre pour le composé  $Mn_2PdRh$  est égal à  $6.305 \mu_B$ . On outre, les composés  $Mn_2PdRh$  comportent 32 électrons de valence, donc le moment magnétique total d'après la règle Slater et Pauling égale  $8 \mu_B$ , nos valeur est loin de ce valeur, ça due à l'approche utilisé qui sous-estime les valeurs théoriques et expérimentales. Le problème réside à ce type des matériaux ce que les trois éléments qui constituer sont des métaux de transition et que les états d ne sont pas remplie.

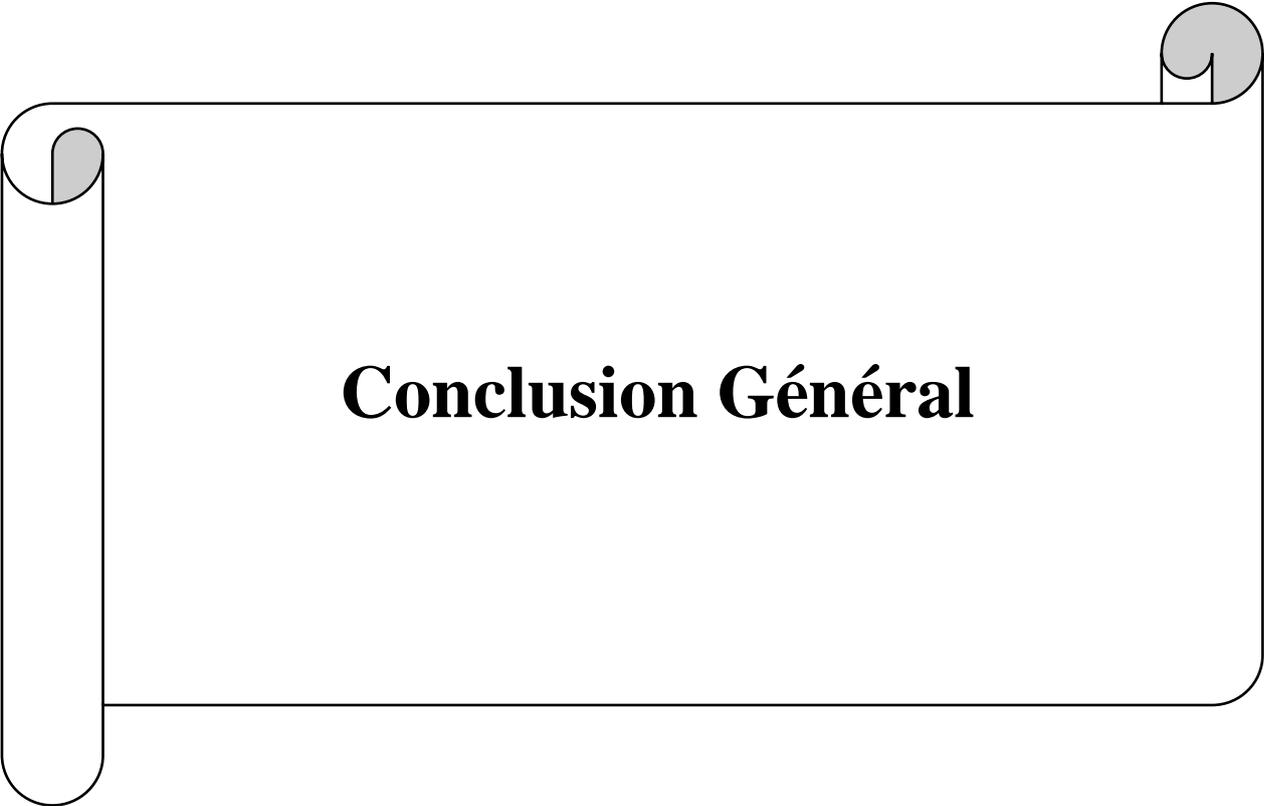
A titre de comparaisons par rapport aux valeurs disponibles nous constatons que les valeurs calculés est on accords avec ceux trouvé aux littératures.

A partir de tableau on peut tirer les remarques suivantes

- 1- Le moment magnétique total pour les deux matériaux ne suivent pas la règle de Slater Pauling
- 2- La grande contribution de moment magnétique est due l'atome de Mn
- 3- Le moment magnétique de l'état antiferromagnétique trouvé à littérature est plus proche de nos valeurs
- 4- La limite de l'approche GGA pour traiter le comportement magnétique.

#### Reference:

- [1].H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 39, L1118 \_2000\_.
- [2].J. H. Zhao, F. Matsukura, K. Takamura, E. Abe, D. Chiba, and H. Ohno, Appl. Phys. Lett. 79, 2776 \_2001\_.
- [3].L. Hedin, B. I. Lundqvist and J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [4].P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [5]. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6]. A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys. 124 221101 (2006).
- [7].E. Engel, S. H. Vosko Phys. Rev. B47, 13164 (1993).
- [8]. F. D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci.USA 30, 244 (1944)
- [9]. Jan Balluff, Doctoral Thesis in Physics Ab initio to Application: Antiferromagnetic Heusler Compounds for Spintronics, Bielefeld University 2017
- [10]. Galanakis I., Dederichs P. H. and Papanikolaou N.,Phys. Rev. B, 66 (2002) 174429



# **Conclusion Général**

### Conclusion générale :

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

Le premier objectif de ce travail consistait à étudier les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie totale d'équilibre, et les propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité d'états), et les propriétés magnétiques (le moment magnétique) et la stabilité de phase des composés Mn<sub>2</sub>PdPt et Mn<sub>2</sub>PdRh.

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

Dans le cadre de la détermination des propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bande et la densité d'états de composé Mn<sub>2</sub>PdPt et Mn<sub>2</sub>PdRh.

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

- (i) Nous avons déduit que les deux composés sont un ordre antiferromagnétique
- (ii) La structure de bandes de nos matériaux, prédit que les deux matériaux sont à caractères métalliques pour les deux orientations de spin.
- (iii) L'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie. Nous avons procédé au calcul des densités d'états totales pour comprendre d'une façon générale la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down), il est clair que les électrons majoritaires et minoritaires (spin-up et Dwon) ont un caractère métallique. La nature métallique des spins majoritaires et minoritaires résultants des états 3d (Mn) partialement occupées qui dominant près au niveau de fermi.
- (iv) (iv) Les résultats de calculs des moments magnétiques totaux pour la configuration ferromagnétique et antiferromagnétique sont en bon accord avec les données disponible à littérature.

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, pour une nouvelle classe des alliages Heuslers  $Mn_2PdZ$  ( $Z=Pt$  and  $Rh$ ). Pour prédire ces différents propriétés, nous avons effectué des simulations en appliquant la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-L/APW) qui se basent sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) proposé par Perdew-Burke-Ernzerh pour traiter le terme d'échange et corrélation, où le package de cette méthode est implémenté dans le code WIEN2K.

Pour calculer les propriétés structurales telles que (le paramètre de maille, le module de compressibilité et énergie minimale...etc.) et propriétés électroniques (la structure de bandes, densité d'états totale et partielle). Nous avons calculé aussi le moment magnétique. Une cohérence a été montrée entre nos résultats et ceux d'autres calculs théoriques.

**Mots clés :** FP-LAPW ; GGA ; Alliages Heusler, DFT.

## Abstract :

In this work, we presented a study on the structural, electronic, magnetic, for a new class Heuslers alloys. To predict these different properties, we performed simulations by applying ab-initio methods based on density functional theory (DFT) using the generalized gradient approximation (GGA) as proposed by Perdew-Burke-Ernzerh to process the exchange and correlation term, implemented in the WIEN2K code.

To calculate the structural properties such as (the lattice parameter, the compressibility and minimal energy modulus ...etc) and the electronic properties (the band structure, total and partial density of states).we also calculated the magnetic moment. Consistency has been shown between our results and those of other theoretical calculations.

**Keywords:** FP-LAPW; GGA; Heusler alloys, DFT. .

## ملخص:

في هذا العمل، قدمنا دراسة عن الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لفئة جديدة من خلائط Heuslers  $Mn_2PdZ$  ( $Z = Pt$  and  $Rh$ ). للتنبؤ بهذه الخصائص المختلفة، قمنا بإجراء عمليات محاكاة من خلال تطبيق طريقة الموجة المستوية الخطي المعزز (FP-L / APW) والتي تعتمد على نظرية وظيفية الكثافة (DFT) باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) الذي اقترحه Perdew-Burke-Ernzerh لمعالجة مصطلح التبادل والارتباط، حيث يتم تنفيذ حزمة هذه الطريقة في رمز WIEN2K.

لحساب الخصائص الهيكلية مثل (معلمة الشبكة، معامل الانضغاطية والحد الأدنى من الطاقة ... إلخ) والخصائص الإلكترونية (بنية النطاق، الكثافة الكلية والجزئية للحالات). قمنا أيضًا بحساب العزم المغناطيسي. تم عرض الاتساق بين نتائجنا وتلك الخاصة بالحسابات النظرية الأخرى.

الكلمات الرئيسية: FP-LAPW؛ GGA؛ خلائط  $Mn_2PdZ$ ، TFD , relsueH.

