

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département des Sciences de la matière



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Thème

Propriétés ferromagnétiques des alliages Full Heusler à base
de Cuivre: ab-initio

Présenté Par :

Melle. OUASTI Rime

Devant le jury composé de :

Pr. BENYAHIA Karima

Professeur UAT.B.B (Ain Temouchent) Présidente

Dr. RACHEDI Samia

M C B UAT.B.B (Ain Temouchent) Examinatrice

Dr. MESSAOUDI Souad Ilhem

M C B UAT.B.B (Ain Temouchent) Encadrante

Année Universitaire 2023/2024

DÉDICACE



Grâce à mon Dieu « el Kadir »

Je dédie ce travail :

A mes parents les plus chers au monde qui m'ont soutenu tout au long de mes études et qui ont sacrifié leur vie pour ma réussite. « Dieu les protèges ».

*A mes chères sœurs : **Amira, Amani***

*A mon cher frère : **Moussa***

*A mon fiancé : **Aymen***

A ma famille et A mes amis et tous ceux qui m'ont encouragé de près ou de loin

Remerciements

قال رسول الله ﷺ : (... من لا يشكر الناس لا يشكر الله...) رواه البخاري

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné le courage, la santé et la volonté pour réaliser ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à mon Encadrante **Dr. MESSAOUDI Ilhem Souad**, Maître de conférences à l'université d'Ain Témouchent, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Aussi pour le temps qu'elle a consacré à m'apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche. Son exigence m'a grandement stimulé.

Je remercie vivement **Pr. BENYAHIA Karima**, Professeur à l'université **BELHADJ Bouchaib** d'Ain Témouchent, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie sincèrement **Dr. RACHEDI Samia** Maître de conférences à l'université **BELHADJ Bouchaib** d'Ain Témouchent, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes enseignants du Département des sciences de la matière.

Je tiens à exprimer tout mon respect à **Mes parents** qui m'ont toujours encouragé, j'espère qu'un jour, je pourrai rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi ; que Dieu leur accorde bonheur et longue vie.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	ii
Liste de figures	v
Liste des tableaux	vi
Introduction générale	
1. Théorie de la fonctionnelle de densité	5
1.1 Introduction	5
1.2 Fondement de La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	6
1.2.1 La théorie de Hohenberg et Kohn	6
1.2.2 Notion de la fonctionnelle de densité	6
1.2.3 Les différentes interactions présentes dans la D.F.T	7
1.3 L’approximation de la densité locale L.D.A.....	7
1.3.1 Modèle de Ceperley et Alder	8
1.3.2 Modèle de Hedin et Lundqvist	9
1.3.3 Energie totale de Kohn et Sham	10
1.3.4 Les équations de Kohn et Sham	10
1.4 L’approximation du gradient généralisé (GGA).....	11
1.5 Introduction à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	12
1.5.1 Introduction.....	12
1.5.2 La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	12
1.5.3 Principe de la méthode FP-LAPW.....	15
1.5.4 Le rôle des énergies de linéarisation (E_l).....	17
1.5.5 Construction des fonctions radiales.....	17
1.5.6 Les fonctions radiales non relativistes.....	18
1.5.7 Détermination des coefficients Alm et Blm.....	19

Bibliographie	21
2. Généralité sur les alliages Heusler	23
2.1. Introduction	23
2.2. Présentation des alliages Heusler	24
2.2.1 Les alliages Full-Heusler	25
2.2.2 Les alliages Demi-Heusler	26
2.2.3 Les alliages Heusler quaternaires	26
2.3 Application des alliages Heusler	27
2.4 Les différentes formes classiques du magnétisme	27
2.4.1 Diamagnétisme	28
2.4.2 Paramagnétisme.....	28
2.4.3 Ferromagnétisme	28
2.4.4 Antiferromagnétisme	29
2.4.5 Ferrimagnétisme	29
Bibliographie	30
3. Résultats et discussion	32
3.1 Introduction	32
3.1.1 Détails de la structure cristalline de Cu_2MnX ($\text{X}=\text{As}, \text{Sb}$).....	33
3.1.2 Méthode de calcul FP-LAPW	34
3.2 Les propriétés structurales.....	35
3.3 Les propriétés magnétiques.....	39
3.4 Les propriétés électroniques.....	41
3.4.1 Structures de bandes.....	41
3.4.2 Densité d'états électroniques.....	44
Bibliographie	46
Conclusion générale	48
Résumé	

TABLE DES FIGURES

1.1 Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.....	13
2.1 Présentation de diverses structures d'alliages Full-Heusler.....	25
2.2 Structure générale des composés Demi Heusler (Structure $C1_b$).....	26
2.3 Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes $X=$ •, $X'=$ •, $Y=$ • et $Z=$ • sont en coordonnées Wyckoff.....	27
3.1 Structure cristalline du composé de Heusler ternaire $Cu_2MnX(X=As, Sb)$, obtenue par la visualisation XCrysDen [3] implémentée dans le code WIEN2k.....	34
3.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage de Heusler Cu_2MnAs dans les trois différents états FM , AFM et NM , en utilisant l'approche de la GGA.....	38
3.3 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage de Heusler Cu_2MnSb dans les trois différents états FM , AFM et NM , en utilisant l'approche de la GGA.....	38
3.4 Structure de bande de l'alliage de Heusler Cu_2MnAs dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA à l'état ferromagnétique avec spin polarisé.....	42
3.5 Structure de bande de l'alliage de Heusler Cu_2MnSb dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA à l'état ferromagnétique avec spin polarisé.....	43
3.6 La densité d'états totale et partielle des alliages de Heusler Cu_2MnZ ($Z=N, P, As, Sb$) à l'état ferromagnétique (FM) en utilisant l'approximation GGA-PBE avec polarisation de spin.....	45

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler	24
3.1	Paramètre de maille a_0 (Å), module de rigidité (B), sa première dérivée (B') et l'énergie minimale (E_0) des alliages de Heusler Cu_2MnX ($X=As, Sb$) par rapport aux données théoriques et expérimentales dans les trois états magnétiques.....	37
3.2	Moments magnétiques partiels, interstitiels et totaux en (μ_B) pour les alliages $Cu_2MnX(X=As, Sb)$ en utilisant l'approximation GGA . Les données théoriques sont également citées à titre de comparaison.....	40

INTRODUCTION



GÉNÉRALE

*“Mesure ce qui est mesurable et rends
mesurable ce qui ne peut pas être mesuré.”
Galileo Galilée (1564-1642)*

La science des matériaux joue un rôle très important dans ses recherches, et elle permet d'expérimenter et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés, mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Parmi ces voies prometteuses et porteuses d'un grand intérêt scientifique pour l'élaboration de nouveaux matériaux dans le vaste domaine de la science des matériaux, celle de l'électronique de spin ou "spintronique".

La spintronique (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de magnéto électronique, est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semi-conducteurs, est basée sur l'état de spin « up » ou « down » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium.

Le spin de l'électron est la source du « magnétisme » de certains matériaux, utilisé en particulier dans l'enregistrement magnétique (disque dur, bande magnétique) qui aujourd'hui domine très largement l'enregistrement de masse non volatile. L'« électronique de spin » ou « spintronique » vise à introduire le spin de l'électron aussi en électronique [1].

Parmi les classes de matériaux les plus usités et des plus prometteurs en spintronique figurent les alliages Heusler et demi Heusler, qui sont des composés ternaires aux propriétés électroniques et magnétiques extrêmement variées. Actuellement étudiés pour un large spectre d'applications, allant du thermoélectrique au solaire, ils nous intéressent dans le cadre de ce mémoire du fait de leurs caractéristiques avantageuses pour l'électronique de spin.

L'apparition relativement récente des alliages d'Heusler a engendré une explosion d'articles scientifiques sur ces nouveaux matériaux dans les domaines de la physique des matériaux. Les travaux ont atteint une certaine maturité, ce qui permet maintenant de progresser au niveau applicatif, mais il reste encore des combinaisons de sous famille inexplorées et inaccoutumées. C'est principalement cette raison qui a influencé notre choix pour la famille des alliages d'Heusler qui consiste à étudier certaines sous famille pour exploiter d'autres propriétés et proposer de nouvelles phases et nouvelles sous famille dans le but d'ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine de la spintronique.

Cette famille d'alliages a ainsi su s'illustrer avec des composés présentant en même temps une grande température de Curie (> 900 K) [2], une forte polarisation en spin au niveau de Fermi ($> 90\%$) [3], un grand moment magnétique ($> 4 \mu\text{B}$ par formule unité), ainsi qu'un faible coefficient d'amortissement de Gilbert ($< 1 \times 10^{-3}$). Ces remarquables propriétés font que de nombreux alliages d'Heusler sont actuellement au centre d'une intense activité de recherche visant à les incorporer en tant qu'électrode magnétique dans des jonctions tunnel magnétiques, des vannes de spin ou encore dans des dispositifs hyperfréquences.

Plusieurs études, y compris l'expérience [4-5] et la théorie [6-7] ont été faites pour examiner les diverses propriétés des composés de type Cu_2MnX . A notre connaissance, il n'existe que peu de mesures expérimentales et des études théoriques concernant les matériaux Cu_2MnX ($X=\text{As}$ et Sb). Donc l'intérêt particulier de ce travail est une investigation détaillée des différentes propriétés physiques de ces alliages Heusler à base

de cuivre qui sont très intéressantes dans les applications technologique telles que l'électronique de spin, la spintronique ou encore les mémoires magnétiques. Les travaux de recherche sur les composés Cu_2MnAs et Cu_2MnSb révèlent qu'ils sont métalliques, et affirment qu'ils sont ferromagnétique avec une température de Curie élevée et un moment magnétique de $\approx 4 \mu_B$ / unité de formule.

Notre étude est achevée par simulation *ab-initio*, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité *DFT*, pour répondre aux diverses questions se posant autour des alliages d'Heusler à base de Cuivre. L'ambition de ce travail est de contribuer au développement des dispositifs pour l'électronique de spin plus performant, en élargissant le savoir théorique sur les propriétés physique des nouveaux matériaux innovants appelés les alliages d'Heusler Cu_2MnX ($X=As, Sb$).

Notre étude se focalisera sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques, tels que : l'optimisation structurale, moment magnétique, la structure de bandes et la densité d'états totale et partielle dans la structure de type Cu_2MnAl ($L2_1$)

Ce mémoire est réparti en trois chapitres, les quels sont organisés de la façon suivante:

- ★ Le premier chapitre porte essentiellement sur les méthodes de calcul de la structure électronique et en particulier sur la méthode des ondes planes augmentées *FP-LAPW*, implémentée dans le code *Wien2k*, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*.
- ★ Le deuxième chapitre est consacré à quelques rappels théoriques sur les Heusler : Description de la structure, base de construction, propriétés physiques, et applications dominantes.
- ★ Le troisième chapitre englobe les résultats obtenus par les calculs *ab-initio* et leurs interprétations.

Finalement notre travail sera achevé par une conclusion générale résumant les principaux résultats et les perspectives de ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. MATOUGUI, « Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler(X_2YZ) et demi Heusler (XYZ)». université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem(2019).
- [2] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Physics Today* **54**, 39 (2001) .
- [3] R.A. de Groot, F.M. Müller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [4] R.A. Dunlap, G. Stroink, K. Dini, *J. Phys. F: Met. Phys.*,**16** (1986) 1083-1092.
- [5] S. Ishida, J. Ishida, S. Asano, J. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*,**45** (1978) 1239-1243.
- [6] S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, T. Kakeshita, S.S. Kulkov, G.E. Rudenski, *Mater. Trans.*, **47**(2006) 599-606.
- [7] Y.V. Kudryavtsev, V.A. Oksenenko, N.N. Lee, Y.P. Lee, J.Y. Rhee, J. Dubowik, *J. Appl. Phys.*,**97**(2005) 113903-1–113903-8.

CHAPITRE 1



THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ

*La seule nouvelle frontière qui reste dans la mode
est la découverte de nouveaux matériaux
-Citation: Paco Rabanne-*

1.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont intimement liées à la compréhension et l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. En principe toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul convenable pour la résolution de ce problème de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Pour cela, il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile qui est l'approximation de Bron-Oppenheimer, ses auteurs supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons [1]. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est à dire que les noyaux seront considérés comme figés. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle ($T_{noy} = 0$) et leur énergie potentielle une constante ($V_{noy-noy}$). Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que

l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation de Schrödinger dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique mais sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [2].

1.2 Fondement de La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

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

$$E = E(\rho) \quad (1.2)$$

1.2.1 La théorie de Hohenberg et Kohn

Le théorème de la fonctionnelle de densité [3]-[4] est basé sur celui de Hohenberg et Kohn [5]. Ces derniers stipulent que l'énergie totale E , d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité. Le caractère variationel de la fonctionnelle de la densité est donné par la relation :

$$E(\rho) = \langle (\Psi)_\rho | (T + W + V) | (\Psi)_\rho \rangle \quad (1.3)$$

V est le potentiel extérieur, T l'énergie cinétique et W l'énergie d'interaction entre particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. La densité exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de $E(\rho)$:

$$E_0 = E(\rho_0) \quad (1.4)$$

Mais quoique ce théorème soit très important, les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues car la fonctionnelle n'est pas connue.

1.2.2 Notion de la fonctionnelle de densité

On peut écrire la relation (1.3) sous la forme :

$$E(\rho) = \langle (\Psi)_\rho | (T + W) | (\Psi)_\rho \rangle + \langle (\Psi)_\rho | V | (\Psi)_\rho \rangle \quad (1.5)$$

D'après Hohenberg et Kohn, il existe une fonction unique de la densité de charge $\rho(r)$, indépendante du potentiel extérieur, tel que :

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int V(r)\rho(r)dr^3 \quad (1.6)$$

Où F_{HK} est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, elle est identique pour toutes les particules.

1.2.3 Les différentes interactions présentes dans la D.F.T

Kohn et Sham [6], [7] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une prescription pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V(r)\rho(r) dr^3 \quad (1.7)$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (1.8)$$

Où :

$T_s(\rho)$: dénote l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(\rho)$: est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons et noyau.

$E_{ii}(\rho)$: provient de l'interaction d'un noyau avec un autre.

$E_H(\rho)$: est la composante de Hartree de l'énergie.

$$E_H(\rho) = e^2/2 \int \frac{\rho(r)\rho'(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (1.9)$$

Si E_{xc} est connu l'énergie peut être calculée. Cependant E_{xc} est inconnu.

1.3 L'approximation de la densité locale L.D.A

Le théorème de Hohenberg et Kohn [5] a fourni quelques motivations pour l'utilisation des approximations pour décrire l'énergie d'échange et de corrélation comme une fonctionnelle de la densité électronique. Kohn et Sham ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [8], [9]-[10], qui traite un système inhomogène comme étant

localement homogène avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement

$$E_{xc}(r) = \int \epsilon_{xc}(r) \rho(r) d^3r \quad (1.10)$$

Avec :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{xc}^{hom} \rho(r) \quad (1.11)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ϵ_{xc} est purement local. Cette énergie est divisée en :

$$\epsilon_{xc}^{hom} \rho(r) = \epsilon_x \rho(r) \epsilon_c \rho(r) \quad (1.12)$$

elle peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner (1938), Kohn et Sham, de Hedin (1971), de Vosko (1980) ou de Perdew (1981)[11].

1.3.1 Modèle de Ceperley et Alder

La fonctionnelle de l'énergie d'échange de Dirac $\xi(\rho(r))$, est donnée par :

$$\xi_x \rho(r) = -C_x \rho(r)^{1/3} \quad (1.13)$$

avec :

$$C_x = \frac{3}{4} (3/\pi)^{1/3} \quad (1.14)$$

Le potentiel d'échange est donné par la relation :

$$v_s = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (1.15)$$

la fonctionnelle de l'énergie de corrélation, paramétrée est donnée par $\epsilon_c \rho(r)$.

Des valeurs précises de $\epsilon_c \rho(r)$ sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Adler [12].

Ainsi en posant :

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3}$$

On obtient le potentiel de corrélation v_c :

1. pour $r_s < 1$:

$$v_c = 0.0311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s (\ln(r_s)) - 0.084 r_s \quad (1.16)$$

2. Pour $r_s \geq 1$:

$$v_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.444\sqrt{r_s}}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334)^2} \quad (1.17)$$

Ce modèle offre des avantages par rapport aux autres modèles ceci pour les motifs suivant :

- Ces résultats sont basés sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.
- Les valeurs résultantes sont convenables dans des limites de faible densité.
- Il est possible de faire une extension à la polarisation de spin.

1.3.2 Modèle de Hedin et Lundqvist

Dans cette approximation [13], les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément. Le terme d'échange est défini par la relation :

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = \frac{-3e^2}{4\pi a r_s} \quad (1.18)$$

Où r_s est le paramètre du gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (1.19)$$

le potentiel d'échange devient :

$$v_x r_s = \xi_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \epsilon_x(r_s) \quad (1.20)$$

L'énergie de corrélation :

$$\epsilon_c r_s = \frac{-ce^2}{2} \left[(1 + x^3) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (1.21)$$

avec :

$$x = \frac{r_s}{A}$$

$A=21$ et $C = 0.045$

Le potentiel de corrélation :

$$v_c r_s = \epsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (1.22)$$

1.3.3 Energie totale de Kohn et Sham

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

$$E(\Psi_1) = 2 \sum \int \Psi_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \Psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[R(i)] \quad (1.23)$$

Où :

E : représente l'énergie de Kohn et Sham.

Ψ_i : Fonction d'onde associée aux états électroniques.

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

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

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

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

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

$$\rho(r) = 2 \sum |\Psi_i(r)|^2 \quad (1.24)$$

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

1.3.4 Les équations de Kohn et Sham

Le but de ces équations [6] est la détermination des fonctions d'ondes électroniques qui minimisent l'énergie totale, elles sont déterminées d'une manière auto-cohérente, à partir d'une équation similaire à celle de l'équation de Schrödinger:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (1.25)$$

i : représente le niveau de l'état d'énergie du système qui sera donc caractérisé par la fonction d'onde, par la valeur propre particulière de Kohn et Sham ϵ_i et par le

potentiel de Hartree-Fock des électrons, qui est donné par :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\rho(r_1)d\rho(r_2) \quad (1.26)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation par :

$$V_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (1.27)$$

Les équations de Kohn et Sham permettent l'étude d'un système à plusieurs électrons, où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres.

$$H(\Psi_i) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2(r) + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = E(\Psi_i(r)) \quad (1.28)$$

L'approximation de la densité locale (LDA) donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes. Cependant, elle n'est pas suffisamment précise pour décrire les réactions chimiques énergétiques (réaction de chaleur, énergie d'activation).

Cette approximation produit aussi une surestimation des énergies de liaison des molécules et des solides. D'autre part, il existe aussi beaucoup d'exemples, où la LDA présente un mauvais ordre énergétique, même qualitativement, des phases cristallines pour certains matériaux.

1.4 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA [8], elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais dans d'autres cas elle était en contradiction avec les données expérimentales. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (1.29)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations parmi elle celle de Perdew et de ses collaborateurs (1992, 1996) [14],[15].

L'approximation du gradient généralisé a été développée pour améliorer la qualité des résultats de la LDA. La version GGA proposée par Perdew et Wang [16], et Perdew [17] est un exemple.

1.5 Introduction à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

1.5.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- *Les méthodes empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- *Les méthodes semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- *Les méthodes ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques connus sous le nom « *les méthodes de premier principes* ».

La méthode *LAPW* (linearized augmented plane wave), développée par Anderson [18], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par Slater [19], [20] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [21]). Nous rappellerons en premier lieu les bases de la méthode *APW*.

1.5.2 La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Slater expose la méthode *APW* (augmented plane wave) dans son article [18]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α .

Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure 1.1).

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , r > R_\alpha; \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha. \end{cases} \quad (1.30)$$

où R_α représente le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (1.31)$$

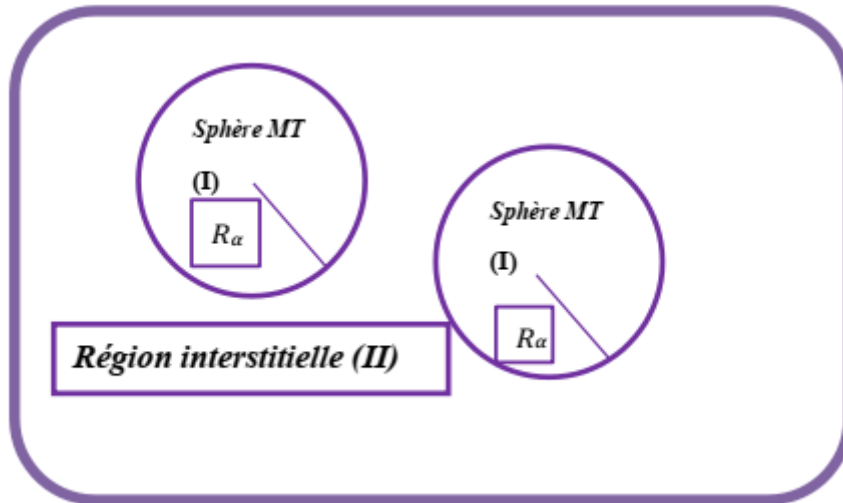


Figure 1.1 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (1.32)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (1.31) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant.
- Les fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère *MT*, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R\alpha)} \sum_G C_G j_l((|K + g|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (1.33)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APWs*). Les fonctions *APWs* sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l .

En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l R_\alpha$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (1.33). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha E_\alpha$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode *APW* ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [22] et par Andersen [18]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode *LAPW*.

1.5.3 Principe de la méthode *FP-LAPW*

Dans la méthode *FP-LAPW*, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode *APW* (1.30) et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (1.34)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPWs*) de la méthode *FP-LAPW*:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} , & r > R_\alpha ; \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) , & r < R_\alpha . \end{cases} \quad (1.35)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions *LAPWs* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (1.36)$$

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

La méthode *FP-LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$.

Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPWs* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode *FL-LAPW*.

Takeda et Kubler [23] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *FP-LAPW* standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard. Singh [24] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de Cut_{off} des ondes planes.

1.5.4 Le rôle des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT . Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence.

Ce problème n'est pas traité par la méthode APW , alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode $FP-LAPW$ exige un choix délicat de E_l .

Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes.

Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

1.5.5 Construction des fonctions radiales

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

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du Cut_{off} du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du Cut_{off} G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces Cut_{off} , tels que $R_\alpha G_{\text{max}} = l_{\text{max}}$ ce qui est réalisé en pratique

puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

1.5.6 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\}rU_l(r) = 0 \quad (1.37)$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $rU_l(0) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\}r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (1.38)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT .

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (1.39)$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (1.36) de la forme $h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l$. En utilisant la condition de normalisation (1.39), il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (1.40)$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (1.41)$$

Cette condition de normalisation dans la méthode $FP-LAPW$ peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (1.42)$$

Avec : $U'_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r)/\partial r)$ et de $\dot{U}_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r)/\partial E)$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$. Avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (1.43)$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $(\|\dot{U}_l\|)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables quand :

$$(\|\dot{U}_l\|) |E_l - E| \leq 1 \quad (1.44)$$

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

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de $U_l(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées par la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [23].

1.5.7 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT .

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\Phi(K_n) = \Omega^{\frac{1}{2}} e^{ik_n r} \quad (1.45)$$

avec $K_n \equiv k + K_n$ et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères Muffin-Tin.

$$\Phi(K_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} U_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (1.46)$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, K le vecteur d'onde, et K_n un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode *APW* standard, dans laquelle l'énergie E_l suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère de Muffin-Tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\Phi(K_n, R) = 4\pi\Omega^{1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R) Y_{lm}^* Y_{lm}(R) \quad (1.47)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (1.48)$$

$$a_l(K_n) = \frac{\dot{U} \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R) - \left(\frac{d\dot{U}}{dr} \right) j_l(k_n R)}{R^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (1.49)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (1.50)$$

$$b_l(K_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R)}{R^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (1.51)$$

et, compte tenu de l'équation(1.51), devient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (1.52)$$

$$a_l(k_n) = \dot{U} j'_l(n) - \dot{U}' j_l(n) \quad (1.53)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 2\Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (1.54)$$

$$b_l(k_n) = U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n) \quad (1.55)$$

où $j_l(k_n R)$ est remplacé par $i_l(n)$.

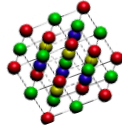
Cette procédure dans la méthode *FP-LAPW* a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode *APW*.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.Born, R.Oppenheimer, Ann.Phys. (Leipzig) 84, 457 (1927).
- [2] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [3] D. Singh, Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode (1994).
- [4] A.Belabbes, M.Ferhat, A.Zaoui, Appl. Phys.Lett.88.152109 (2006).
- [5] P.Hohenberg, W. Kohn.Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [6] W.Kohn and L.J.Sham, phys.rev, A1133, 140, (1965).
- [7] R.David. Yarkony, Modern electronic structure theory, part II, 1026 (1995).
- [8] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67,139(1996).
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385(1951).
- [10] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [11] J. P.Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [12] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys.Rev. Lett,45,566 (1980).
- [13] L.Hedin and B.I. Lundqvist , J.Phys.C : Solid State Phys, 4,2064 (1971).
- [14] J. P.Perdew, J. A.Chevary, S. H.Vosko, K. A.Jackson, M. R.Pederson, D. J.Singh and C.Fiolhais , Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [15] J. P.Perdew, S.Burke and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [17] J. P Perdew, in Electronic Structure of Solids (P. Ziesche, H. Eschrig) Academie Verlag Berlin, p 11 (1991).
- [18] O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3060, (1975).
- [19] J.C.Slater, Phys. Rev.51,846,(1937).

- [20] J. C. Slater *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [21] T.L. Loucks, "The Augmented Plane Wave Method", Benjamin, New York (1967).
- [22] D. D. Koelling and G . O. Abrman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [23] S.Geodecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881 (1993).

CHAPITRE 2



GÉNÉRALITÉ SUR LES ALLIAGES HEUSLER

*“La seule nouvelle frontière qui reste dans la mode
est la découverte de nouveaux matériaux.”*

-Paco Rabanne-

2.1 Introduction

A l'heure actuelle le défi de recherche et de découverte de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie moderne, et ces dernières années une classe de matériaux qui a suscité un intérêt considérable en raison de ses propriétés magnétiques exceptionnelles sont les alliages de type « Heusler », leurs propriétés magnétiques peuvent être relativement facilement contrôlées par la composition et la stœchiométrie [1-2], ce qui les rend intéressants en tant que matériaux fonctionnels pour différentes applications telles que les alliages à mémoire de forme magnétique (MSMA) [3,4], les jonctions tunnels magnétiques (MTJ) [5-6], dispositifs magnéto-caloriques [7, 8] et isolants topologiques [9].

Dans ce premier, nous exposons certaines notions liées aux alliages d'Heusler en donnant leurs principales caractéristiques qui font d'eux de bons candidats pour des dispositifs de spintronique.

2.2 Présentation des alliages Heusler

Tout a commencé en 1903 avec l'historique découvert de Fritz Heusler, où un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl est trouvé comme un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique [10]. C'est la naissance d'une nouvelle classe des matériaux des plus passionnants. Cette classe de matériaux comprend actuellement une grande collection avec plus de 1000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages Heusler, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans la Figure (2.1).

PERIODIC TABLE OF HEUSLER COMPOUNDS

ATOMIC NUMBER: 29
 SYMBOL: Cu
 ELECTRONEGATIVITY: 1.90

X_2YZ Full Heusler*
 XYZ Half Heusler*

1	H	2	He																																
3	Li	4	Be																																
5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																								
11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																				
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57-71	LANTHANIDE	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89-103	ACTINIDE	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr						

Tableau 2.1 : Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler.

Ils se divisent en deux groupes : les demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets avec une composition X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. Ces deux familles sont caractérisées par les structures $L2_1$ et $C1_b$.

2.2.1 Les alliages Full-Heusler :

Les alliages Full-Heusler sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stœchiométrique X_2YZ . Cu_2MnAl a été le premier alliage Heusler découvert par Heusler [11]. Par la suite, un grand nombre d'alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques.

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

- Structure cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) avec groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N° 225), [12]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ($Z(X) > Z(Y)$), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z, Figure. 2. 2 (a).
- La structure cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2CuTi) avec le groupe spatial $F\bar{4}3m$ (N° 216) [13]. Si $Z(Y) > Z(X)$ Les atomes X sont placés sur les positions 4a $(0, 0, 0)$ et 3d $(3/4, 3/4, 3/4)$ alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$ et 4c $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivement, Figure. 2. 1 (b).

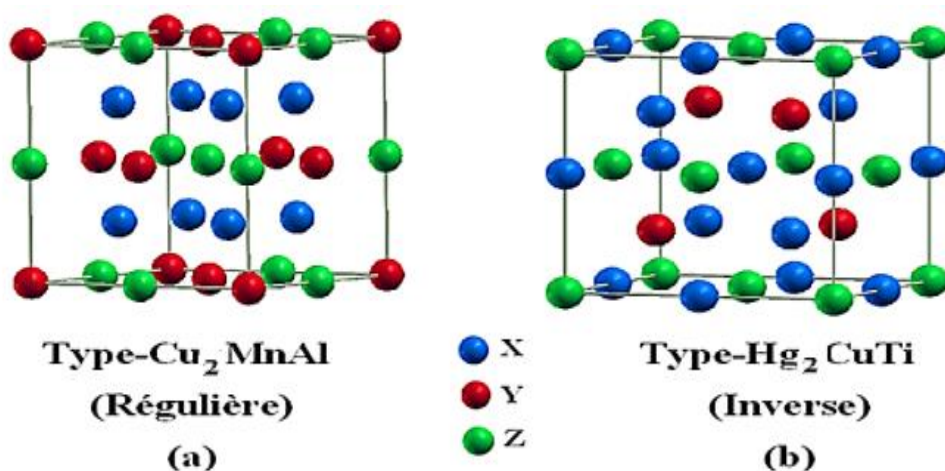


Figure 2.1 : Présentation de diverses structures d'alliages Full-Heusler.

2.2.2 Les alliages Demi-Heusler :

Ce type d'alliages est chimiquement défini par la formule XYZ. Il cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace $F43m - C1_b$ (groupe d'espace n° 216). Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [14]. Où les éléments X, Y et Z occupent respectivement les positions 4a (0, 0,0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4) dans la phase chimique la plus ordonnée [15], Figure 2.2.

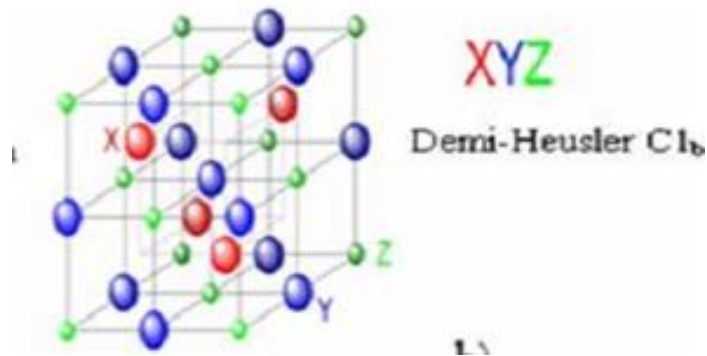


Figure 2.2 : Structure générale des composés Demi Heusler (Structure $C1_b$).

2.2.3 Les alliages Heusler quaternaires :

Dans une structure full-Heusler X_2YZ , où chaque site de sous-réseau est occupé par un élément différent c'est-à-dire l'un des éléments X est substitué par un autre élément de métal de transition X' . L'alliage Heusler formé est un quaternaire avec la formule chimique $XX'YZ$. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn (Space group N° 216; $F43m$) [16]. Dans cette optique, les deux éléments différents X et X' situent dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les positions 4c comme illustrer la Figure 2.3.

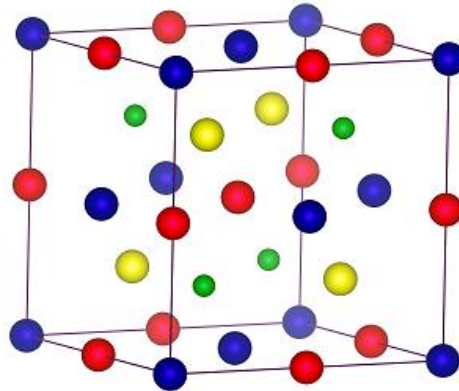


Figure 2.3: Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes X=•, X'=•, Y=• et Z=• sont en coordonnées Wyckoff.

2.3 Application des alliages Heusler

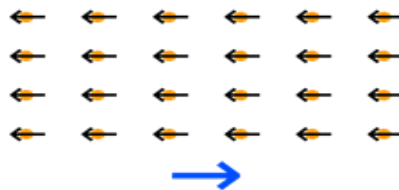
Depuis leurs découvertes et grâce aux progrès enregistrés dans la croissance d'hétérostructures par épitaxie et la compréhension de la physique des solides, les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leur permettent de les utiliser pour des applications de spintronique [17], thermodynamiques [18], thermoélectriques [19] et optoélectroniques [20]. Les alliages Heusler, avec leurs excellentes propriétés magnétiques, offrent une solution potentielle pour l'industrie.

2.4 Les différentes formes classiques du magnétisme :

Souvent, dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux et avec leur environnement. Il en résulte un comportement collectif qui se manifeste, en dessous d'une température critique, par l'apparition d'ordre magnétique tel que le ferro-, le ferri- ou l'antiferromagnétisme. Ceux-ci se caractérisent, à basse température, par un arrangement microscopique des moments magnétiques atomiques que l'on peut observer par diffraction neutronique, technique expérimentale essentielle en magnétisme.

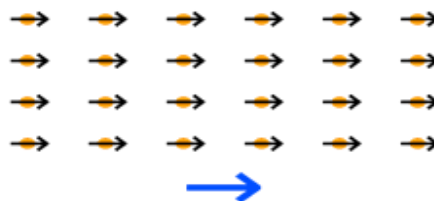
2.4.1 Diamagnétisme :

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



2.4.2 Paramagnétisme :

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



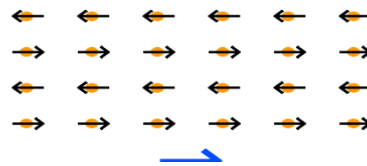
2.4.3 Ferromagnétisme :

Au sein d'un matériau ferromagnétique, l'interaction d'échange est responsable de l'alignement des moments magnétiques, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur appliqué. L'aimantation à saturation d'après le cycle d'hystérésis caractérise le matériau,

dans le cas où l'aimantation est étroite le matériau se comporte comme un matériau doux, le cas contraire où le cycle d'hystérésis est large et le champ coercitif et très élevé, le matériau est dur. Le fer, le cobalt ainsi que d'autres alliages telles que NiFe sont des matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.

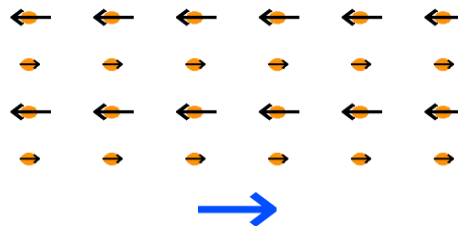
2.4.4 Antiferromagnétisme :

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde de NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.



2.4.5 Ferrimagnétisme :

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4), les grenats magnétique comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexaferrites comme le $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques [21].



BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Klaer, M. Kallmayer, C.G.F. Blum, T. Graf, J. Barth, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, H.J. Elmers, *Phys. Rev. B* **80**, 144405 (2009).
- [2] G. Wu, C. Yu, L. Meng, J. Chen, F. Yang, S. Qi, W. Zhan, Z. Wang, Y. Zheng, C. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2990 (1999).
- [3] P. Entel, M.E. Gruner, A. Dannenberg, M. Siewert, S.K. Nayak, H.C. Herper, V.D. Buchelnikov, *Mater. Sci. Forum* **635**, 3 (2010).
- [4] A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani, *Phys. Rev. B* **59**, 1113 (1999).
- [5] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi, Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 112506 (2008).
- [6] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, N. Tezuka, M. Wojcik, E. Jedryka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 816 (2006).
- [7] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E.F. Wassermann, T. Krenke, *Phys. Rev. B* **75**, 184412 (2007)
- [8] J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, B. Matínez, *J. Phys. IV France* **115**, 105 (2004).
- [9] S. Chadov, X.L. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, S.C. Zhang, *Nat. Mater.* **9**, 541(2010).
- [10] G.Q. Yu, L. Chen, S. Rizwan, J.H. Zhao, K. Xu, X.F. Han, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 262501 (2011).
- [11] F.Heusler. *Verh. d. DPG*, 5: 219 (1903).
- [12] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J.Buschow. *Phys. Rev. Lett*, 50(1983)2024.
- [13] M. Puselj and Z. Ban.*Croat.Chem. Acta*, 41 (1969)79.
- [14] W.Wunderlich, X.Motoyama. *Mater. Re. Soc. Symp. Proc*, 1129, 1128-U01-10 (2009).
- [15] P. J. Webster. "*Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese*". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **32(6)**: 1221–1231, September 1971.

-
- [16] Ashis. Kundu, Srikrishna. Ghosh, Rudra. Banerjee, Subhradip. Ghosh, and Biplab. Sanyal. "New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures". *Scientific Reports*, **7**: 1803 (1–14), May 2017.
- [17] I.Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys. 39: 765 (2006).
- [18] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn 23: 75 (2010).
- [19] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, Materials Research Bulletin, 76 : 107-112 (2016).
- [20] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, Phys. Rev. B81, 075208 (2010).
- [21] Guillermo ORTIZ HERNANDEZ ; élaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences. Université Toulouse 3 Paul Sébatier 2013.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS & DISCUSSIONS

*“ Dans les sciences, le chemin est plus important que le but.”
-Erwin Chargaff-*

3.1 Introduction

Les alliages Heusler à base de cuivre (**Cu**) constituent une classe fascinante de matériaux avec de nombreuses propriétés uniques et des applications potentielles dans divers domaines technologiques. Ces alliages, caractérisés par leurs structures cristallographiques complexes, offrent une combinaison remarquable de propriétés magnétiques, électriques et thermoélectriques qui les rendent très attrayants pour les chercheurs et les ingénieurs.

Les alliages Heusler à base de cuivre de type **Cu₂MnX** ont fait l'objet de nombreuses études approfondies afin de comprendre leurs propriétés chimiques et physiques. Les diverses techniques d'analyse ont montré que ces matériaux présentent des caractéristiques uniques, comme une polarisation de spin élevée [1], une magnétorésistance géante et des transitions de phase magnétique intéressante.

Dans cette étude, nous nous intéressons à l'analyse approfondie des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler **Cu₂MnAs** et **Cu₂MnSb**. Ces matériaux à base de cuivre, manganèse et antimoine ou arsenic présentent un grand intérêt dans le domaine de l'électronique de spin en raison de leurs caractéristiques uniques. Grâce à leur structure cristalline particulière et à la configuration électronique de leurs éléments constitutifs, ces alliages peuvent exhiber des comportements magnétiques et de transport de spin très intéressants pour des applications innovantes en électronique, en informatique ou dans le domaine des énergies renouvelables.

L'objectif principal de cette étude est d'utiliser la méthode de calcul ab-initio *FP-LAPW* (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) implémentée dans le code Wien2K [2], pour étudier en détail les propriétés fondamentales de ces deux alliages Heusler. Le calcul inclut le spin polarisation du fait que les matériaux concernés sont principalement des matériaux magnétiques. Cette approche théorique de premier principe nous permettra de caractériser avec précision leur structure électronique, leur structure de bandes, leur magnétisme, leur stabilité et d'autres propriétés physiques clés. Les résultats obtenus seront ensuite comparés aux données expérimentales existantes afin de valider notre modélisation et d'approfondir la compréhension de ces matériaux prometteurs.

3.1.1 Détails de la structure cristalline de Cu_2MnX ($X=As, Sb$)

Les composés ternaires Cu_2MnAs et Cu_2MnSb appartiennent à la famille des alliages Full-Heusler de formule chimique générale X_2YZ , qui se caractérisent par une structure cristalline cubique à faces centrées (cF_c). Dans cette structure, les atomes de cuivre occupent les sites tétraédriques, tandis que les atomes de manganèse et d'arsenic ou d'antimoine se répartissent sur les sites octaédriques. Cette structure confère à ces matériaux des propriétés électroniques et magnétiques uniques, comme un fort magnétisme, une magnétorésistance élevée et des températures de transition de phase élevées.

Ces deux composés sont cristallisés comme suite :

- Structure cubique régulière de Heusler ($L2_1$) (Type- Cu_2MnAl).
- Groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N° 225).
- Positions atomiques :
 - ✓ **Cu** « atome1: (0, 0, 0) » et « atome2: (1/2, 1/2, 1/2) ».
 - ✓ **Mn** (1/4, 1/4, 1/4)
 - ✓ **X** « **As**, **Sb** » (3/4, 3/4, 3/4)

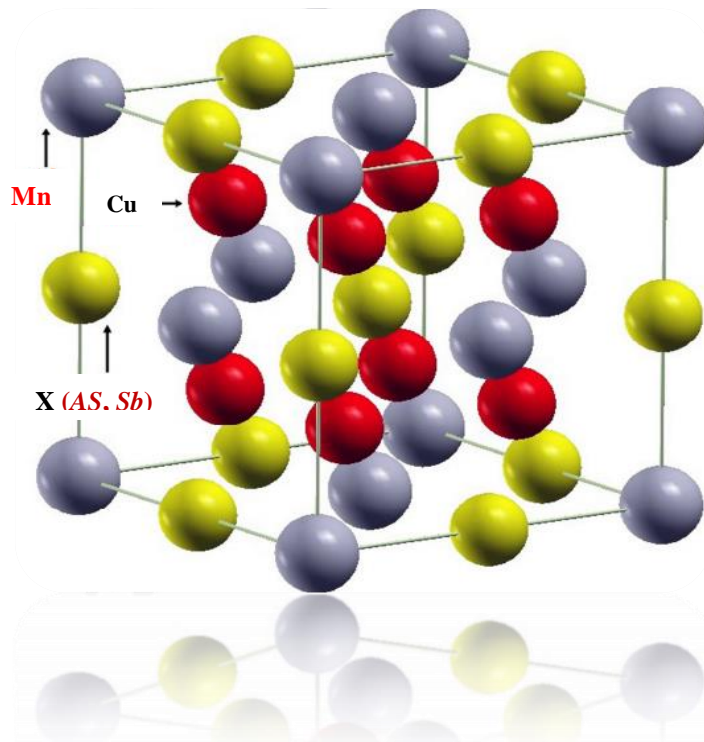


Figure 3.1 : Structure cristalline du composé de Heusler ternaire Cu_2MnX ($X=As, Sb$), obtenue par la visualisation XCrysDen [3] implémentée dans le code WIEN2k.

3.1.1 Méthode de calcul FP-LAPW

Pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques des alliages Heusler Cu_2MnAs et Cu_2MnSb , nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la (DFT) implémentée dans le code Wien2k [2]. Cette méthode de calcul ab-initio est particulièrement adaptée pour décrire précisément la structure électronique des matériaux magnétiques comme les alliages Heusler. L'approximation utilisée durant ces calculs est bien la GGA-PBE [4].

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{max} = 10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure $RMT * K_{max} = 8$. Le paramètre $RMT * K_{max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où RMT est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Les critères de convergence sur l'énergie est de

l'ordre 0.1 mRy . L'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est basée sur -7.0 Ry . L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 1500 k-points et les rayons Muffin-tin ont été choisis égaux à $R_{MT} = 2.3 \text{ u.a}$ pour tous les atomes.

3.2 Les propriétés structurales

La détermination des propriétés structurelles est la première étape importante qu'on doit faire dans tout calcul théorique. Ce calcul nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés : électroniques, optiques, thermiques...etc. Les calculs ont été effectués en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [5], donnée par l'équation :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{-\frac{1}{B'}} \quad (3.1)$$

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{d^2E}{dV^2} \quad (3.2)$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0 \right] \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (3.3)$$

Avant d'aborder les séries de calculs, nous allons vérifier la règle de structure des alliages de Heusler, c'est-à-dire le numéro atomique des métaux de transitions X et Y de nos alliages de Heusler Cu_2MnSb et Cu_2MnAs . Nous remarquons que $Z(\text{Cu}) > Z(\text{Mn})$ qui indique que la structure cubique du type $L2_1$ est la plus favorable pour ces composés.

Les résultats des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée, avec l'approximation GGA-PBE dans la structure Heusler régulière $L2_1$, pour les trois états : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non-magnétique (NM) ; sont regroupés dans le tableau 3.1.

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume obtenues dans les différentes configurations magnétiques (*AFM-FM* et *NM*), pour les deux matériaux Heusler *Cu₂MnSb* et *Cu₂MnAs*, sont illustrées dans les figures (3.2), (3.3).

Les résultats obtenus montrent que la configuration ferromagnétique dans la structure régulière $L2_1$ pour les deux alliages Heusler *Cu₂MnSb* et *Cu₂MnAs*, est la moins énergétique et par conséquent la plus adaptée pour l'étude de la structure électronique. Ceci est en accord avec les résultats théorique disponibles.

D'autre part, nous notons que le paramètre de maille a_0 (tableau 3.1) augmente lors du remplacement de *As* par *Sb*, ceci est dû à la variation du numéro atomique de l'élément Z ($Z = As, Sb$), car il existe une corrélation évidente entre le paramètre de réseau et le numéro atomique de l'élément Z . Il y a un bon accord entre nos résultats et ceux rapportés précédemment [6].

Parmi les constantes qui décrivent le comportement élastique d'un matériau est le module de compression (B). La valeur de B est très élevée qui indique que les composés *Cu₂MnSb* et *Cu₂MnAs*, sont plus durs et rigides.

Les résultats obtenus sont en excellent accord avec ceux trouvés dans la théorie [7, 8, 10] et avec le peu de données expérimentales disponibles [9]. Aucune donnée expérimentale n'est disponible de (a_0) pour le composé *Cu₂MnAs*.

Matériaux	Etats	a (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
<i>Cu₂MnAs</i>					
Calc.pré	<i>FM</i>	6.091	98.63	6.456	<u>-13459.5726</u>
	<i>AFM</i>	6.074	111.18	5.235	-13459.4212
	<i>NM</i>	5.923	132.013	4.903	-13459.3096
Autres	<i>FM</i>	6.08 ^e			
	<i>NM</i>	5.94 ^e			
<i>Cu₂MnSb</i>					
Calc.pré	<i>FM</i>	6.313	91.54	4.710	<u>-21904.6502</u>
	<i>AFM</i>	6.285	94.661	5.359	-21904.4516
	<i>NM</i>	6.108	143.966	6.254	-21904.3487
Autres		6.313 ^a	96.50 ^a	3.905 ^a	-----
		6.300 ^b	95.052 ^b	4.496 ^b	-21904.6197 ^b
Exp		6.096 ^c			

^aRef. [7], ^bRef. [8], ^cRef. [9], ^eRef. [10].

Tableau 3.1 Paramètre de maille a_0 (Å), module de rigidité (B), sa première dérivée (B') et l'énergie minimale (E_0) des alliages de Heusler ***Cu₂MnX*** (X=As, Sb) par rapport aux données théoriques et expérimentales dans les trois états magnétiques.

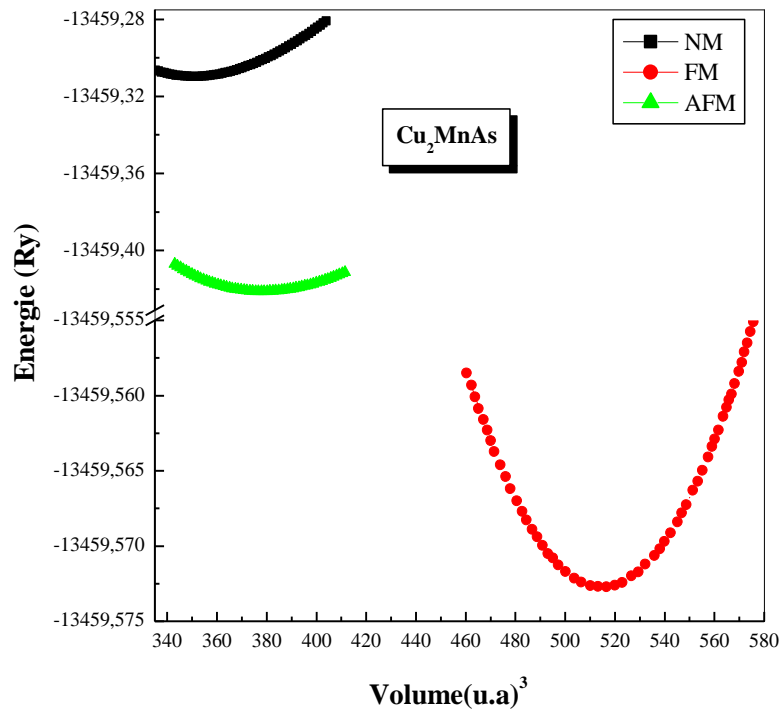


Figure 3.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage de Heusler Cu_2MnAs dans les trois différents états *FM*, *AFM* et *NM*, en utilisant l'approche de la GGA.

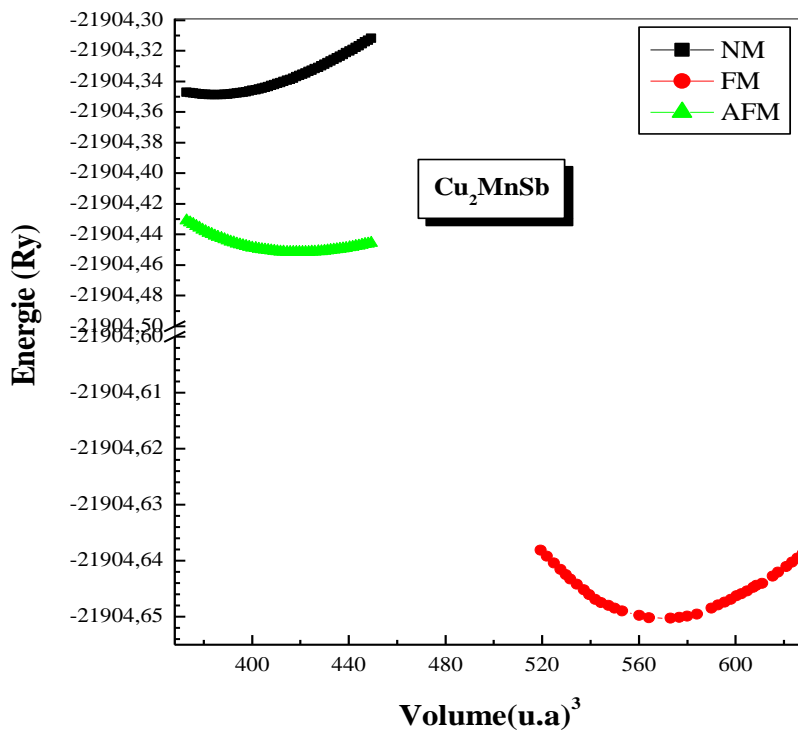


Figure 3.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage de Heusler Cu_2MnSb dans les trois différents états *FM*, *AFM* et *NM*, en utilisant l'approche de la GGA.

3.3 Les propriétés magnétiques

L'évaluation des moments magnétiques dans les alliages Heusler Cu_2MnAs et Cu_2MnSb est une étape cruciale pour comprendre leurs propriétés magnétiques. À l'aide de la méthode FP-LAPW, nous avons pu calculer avec précision les moments magnétiques locaux (atomique) et interstitiels portés par les différents atomes au sein de ces composés. Les valeurs obtenues par l'approximation GGA-PBE sont présentées dans le tableau 3.2. Tous les moments magnétiques indiqués sont donnés en unité de magnéton de Bohr (μ_B) et par cellule unitaire.

D'après les résultats obtenus on note que :

- Les moments magnétiques totaux des composés Cu_2MnAs et Cu_2MnSb sont des valeurs non entières égales à $4.016 \mu_B$ et $3.9578 \mu_B$ respectivement alors en contradiction avec la règle de Slater-Pauling [11.12], ce qui conduit à un comportement métallique pour ces composés.
- Les calculs montrent que les atomes de manganèse (Mn) jouent un rôle prépondérant, portant un moment magnétique important d'environ $3,7 \mu_B$ dans les deux alliages. D'où, la plupart des alliages Heusler sont bien connus par ce comportement [13]. En fait, d'après S.E. Kulkova *et al.* [14], dans les alliages Ni_2MnZ et Cu_2MnZ , le moment magnétique ne peut pas être plus important que celui du Mn ; car seuls les atomes Mn qui déterminent le comportement magnétique de ces composés.
- Pour chaque alliage, le moment de rotation de l'atome de Mn contribue au moment magnétique total.
- Les valeurs positives du moment magnétique des atomes Cu et Mn montrent qu'ils sont alignés parallèlement, ce qui augmente le moment total et affirme la nature ferromagnétique de ces alliages [12].
- Aucune donnée expérimentale n'est disponible pour comparer les résultats obtenus pour les moments magnétiques de ces composés.

L'analyse détaillée de ces résultats permet de mieux comprendre l'origine des propriétés magnétiques macroscopiques de ces matériaux, comme leur température de Curie élevée et leur fort pouvoir magnétocalorique. Ces informations sont essentielles pour envisager des applications potentielles de ces alliages Heusler dans des dispositifs de spintronique ou de réfrigération magnétique.

Matériaux	$m_{Cu} (\mu_B)$	$m_{Mn} (\mu_B)$	$m_Z (\mu_B)$	$m_{int} (\mu_B)$	$m_{tot} (\mu_B)$
<i>Cu₂MnAs</i>					
Calc.pré	0.0392	3.7686	0.0207	0.1484	4.0160
Autres	0.05 ^e	3.68 ^e	0.02 ^e	-----	3.97 ^e
<i>Cu₂MnSb</i>					
Calc.pré	0.0089	3.7874	0.0085	0.1438	3.9578
Autres	-----	-----	-----	-----	3.905 ^a

^eRef. [10].

Tableau 3.2 Moments magnétiques partiels, interstitiels et totaux en (μ_B) pour les alliages Cu_2MnX ($X=As, Sb$) en utilisant l'approximation *GGA*. Les données théoriques sont également citées à titre de comparaison.

3.4 Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces matériaux. Ces propriétés comprennent la structure de bandes caractérisée par la valeur d'énergie du gap, la densité d'états (DOS) pour spécifier la contribution de chaque atome et enfin la densité de charge qui indique la nature des liaisons cristallines.

3.4.1 Structure de bande

Afin de voir le comportement électronique nous avons étudié les propriétés électroniques des alliages Heusler Cu_2MnX ($X=As$ et Sb) à l'état ferromagnétique en appliquant l'approximation GGA, dans la structure $L2_1$.

Les structures de bandes électroniques calculées à $P=0$ GPa et $T=0K$, le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin dans le cas de spin-up (spins majoritaires) et de spin-down (spin minoritaires), sont illustrées dans les figures (3.4), (3.5). Le niveau d'énergie à 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi.

L'observation la plus importante de ces figures est la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans les structures de bandes des électrons à spins majoritaires (spin-up) et celles des électrons à spins minoritaires (spin-down). Ce chevauchement des bandes (absence d'un gap énergétique) signifie que le système présente un caractère typiquement métallique pour les deux orientations de spin.

D'autre part, les structures de bandes électroniques sont similaires partout pour les deux composés, avec une légère variation près du niveau de Fermi, qui est due à l'augmentation de la taille atomique ($As \rightarrow Sb$) et donc à une augmentation de la constante de réseau.

Nos structures de bandes montrent une dispersion de bandes comparable à celles obtenues précédemment, et par conséquent, notre calcul confirme les résultats rapportés récemment par Ş. Uğur *et al.* [7], [8], B. Benichou *et al.*, avec un calcul FPLAPW-GGA.

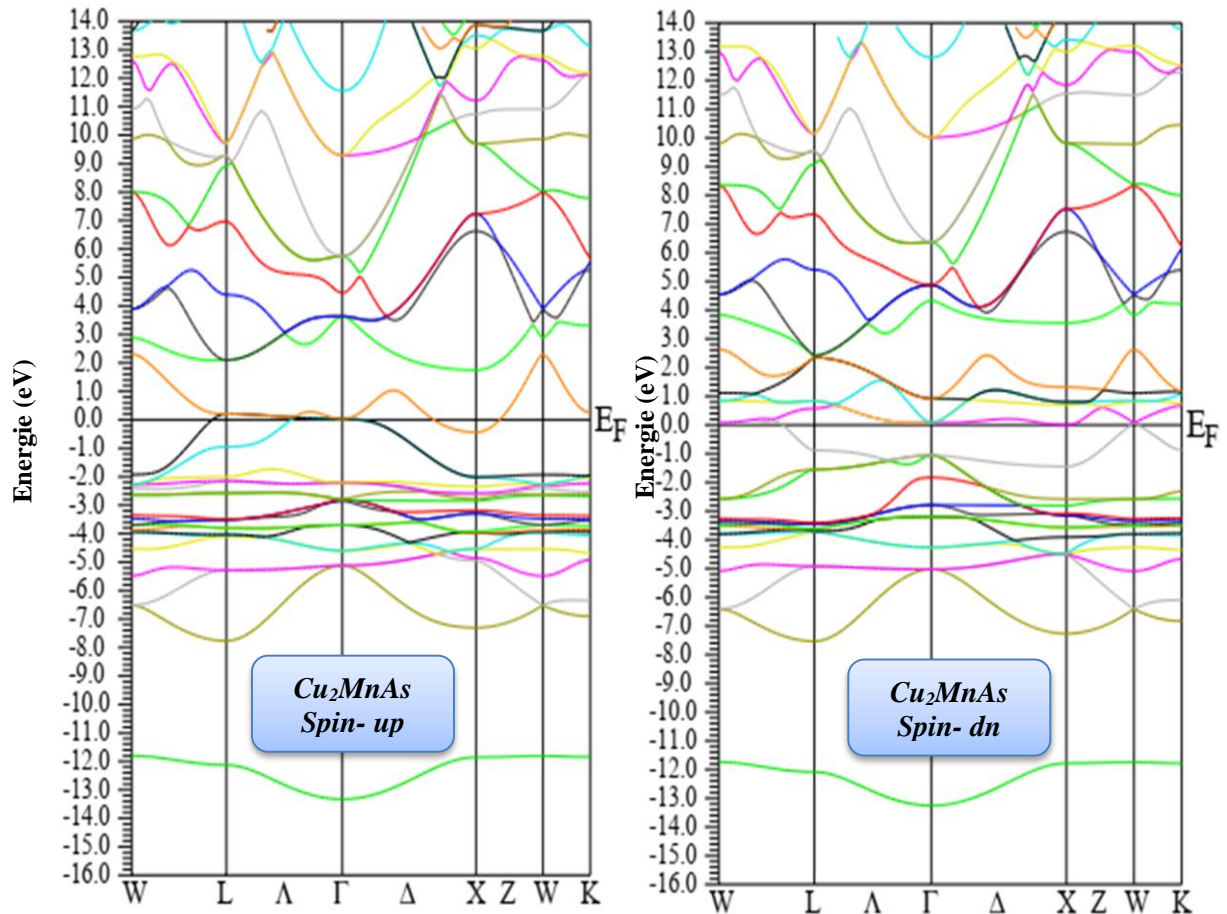


Figure 3.4 : Structure de bande de l'alliage de Heusler Cu_2MnAs dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA à l'état ferromagnétique avec spin polarisé.

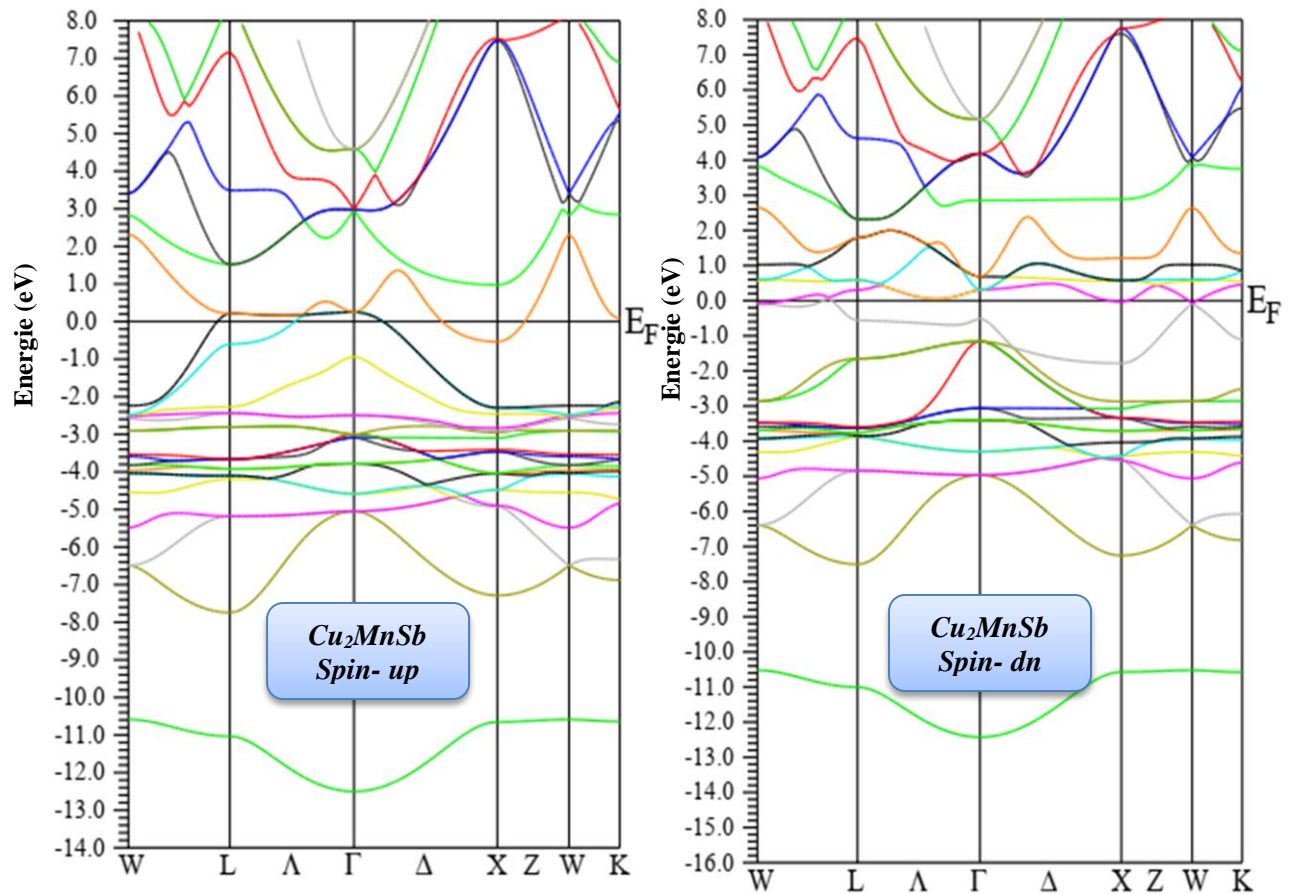


Figure 3.5 : Structure de bande de l'alliage de Heusler Cu_2MnSb dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA à l'état ferromagnétique avec spin polarisé.

3.4.2 Densité d'états électroniques

Les densités d'états (DOS) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Dans la représentation DOS, l'origine de l'énergie est généralement fixée au niveau de Fermi. Ces courbes sont très instructives et permettent de visualiser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome à la DOS totale [15]. L'objectif de cette étude est de comprendre la variation de la population électronique près du niveau de Fermi (E_F).

Les densités d'états totales et partielles à l'état ferromagnétique, dans la structure L2₁ des alliages Heusler Cu_2MnAs et Cu_2MnSb sont représentées graphiquement dans les figures (3.6) et (3.7).

Les figures montrent que :

- Les deux états de spin majoritaires (spin-up) et minoritaire (spin-down) ont un caractère métallique. Aussi un caractère magnétique bien défini grâce à l'antisymétrie des états de spin majoritaires et minoritaires.
- la densité d'état totale présente une région profonde dans la bande de valence inférieure à -10.5 eV est dominée principalement par la contribution de l'état s de l'atome X (X=As, Sb).
- La seconde région de valence se situe autour de -8 eV et 0 eV est dominé par les états des atomes de Cu et de Mn .
- Les densités d'états partielles (PDOS) montrent une forte contribution de l'atome Cu (3d) observée entre -4 eV et -2 eV dans les deux alliages
- Au-dessus du niveau de Fermi, c'est-à-dire dans la bande de conduction seule l'atome Mn contribue à la densité électronique.

Ces propriétés électroniques particulières en font des candidats intéressants pour des applications en spintronique.

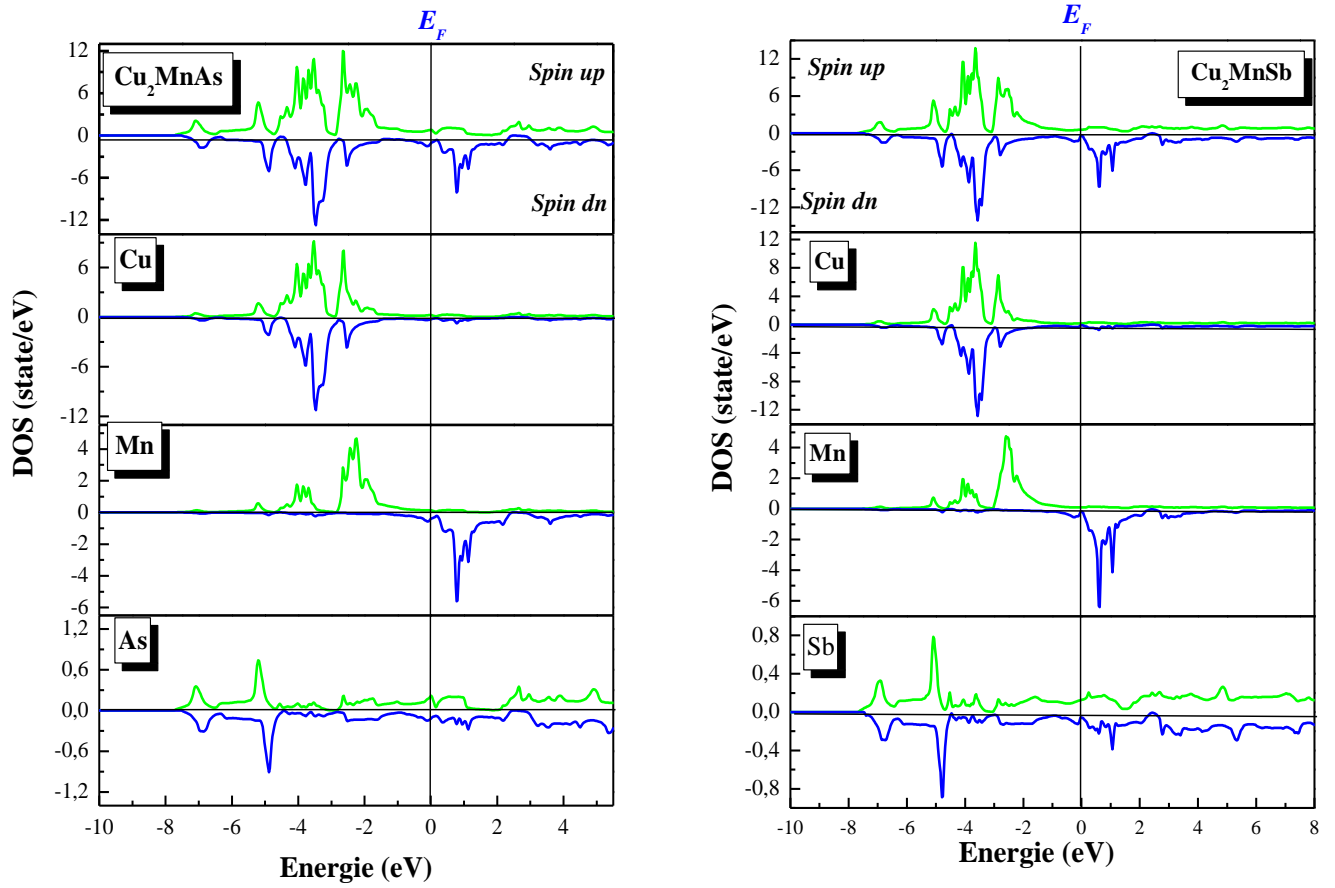
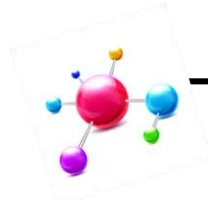


Figure 3.6: La densité d'états totale et partielle des alliages d'Heusler Cu_2MnX ($X=As, Sb$) à l'état ferromagnétique (FM) en utilisant l'approximation $GGA-PBE$ avec polarisation de spin.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Picozzi, S., A. Continenza, and A. Freeman, *Co₂MnX (X= Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure*. Physical Review B, 2002. **66**(9): p. 094421.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, "WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology", Vienna, Austria (2008).
- [3] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling*, **1999**, *17*, 176--179. Code available from <http://www.xcrysden.org/>
- [4] J.P. Perdew, Y.Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992) ; J.P. Perdew, J.A. Chevary, S..H. Vosko, K.A. Jacksen, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev.B 46, 6671 (1992).
- [5] F.D Murnaghan Proc, Natl. Acad Sci. USA 30, 5390(1944).
- [6] Rai D.P. and Thapa R.K., Journal of Alloys and Compounds, 612 (2014) 355.
- [7] Ş. Uğur, M. Sc. E. Ulusu, *Scientific Proceedings XII International Congress "MACHINES, TECHNOLOGIES, MATERIALS"*, ISSN 1310-3946, 2 (2015) 114-115.
- [8] B. Benichou, Z. Nabi, B. Bouabdallah and H. Bouchenafa, *Revista Mexicana de Física*, 64 (2), 135–140, 2018.
- [9] D.P. Oxley, R.S. Tebble, and K.C. Williams Levingston, *J. Appl. Phys.* 34 (1963).
- [10] P.N. Namboodiri and B. Natesan, *Physica B: Condensed Matter* 653 (2023) 414673.
- [11] Slater, J., *JC Slater, Phys. Rev.* 49, 537 (1936). *Phys. Rev.*, 1936. **49**: p. 537.
- [12] L. Pauling,, *Phys. Rev.* 54, 899 (1938). *Phys. Rev.*, 1938. **54**: p. 899.
- [13] H. C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser., *J Phys D Appl Phys.*, **40**, 6 (2006) 1507-1523.
- [14] S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, T. Kakeshita, S.S. Kulkov, E. Gennadiy, *Materials Transactions.*, **47**, No. 3 (2006) 599 - 606.
- [15] C.D. Gelatt Jr., A.R. Williams , V.L. Moruzzi , *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2005.

CONCLUSION



GÉNÉRALE

*Science....
ne résout jamais un problème sans créer dix autres.
-George Bernard Shaw-*

Les alliages Heusler à base de cuivre Cu_2MnX se distinguent par leur composition unique, combinant le cuivre avec d'autres métaux de transition pour former une structure cristalline spécifique. Cette structure leur confère des propriétés magnétiques remarquables, notamment une aimantation élevée et une température de Curie élevée, les rendant particulièrement des candidats idéaux pour des applications avancées dans les domaines de l'électronique et de l'informatique.

Ce travail a été consacré à l'étude théorique des alliages Heusler Cu_2MnAs et Cu_2MnSb . A cet effet, nous avons utilisé une méthode *ab-initio*, dite la méthode des ondes planes augmentées et linearisées à potentiel total (**FP-LAPW**) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

Nous avons effectué une description détaillée des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Heusler Cu_2MnAs et Cu_2MnSb , dans la structure Heusler cubique régulier $L2_1$. Les principaux résultats sont résumés comme suit:

- L'optimisation de l'énergie totale des alliages Heusler Cu_2MnX en fonction du volume dans les trois différentes configurations magnétiques (AFM , FM et NM) ; montre que la phase fondamentale de nos composés ternaires est bien la configuration ferromagnétique. Ainsi que les paramètres de maille optimisés sont en bon accord avec le peu des résultats disponibles.
- La structure de bande des alliages Heusler Cu_2MnAs et Cu_2MnSb prédit le caractère métallique pour les deux orientations de spin, qui est confirmé par la valeur non entière obtenue du moment magnétique totale.
- L'origine du magnétisme dans nos alliages Heusler provient principalement du métal de transition Mn .
- Les valeurs positives du moment magnétique des atomes Cu et Mn montrent qu'ils sont alignés parallèlement, ce qui augmente le moment total.
- L'analyse des densités d'états totale et partielle (DOS) confirment les résultats électroniques. En tenant compte le caractère métallique prouvé dans les deux états de spin majoritaires (spin-up) et minoritaire (spin-down).
- Aussi un caractère magnétique bien défini grâce à l'antisymétrie des états de spin majoritaires et minoritaires.

En conclusion, Nous espérons que ces résultats très satisfaisants constituent une étape préliminaire qui pourrait servir de référence à des études expérimentales ultérieures afin de promouvoir davantage les applications spintroniques de ces matériaux étudiés.

Cette étude approfondie des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler Cu_2MnSb et Cu_2MnAs a permis de mettre en évidence leur grand potentiel pour des applications avancées en électronique et en spintronique. Leurs caractéristiques uniques, telles que le comportement métallique et la présence du moment magnétique élevé, ouvrent la voie à de nouvelles innovations dans des domaines tels que les vannes de spin, les transistors à spin et les mémoires magnétiques non volatiles

PERSPECTIVES

Ces résultats théoriques constituent une base solide pour guider de futures investigations expérimentales sur ces alliages Heusler. Ils ouvrent également des perspectives intéressantes pour l'exploration d'autres compositions et variantes de ces systèmes, dans l'objectif de développer de nouveaux matériaux aux propriétés magnétiques et électroniques. Par exemple :

- L'étude des propriétés thermodynamiques, thermiques et optiques et prédire l'évolution des différentes propriétés en fonction de la pression et de la température pour estimer la température de Curie.
- L'étude des phonons comme étape supplémentaire pour confirmer la stabilité de nos alliages Heusler Cu_2MnAs et Cu_2MnSb .
- L'étude d'autres propriétés physique telles que les propriétés élastiques et mécaniques.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales, électronique et magnétique des alliages de Heusler $Cu_2MnX(X=As, Sb)$. Le but du travail est l'investigation des paramètres physiques tels que le pas de réseau à l'équilibre, le module de compressibilité, la densité d'état, la structure de bande électronique et le moment magnétique. La méthode de calcul utilisée c'est *FP-LAPW* qui est incorporée dans le code WIEN2K dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant l'approximation de la densité du gradient généralisé (GGA). Notre alliage est ferromagnétique métallique.

Mots clefs: Spintronique, ab-initio, DFT, alliage Heusler.

ABSTRACT

In this work, we presented a theoretical study on the structural, electronic and magnetic properties of the alloys $Cu_2MnX(X=As, Sb)$. The purpose of the work is the investigation of physical parameters such as equilibrium network pitch, compressibility modulus, state density, electronic band structure and magnetic moment. The calculation method used is FP-LAPW which is incorporated into the WIEN2K code in the general framework of density functional theory (DFT), using the generalized gradient density (GGA) approximation. Our compound is metallic ferromagnetic

Keywords: Spintronic, ab-initio, DFT, alloys Heusler.

ملخص

في هذا العمل قدمنا دراسة نظرية حول الخصائص الهيكلية و الالكترونية و المغناطيسية للسبائك $Cu_2MnX(X=As, Sb)$. الهدف هو التحقق من الوسائط الفيزيائية مثل ثابت التوازن معامل الانضغاط كثافة الحالات بنية العصابات العزم المغناطيسي. طريقة الحساب المستخدمة هي طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW المدمجة في برنامج WIEN2K. وذلك في اطار نظرية الدالية للكثافة (DFT). باستخدام تقريب كثافة التدرج المعمم (GGA). وجدنا ان نتائجنا تتفق مع البيانات التجريبية والتي تم الحصول عليها عن طريق وسائل أخرى . مركبنا هو مغناطيسي معدني.

الكلمات المفتاحية: الالكترونيات ، ab-initio ، DFT ، السبائك.