

République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة بلحاج بوشعيب لعين تموشنت
Université d'Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des sciences de la matière



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

***Etude du premier principe d'alliage Heusler
 Cu_2MnN***

Soutenu le : 27/06/2022

Présenté par : BELGHOURZI Chahinez

Devant le jury composé de :

Dr. TOUIA Amina	M.C.A U.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. MOHAMEDI Mohamed Walid	M.C.B U.B.B (Ain Temouchent)	Examineur
Dr. MESSAOUDI Souad Ilhem	M.C.B U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrante

Année universitaire 2021/2022

DÉDICACE



Je dédie ce travail :

A mes très chers parents qui ont tout sacrifié en ma faveur.

A mon frère

A ma sœur

A ma famille

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin

Remerciements

Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné la foi et la sagesse, la volonté et la patience, lui qui a donné courage et santé tout le long de mes études.

Je veux remercier particulièrement **Dr. MESSAOUDI Ilhem Souad**, Maître de conférences à l'université d'Ain Témouchent pour les efforts qu'elle avait consentis avec beaucoup de sympathie, pour l'assistance et sa disponibilité, pour ses orientations, la clarté de ses explications, sa grande patience pour son encadrement de qualité, ces précieux conseils; j'ai toujours été impressionnée par son état d'esprit, savant dosage de sérieux et d'humour. Enfin je la remercie pour sa gentillesse en toutes circonstances et lui souhaite de bonheur pour la suite.

Je remercie vivement **Dr. Touia Amina**, Maître de conférences 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. MOHAMEDI Walid Mohamed** Maître de conférences à l'université **BELHADJ Bouchaib** d'Ain Témouchent, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier **ma mère**, de m'avoir donnée la possibilité de poursuivre mes études dans d'excellentes conditions et qui a consacré sa vie pour mon bonheur. **Mon père**, que je prie Dieu tout puissant de lui donner bonne santé et longue vie.

A **mon frère et ma sœur** qui sont chers à mon cœur.

Je voudrais remercier toute la promotion de physique des matériaux.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	ii
Liste de figures	v
Liste des tableaux	vi
Introduction générale	
1. Généralité sur les alliages Heusler et Full-Heusler	5
1.1 Introduction	5
1.2 Nomenclature des composés Heusler.....	6
1.2.1 Composés Full-Heusler	7
1.2.2 Composés demi Heusler.....	7
1.2.3 Composés Full-Heusler inverse.....	8
1.2.4 Composés Heusler quaternaire	9
1.3 Les différentes formes classiques du magnétisme.....	9
1.3.1 Diamagnétisme.....	10
1.3.2 paramagnétisme.....	10
1.3.3 Ferromagnétisme.....	10
1.3.4 Antiferromagnétisme.....	11
1.3.5 Ferrimagnétisme	11
Bibliographie	12
2. Théorie de la fonctionnelle de densité	13
2.1. Introduction	13
2.2. La résolution de l'équation de Schrödinger	14
2.3. Identification des différentes contributions présentes.....	14

2.4. Approximation de Born-Oppenheimer.....	15
2.5. Approximation de Hartree-Fock.....	16
2.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	17
2.6.1 Introduction.....	17
2.6.2 La théorie de Kohn et Hohenberg (1965).....	17
2.6.3 Notion de fonctionnelle de densité.....	18
2.6.4 Les différentes interactions présentes dans la D.F.T.....	18
2.7 L'approximation de la densité locale L.D.A	19
2.7.1 Modèle de Ceperley et Alder.....	20
2.7.2 Modèle de Hedin et Lundqvist.....	21
2.7.3 Energie totale de Kohn et Sham.....	21
2.7.4 Les équations de Kohn et Sham.....	22
2.8 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	23
2.9 Introduction à la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW).....	24
2.9.1 Introduction.....	24
2.9.2 La méthode APW.....	24
2.9.3 Principe de la méthode FP-LAPW	27
2.9.4 Le rôle des énergies de linéarisation (E_l)	28
2.9.5 Construction des fonctions radiales.....	29
2.9.6 Les fonctions radiales non relativistes.....	29
2.9.7 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	31
Bibliographie	33
3. Résultats et discussion	34
3.1 Introduction	34
3.1.1 Méthode de calcul.....	35
3.1.2 Présentation du composé ternaire Cu_2MnN	35
3.2 Les propriétés structurales.....	36
3.3 Les propriétés magnétiques.....	39

3.4 Les propriétés électroniques.....	40
3.4.1 Structures de bandes.....	40
3.4.2 Densité d'états électroniques.....	42
3.4.3 Densité de charge électronique.....	44
Bibliographie	47
Conclusion générale	48
Résumé	

TABLE DES FIGURES

1.1	Structure générale des composés d'Heusler, (a). Structure $L2_1$ (alliage d'Heusler) et (b). Structure $C1_b$ (demi-Heusler)	7
1.2	Les différents types de structures Full Heusler: (a) Heusler inverse et (b) Full Heusler $L2_1$. Les positions des atomes X= •, Y= • et Z= • sont en coordonnées Wyckoff.....	8
1.3	Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes X=•, X'=•, Y=• et Z=• sont en coordonnées Wyckoff.....	9
1.4	Les trois configurations magnétiques	11
2.1	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.....	25
3.1	Structure cristalline du composé de Heusler ternaire Cu_2MnN , obtenue par la visualisation XCrysDen implémentée dans le code WIEN2k.....	36
3.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage de Heusler Cu_2MnN dans les trois différents états FM , AFM et NM	38
3.3	Structure de bande de l'alliage de Heusler Cu_2MnN dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA à l'état ferromagnétique avec spin polarisé.....	41
3.4	La densité d'états totale et partielle de l'alliage de Heusler Cu_2MnN à l'état ferromagnétique (FM) en utilisant l'approximation GGA-PBE avec polarisation de spin.....	43
3.5	Densité d'états partielle du l'alliage de Heusler Cu_2MnN dans la structure $L2_1$	46

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler [5].....	5
3.1	Paramètre de maille a (Å), module de rigidité (B), sa dérivée (B') et l'énergie minimale (E_0) de l'alliage de Heusler Cu_2MnN dans les trois états magnétiques.....	38
3.2	Moments magnétiques partiels, interstitiels et totaux en (μ_B) pour l'alliage Cu_2MnN en utilisant l'approximation GGA . Les données théoriques sont également citées à titre de comparaison.....	40
3.3	Pourcentage de la distribution des états pour certains niveaux d'énergies au point de haute symétrie Γ de l'alliage de Heusler Cu_2MnN ; dans le plan (1-10) en utilisant l'approximation GGA	45

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Depuis maintenant plusieurs décennies, les nanotechnologies font l'objet de toutes les attentions dont les avancées ont été particulièrement spectaculaires dans le domaine de la microélectronique et du stockage de données, en accord avec la loi de Moore. L'année 1987 voit une véritable révolution pour la microélectronique, une nouvelle discipline a apparu suite à la collaboration franco-allemande entre Albert Fert et Peter Grunberg connue par la spintronique ou l'électronique de spin. C'est un nouveau domaine de la science et de la technologie qui n'exploite non seulement la charge de l'électron contrairement à l'électronique classique, mais aussi la propriété quantique, qui est le spin qui représente le petit moment magnétique dont le but de stocker les informations [1].

Les applications de la spintronique s'avèrent importantes dans le domaine du stockage des données (stocker l'information de manière beaucoup plus dense et compacte que l'électronique traditionnelle), des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique.

Grâce au développement rapide des sciences et de la technologie, la demande en matériaux à propriétés multifonctionnels n'a cessé d'augmenter. Les technologies modernes ont besoin de transduction des matériaux, aussi connues sous les matériaux intelligents, qui éprouvent de « substantiels importants » changements dans une ou plusieurs propriétés pour obtenir de divers propriétés extérieures. Distinctement des

matériaux structuraux, les matériaux intelligents possèdent des propriétés physiques et chimiques qui sont sensibles au changement de l'environnement comme la température, la pression, champ électrique, champ magnétique, longueur d'ondes optiques, l'humidité et PH. Tous les matériaux intelligents sont des matériaux transducteurs car ils transforment une forme d'énergie à une autre, ainsi ils possèdent large domaine d'applications, comme servocommande, capteur, détecteur, dans différents domaines tel que le domaine médical, défense, aérospatial et l'industrie marine.

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.

Les alliages Heusler ont attiré l'attention de la communauté du magnétisme en raison de leurs hautes températures de Curie [2], notamment dans les full-Heuslers, et ont été prédits comme étant des ferromagnétiques semi-métalliques [3]. Ces dernières années, les composés d'Heusler ont été étudiés non seulement en raison de leur application potentielle en spintronique, mais dans des domaines liés à l'énergie verte tels que les cellules solaires ou thermoélectriques [4], les supraconducteurs [5], les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme [6].

Les alliages d'Heusler à base de Cu_2 ouvrent de nouvelles voies pour la découverte accélérée de matériaux et son utilisation dans le domaine spintronique. Ils ont un moment magnétique élevé et une polarisation de spin théorique élevée (100 %). Il est démontré que la demi-métallicité et le magnétisme de ces alliages dépendent fortement de la position des atomes et de leur ordre dans la structure. Par conséquent, la caractérisation et l'analyse de la structure du cristal sont cruciales.

Le but de ce travail, est d'avoir une connaissance détaillée des travaux faites dans le domaine qui peut aider les chercheurs à tracer leurs chemins de travail et s'est focalisé essentiellement sur l'étude des propriétés physiques d'un nouveau matériau innovant appelé l'alliage de Heusler Cu_2MnN .

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

En conséquence le manuscrit s'articule autour de trois chapitres:

- Après une introduction générale, le premier chapitre présente des généralités sur les alliages d'Heusler.
- Le deuxième chapitre constitue d'une partie qui est consacrée à fournir l'ensemble des concepts théoriques nécessaires pour présenter la méthode de calcul utilisée, en l'occurrence la théorie fonctionnelle de la densité **DFT**, qui fournit une base théorique principale pour le calcul de la structure de bande. Tandis que la deuxième partie présente de manière assez détaillée le contenu des bases des méthodes nécessaires utilisées dans ce travail, particulièrement la méthode des ondes planes augmentées linearisées **FP-LAPW** implémentée dans le code **Wien2k**.
- Le troisième chapitre est réservé aux résultats obtenus ; les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. MOUFFOK, « Recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques pour la spintronique ». université Ahmed Ben Bella Oran (2019).
- [2] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2006) 032502.
- [3] J. Kübler, A.R. William, C.B. Sommers, *Phys. Rev. B.*, **28** (1983) 1745.
A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling*, **1999**, *17*, 176--179. Code available from <http://www.xcrysden.org/>
- [4] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B.*, **66** (2002) 174429.
- [5] J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, *Solid State Commun.*, **145** (2008) 475-478.
- [6] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O' Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996) 1966-1968.

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉ SUR LES ALLIAGES HEUSLER ET FULL-HEUSLER

1.1 Introduction

Toujours dans le besoin de miniaturisation des technologies actuelles, plusieurs groupes s'intéressent de surmonter le challenge actuel en recherchant un matériau avec caractère demi-métallique qui assure une polarisation au niveau de fermi ainsi qu'une température élevée avec un caractère ferromagnétique. En dépit de la progression rapide pour la plupart des matériaux, toutes ces recherches ne surmontent pas les résultats escomptés : faible magnétorésistance ainsi qu'un fonctionnement en dessous de la température ambiante, ainsi que les défauts de stœchiométrie, les défauts ponctuels, les défauts bidimensionnels, et l'apparition de ces derniers peut bouleverser les propriétés physiques qui résultent la diminution de la température et même supprimer le caractère demi-métallique. Au moment où les chercheurs ne maîtrisent pas ces défauts, autant plus des expérimentations coûteuses et dans la plupart décevantes. Ces anomalies servent pour développer de nouveaux matériaux [1].

La recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques est l'un des différents intérêts que présente la prospection de nouveaux matériaux. Nous avons choisi les alliages de Heusler qui sont à l'origine de dimensionnalités spécifiques ainsi que de nouvelles propriétés pour de potentielles applications. Pourtant leurs succès étaient loin d'être écrit, les alliages de Heusler possèdent des propriétés intéressantes et présente un intense sujet de débat. Il aura fallu attendre les 10 dernières années pour enfin être capable de considérés cette famille comme candidats pionniers autant plus pour les théoriciens que pour les expérimentateurs.

1.2 Nomenclature des composés Heusler :

Les alliages de Heusler sont des composés ternaires de groupe contenant à peu près 3000 composés identifiés dont la plupart de type ferromagnétiques demi-métallique pour des applications spintroniques [2]. Ces composés remarquables ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903 tandis qu’il travaillait sur le ferromagnétisme de l’alliage Cu_2MnAl [3]. La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C’est en 1963, qu’il a été montré que c’est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages. Il est intéressant de relever que le Mn pur représente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c’est l’arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme [4]. Grace à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d’autres. Ils se divisent en deux groupes : les demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets avec une composition X_2YZ , ou 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 $C1_b$. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le tableau 1.1.

X_2YZ Heusler compounds

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

Tableau 1.1 : Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler [5].

1.2.1 Composés Full Heusler :

Les alliages Full Heusler sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée $L2_1$ est représentée sur la figure **1.1.a**. Le prototype de cette structure régulière est Cu_2MnAl [6, 7]. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225), les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions de *Wyckoff* 8c, 4a et 4b. Chaque atome est situé dans un environnement cubique. Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes Y et 4 atomes Z, alors que les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atomes X.

1.2.2 Composés demi Heusler :

Ce type d'alliages est chimiquement défini par la formule XYZ . Il cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace $F\bar{4}3m - C1_b$ (groupe d'espace n° 216), où les éléments X, Y et Z occupent respectivement les positions de *Wyckoff* 4a, 4b et 4c dans la phase chimique la plus ordonnée [8]. Cette structure correspond à celle d'un alliage full-Heusler X_2YZ où un atome X sur deux aurait été retiré de la cellule élémentaire (Figure **1.1.b**).

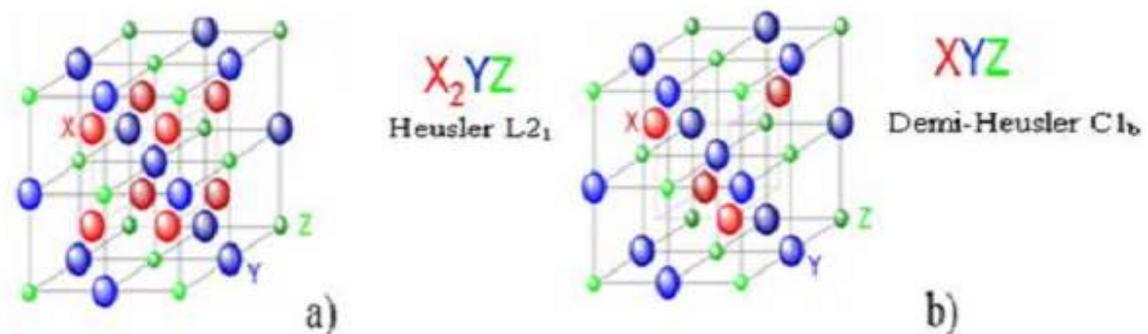


Figure 1.1 : Structure générale des composés d'Heusler, (a). Structure $L2_1$ (alliage d'Heusler) et (b). Structure $C1_b$ (demi-Heusler).

1.2.3 Composés Full Heusler inverse :

La structure Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes. Les inverses Heusler ont groupe d'espace cubique $F43m$ (N° 216) avec Hg_2MnAl (XA) comme prototype, dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b ($1/4, 1/4, 1/4$) et 4c ($0, 0, 0$), respectivement. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Y) > Z(Mn)$ comme illustré dans la figure 1.2. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou $(MnCo) MnSn$ [9,10].

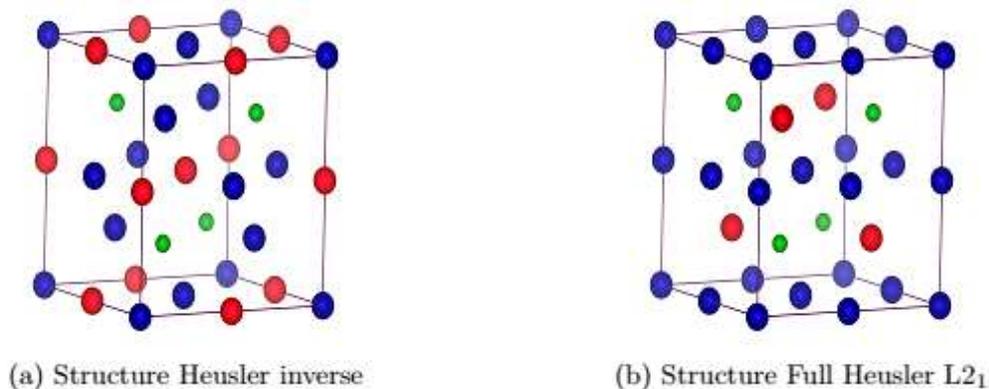


Figure 1.2: Les différents types de structures Full Heusler: (a) Heusler inverse et (b) Full Heusler $L2_1$. Les positions des atomes X= •, Y= • et Z= • sont en coordonnées Wyckoff.

1.2.4 Composés 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) [11]. 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 1.3.

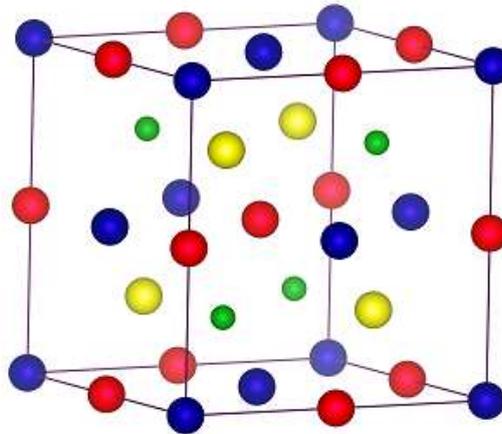


Figure 1.3: Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes $X=$ •, $X'=$ •, $Y=$ • et $Z=$ • sont en coordonnées Wyckoff.

1.3 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.

1.3.1 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.

1.3.2 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.

1.3.3 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.

1.3.4 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.

1.3.5 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 hétéro-ferrites comme le $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques [12].

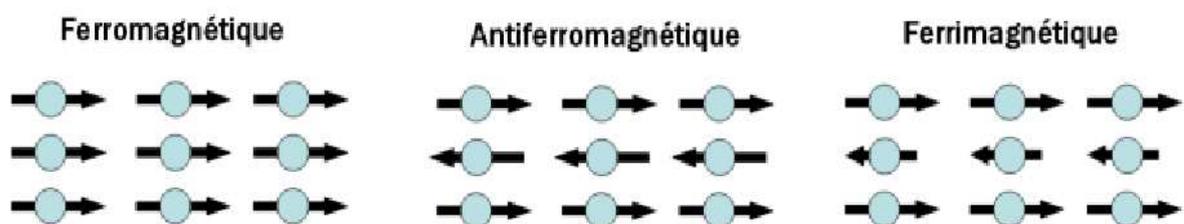


Figure 1.4 : Les trois configurations magnétiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y.Mouffok. Recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifique pour la spintronique. Thèse de doctorat : Sciences de la Matière. Université Ahmed Ben Bella (2019).
- [2] R. A. de Groot and F. M. Mueller, 'New class of materials: Half-Metallic Ferromagnets,' *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, 2024-2027, 1983.
- [3] F. Heusler, 'Über magnetische manganegierungen,' *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges.*, vol. 5, P. 219, 1903.
- [4] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, 'Role of structural defects on the half-metallic character of Co₂MnGe and Co₂MnSi Heusler alloys,' *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 9, Mar. 2004.
- [5] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. Vanderlaan, 'Heusler alloy/semiconductor hybrid structures,' *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 93-107, Apr. 2006.
- [6] Friedrich Heusler. "*Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*". *Über magnetische Manganlegierungen*, **5(219)**, 1903.
- [7] A. J. Bradley, D. Sc, J. W. Rodgers, and B. Sc. "*The Crystal Structure of the Heusler Alloys*". *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **144(852)**: 340–359, March 1934
- [8] 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.
- [9] V. V. Surikov, V. N. Zhordochkin, and T. Yu. Astakhova. "*Hyperfine fields in a new Heusler alloy Mn₂CoSn*". *Hyperfine Interact*, **59(1-4)**: 469–472, August 1990.
- [10] N. Lakshmi, A. Pandey, and K. Venugopalan. "*Hyperfine field distributions in disordered Mn₂CoSn and Mn₂NiSn Heusler alloys*". *Bulletin of Materials Science*, **25(4)**: 309–313, August 2002.
- [11] 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.
- [12] 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 2

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ

2.1 Introduction

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premiers principes, il y a les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), utilisées par les physiciens. L'objectif est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi = E\Psi$, où H est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée, si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors toutes les autres propriétés pourront en être déduites.

2.2 La résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger était limitée aux systèmes formés par un nombre de molécules relativement petit.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Si l'on considère un nombre N d'électrons, les fonctions d'ondes décrivant le système vont dépendre de N coordonnées, donc la fonction d'onde globale dépendra de $3N$ variables, ce qui, devient difficile à résoudre. Pour cela on résoudra le problème par la méthode d'approximation à un électron ou on tient compte de l'effet de tous les électrons sur un seul électron ou l'on suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un potentiel moyen dû à tous les autres électrons.

Cette approximation est encore insuffisante et doit être améliorée. L'amélioration apportée est la théorie de la fonctionnelle de densité (Hohenberg et Kohn 1965) [1], qui traite le cristal à partir des données fondamentales, le paramètre de maille (a) et le nombre de proton (Z).

Cette théorie permet de surmonter cette difficulté en remplaçant la fonction d'onde de Schrödinger à $3N$ variables, par une distribution de densité électronique de l'état fondamentale dans l'espace tridimensionnel, ce qui permet de traiter de façon réaliste les problèmes à N corps.

2.3 Identification des différentes contributions présentes

Dans l'Hamiltonien l'opérateur \hat{H} représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (él) et de M noyaux (noy), l'opérateur Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_{él} + \hat{T}_{noy} + \hat{V}_{noy-él} + \hat{V}_{él-él} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (2.2)$$

Soit

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.3)$$

Comme le montre ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, $T_{\text{él}}$ pour les électrons et T_{noy} pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ($V_{\text{noy-él}}$) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ($V_{\text{él-él}}$) et entre noyaux ($V_{\text{noy-noy}}$) sont répulsives et donc déstabilisantes. La cohésion d'une structure, sa réactivité et l'ensemble de ses propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. A ce stade l'opérateur Hamiltonien est dépendant de $(N+M)$ particules et interaction. Un premier niveau d'approximation peut être atteint en ne considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

2.4 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron [2]. 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. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur, v_{ext} est proportionnel à $(V_{\text{noy-noy}})$). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de types monoélectronique ($T_{\text{él}}$ et $T_{\text{noy-él}}$) biélectronique ($V_{\text{él-él}}$) :

$$\hat{H}^{\text{elec}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él}} \quad (2.4)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. c'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

2.5 Approximation de Hartree-Fock

Historiquement, la première solution approchée de l'équation (1.2) est obtenue par Hartree en 1928, en considérant que les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. A chaque électron correspond une orbitale, et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi(r_i) = \Psi_1(r_1) \dots \Psi_{Ne}(r_{Ne}) \quad (2.6)$$

En 1930 Fock a montré que le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions ainsi manquante est l'interaction d'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (2.7)$$

dans laquelle ont interverties les positions de a et de b.

Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater :

$$\varphi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin. L'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions [3]. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configuration, s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction Ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree-Fock. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la

DFT, où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue,

en contrepartie, l'accès aux termes d'échange et de corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue même la pierre d'angle sur laquelle les succès de la DFT sont bâtis.

2.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.6.1 Introduction

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands intérêts des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 , au lieu de faire dans l'espace de configuration à $3N$ variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toute fois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

2.6.2 La théorie de Kohn et Hohenberg (1965)

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

$$E=E(\rho) \quad (2.9)$$

La D.F.T est basée sur ce théorème [1] qui stipule, qu'à l'état fondamental, la valeur propre d'une observable est une fonctionnelle unique de la densité. Ainsi, le potentiel extérieur est déterminé à une constante près, si nous connaissons la densité de l'état fondamental.

L'Hamiltonien sera connu si les énergies cinétiques et d'interactions entre particules sont spécifiées. Le caractère variationnel de la fonctionnelle de la densité est donnée par la relation :

$$E(\rho) = \langle (\Psi) \rho | T + W + V | (\Psi) \rho \rangle \quad (2.10)$$

V est le potentiel extérieur, T L'énergie cinétique et W l'énergie d'interaction entre particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

A l'état fondamental

$$E_0 = E(\rho_0) \quad (2.11)$$

ρ_0 étant la densité de charge des électrons à l'état fondamental.

E_0 est la valeur minimale que peut prendre $E(\rho)$.

2.6.3 Notion de fonctionnelle de densité

On peut écrire la relation (1.10) sous la forme :

$$E(\rho) = \langle (\Psi)_\rho | T + W | (\Psi)_\rho \rangle + \langle (\Psi)_\rho | V | (\Psi)_\rho \rangle \quad (2.12)$$

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

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int V(r)(\rho) dr^3 \quad (2.13)$$

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

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

La forme de F_{HK} est donnée par :

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{e-e}(\rho) \quad (2.14)$$

Où

$T(\rho)$: énergie cinétique.

$V_{e-e}(\rho)$: énergie d'interaction mutuelle entre électron-électron.

$$T = \sum_{i=1}^N n_i \langle \Psi_i | -\left(\frac{1}{2}\right) \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (2.15)$$

Ψ_i : Orbitales électroniques.

n_i : Nombre d'occupation.

Soit une famille d'électrons non interagissant dans un potentiel complexe mais de même densité, on aura :

$$F[\rho(r)] = T_{non-int} \rho(r) + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.16)$$

$J[\rho(r)]$: énergie d'interaction de coulomb classique.

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \left[\frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} \right] d^3n_1 d^3n_2 \quad (2.17)$$

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

L'énergie d'échange représente l'énergie coulombienne, électrostatique des électrons. L'énergie de corrélation est la différence entre l'énergie totale du système à plusieurs corps et l'énergie calculée par l'approximation de Hartree Fock.

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale y compris celle d'échange et de corrélation est une fonctionnelle unique de la densité de charge électronique.

La théorie de la fonctionnelle de densité réduit le problème de l'état fondamental à plusieurs électrons à la forme d'un problème d'un seul électron traité par une procédure self auto-cohérente, en utilisant les équations de Kohn et Sham. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

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

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

$$E_{xc}(r) = \int \epsilon_{xc}(r)\rho(r)d^3r \quad (2.18)$$

Avec :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{xc}^{hom} \rho(r) \quad (2.19)$$

qui représente : la densité homogène d'un gaz d'électrons, elle traduit deux contributions :

$$\epsilon_{xc}^{hom} \rho(r) = \epsilon_x \rho(r) \epsilon_c \rho(r) \quad (2.20)$$

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) [4].

2.7.1 Modèle de Ceperley et Alder

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

$$\xi x \rho(r) = -C_x \rho(r)^{1/3} \quad (2.21)$$

avec :

$$C_x = \frac{3}{4} (3/\pi)^{1/3} \quad (2.22)$$

Le potentiel d'échange est donné par la relation :

$$v_s = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (2.23)$$

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 Monté-Carlo quantique de Ceperley et Adler [5].

Ainsi en posant :

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

on obtient le potentiel de corrélation v_c :

1. pour $r_s < 1$:

$$v_c = 0.0311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s (\ln(r_s)) - 0.084 r_s \quad (2.24)$$

2. Pour $r_s \geq 1$:

$$v_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.444\sqrt{r_s}}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334)^2} \quad (2.25)$$

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.

2.7.2 Modèle de Hedin et Lundqvist

Dans cette approximation [6], les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément. Le terme d'échange est défini par la relation :

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = \frac{-3e^2}{4\pi a r_s} \quad (2.26)$$

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

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (2.27)$$

le potentiel d'échange devient :

$$v_x r_s = \xi_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \epsilon_x(r_s) \quad (2.28)$$

L'énergie de corrélation

$$\epsilon_c(r_s) = -\frac{ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (2.29)$$

avec :

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

$$A=21 \quad \text{et} \quad C=0.045$$

Le potentiel de corrélation

$$v_c r_s = \epsilon_c(r_s) - \frac{r_s d\epsilon_c(r_s)}{3dr_s} = -\frac{ce^2}{2} \log\left(1+\frac{1}{x}\right) \quad (2.30)$$

2.7.3 Energie totale de Kohn et Sham

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

$$E(\Psi_1) = 2 \sum \int \Psi_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \Psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} d^3r_1 d^3r_2 + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[R(i)] \quad (2.31)$$

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 :

$$\rho(r) = 2 \sum |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.32)$$

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.

2.7.4 Les équations de Kohn et Sham

Le but de ces équations [7] 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 Schrödinger :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (2.33)$$

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 :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\rho(r_1)d\rho(r_2) \quad (2.34)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation par :

$$V_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (2.35)$$

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

$$H(\Psi_i) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2(r) + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = E(\Psi_i(r)) \quad (2.36)$$

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.

2.8 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans ces dernières années, l'approximation de la densité locale (LDA) utilisée dans les calculs de la DFT est de plus en plus remplacée par la GGA. Cette approximation a été développée en vue d'améliorer la qualité des résultats de la LDA et de remédier à certaines anomalies obtenues par la LDA dans certains cas, où il y'avait 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 :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.37)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, nous pouvons citer entre autres celle de Perdew et Wang(1992) [8], et Perdew et al(1996) [9]. Des séries de tests sur différents systèmes ont montré des résultats prometteurs.

2.9 Introduction à la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW)

2.9.1 Introduction

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Anderson [10], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [11],[12] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [13]). Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [14] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r), & \text{à l'intérieur de la sphère;} \\ \sum_k V_k e^{ikr}, & \text{à l'extérieur de la sphère.} \end{cases} \quad (2.38)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW «full-potential LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

2.9.2 La méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [11]. 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 2.1).

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , \quad r > R_\alpha; \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & , \quad r < R_\alpha. \end{cases} \quad (2.39)$$

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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.40)$$

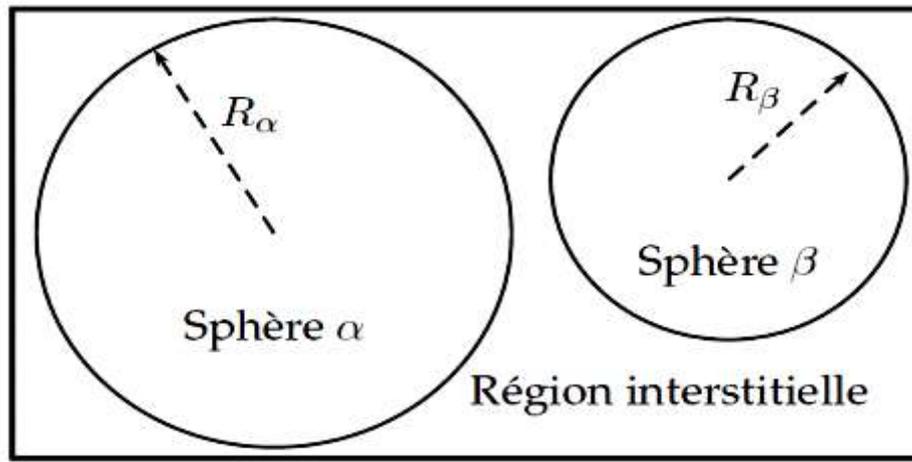


Figure 2.1 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

$V(r)$ 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 :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (2.41)$$

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 (2.40) 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.

Quant aux 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 $\Phi(r)$ 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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (2.42)$$

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 (2.42). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l R\alpha$ 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

[15] et par Andersen [10]. 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 FP-LAPW.

2.9.3 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 (2.42) et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (2.43)$$

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:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} , & r > R_\alpha ; \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) , & r < R_\alpha . \end{cases} \quad (2.44)$$

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. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (2.45)$$

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 [16] 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 [17] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

2.9.4 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 .

2.9.5 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 continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- 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 $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ 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.

2.9.6 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 .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.46)$$

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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2.47)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (2.48)$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (2.36) de la forme $h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l$. En utilisant la condition de normalisation (2.48), il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (2.49)$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (2.50)$$

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

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (2.51)$$

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

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 :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (2.52)$$

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 :

$$(\| \dot{U}_l \|) |E_l - E| \leq 1 \quad (2.53)$$

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[18].

2.9.7 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

$$\Phi(K_n) = \Omega^{\frac{1}{2}} e^{ik_n r} \quad (2.54)$$

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 .

$$\Phi(K_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} U_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (2.55)$$

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.

$$\Phi(K_n, R) = 4\pi\Omega^{1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R) Y_{lm}^* Y_{lm}(R) \quad (2.56)$$

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

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (2.57)$$

$$a_l(K_n) = \frac{\dot{U} \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R) - \left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R)}{R^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (2.58)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (2.59)$$

$$b_l(K_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R)}{R^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (2.60)$$

et, compte tenu de l'équation(1.51), (1.59) devient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (2.61)$$

$$a_l(k_n) = \dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n) \quad (2.62)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 2\Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (2.63)$$

$$b_l(k_n) = U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n) \quad (2.64)$$

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] P.Hohenberg, W. Kohn.Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [2] M.Born, R.Oppenheimer, Ann.Phys. (Leipzig) 84, 457 (1927).
- [3] A.Szabo, N.S. Ostlund.Modern Quantum Chemistry : introduction to Advanced Electronic Theory, McGraw-Hill, new york (1989).
- [4] J. P.Perdew and Y. Wang, Phys. Rev.B 45, 13244, (1992).
- [5] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys.Rev. Lett, 45,566 (1980).
- [6] L.Hedin and B.I. Lundqvist , J.Phys.C : Solid State Phys, 4,2064 (1971).
- [7] W.Kohn and L.J.Sham, phys.rev, A1133, 140, (1965).
- [8] 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).
- [9] J. P.Perdew, S.Burke and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [10] O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3060, (1975).
- [11] J.C.Slater, Phys. Rev.51,846,(1937).
- [12] J. C. Slater Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [13] T.L. Loucks, ” The Augmented Plane Wave Method ”, Benjamin, New York (1967).
- [14] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24,864 (1981).
- [15] D. D. Koelling and G . O. Abrman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [16] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [17] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

CHAPITRE 3

RÉSULTATS & DISCUSSION

3.1 Introduction

L'apparition des alliages de Heusler a suscité un grand intérêt technologique sur ces nouveaux matériaux intelligents Cu_2MnX à base de cuivre (Cu) dans les domaines de la physique des matériaux. Les travaux ont atteint une certaine maturité, ce qui permet maintenant de progresser au niveau application. En revanche, la compréhension des métaux de transition dans ces derniers reste encore loin d'être satisfaisante.

Les alliages de Heusler à base de Cu ouvrent de nouvelles voies pour la découverte accélérée des matériaux et son utilisation dans le domaine spintronique [1] et supraconductivité [2]. Ils ont un moment magnétique élevé et une polarisation de spin théorique élevée (100%). Il est démontré que la métallicité et le magnétisme de ces alliages dépendent fortement de la position des atomes et de leurs ordres dans la structure. Les alliages de Heusler peuvent donc constituer le meilleur choix [3]. Dans ce travail, nous considérons l'application au nouvel alliage de Heusler Cu_2MnN auquel nous appliquerons de la simulation numérique, qui semble importante du point de vue fondamental pour ce matériau en attendant d'une hypothétique synthèse.

Dans ce chapitre, un nouveau composé est proposé dans le but d'étudier ses propriétés structurales, magnétiques et électroniques. L'alliage de Heusler complet Cu_2MnN est examiné dans le cadre de la DFT où l'approximation GGA de la méthode *ab initio* implémentée dans le code Wien2K a été utilisée pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation dans la structure $L2_1$ de type Cu_2MnAl .

3.1.1 Méthode de calcul :

Afin de rechercher les principales propriétés de stabilisation, nous devons passer impérativement par les paramètres de conditionnement des méthodes numériques. Pour les méthodes *ab-initio* dans le formalisme DFT+FPLAPW, il existe deux principaux ajustements :

- 1- La taille de la base d'ondes planes par le choix du $Cut_{off} E_c$ (énergie de coupure) qui permet une approximation correcte des fonctions propres.
- 2- la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par un nombre k points suffisamment élevé).

Nos calculs sont réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linearisées à potentiel total implémentée dans le code Wien2k [4]. L'approximation utilisée durant ces calculs est bien la GGA-PBE [5]. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un $Cut_{off} l_{max}=10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Le paramètre $R_{mt} * K_{max}$ qui contrôle la taille des bases est pris égal à 8. 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 $RMT = 2.3$ u.a pour tous les atomes.

3.1.2 Présentation du composé ternaire Cu_2MnN :

Le composé Cu_2MnN est un alliage ternaire appartient à la famille des Heusler (full-Heusler) de formule générale X_2YZ , X et Y sont des métaux de transition et Z un élément de groupe III ou V. L'alliage de Heusler Cu_2MnN se cristallise suivant la structure de type:

- Cu_2MnAl ($L2_1$) : Cette structure est définie par un système cubique à faces centrées (cfc) avec un groupe d'espace correspond à $Fm3m-225$.

- **Position des atomes:**

Cu (atome1): (0.25, 0.25, 0.25).

Cu (atome2): (0.75, 0.75, 0.75).

Mn : (0.5, 0.5, 0.5).

Al : (0, 0, 0).

Le type de structure abordée dans ce travail est illustré dans la figure (3.1). La construction cristallographique de cette structure cubique a été obtenue en utilisant le module complémentaire de la visualisation des structures XCrysDen [6] implémenté dans le code WIEN2k.

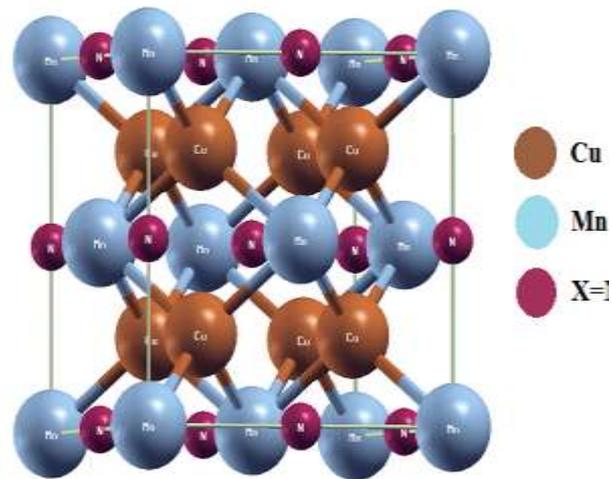


Figure 3.1: Structure cristalline du composé de Heusler ternaire Cu_2MnN , obtenue par la visualisation XCrysDen implémentée dans le code WIEN2k.

3.2 Les propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédent l'obtention par le calcul des propriétés physiques et chimiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Pour cela l'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau a et le module de rigidité B ainsi que sa première dérivée B' , nous avons ajusté nos courbes à l'aide de l'équation d'état de *Murnaghan* [7] donnée par la formule :

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

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 notre alliage de Heusler Cu_2MnN . Nous remarquons que $Z(Cu) > Z(Mn)$ qui indique que la structure cubique du type $L2_1$ est la plus favorable pour ce composé.

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.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue dans les différentes configurations magnétiques ($AFM-FM$ et NM), pour le composé ternaire Cu_2MnN , est illustrée dans la figure (3.2).

Les résultats obtenus montrent que la configuration ferromagnétique pour l'alliage de Heusler Cu_2MnN est la moins énergétique et par conséquent la plus adaptée pour l'étude de la structure électronique.

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 le composé Cu_2MnN est plus dur et rigide.

Dans la mesure de notre connaissance, aucune des données théoriques ou expérimentales sont disponibles pour la comparaison.

Matériau	Etats	a (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Cu_2MnN	FM	5.733	129.87	4.236	-9046.6514
	AFM	5.712	134.75	4.958	-9046.5655
	NM	5.605	167.82	4.773	-9046.5174

Tableau 3.1 Paramètre de maille a (Å), module de rigidité (B), sa première dérivée (B') et l'énergie minimale (E_0) de l'alliage de Heusler Cu_2MnN dans les trois états magnétiques.

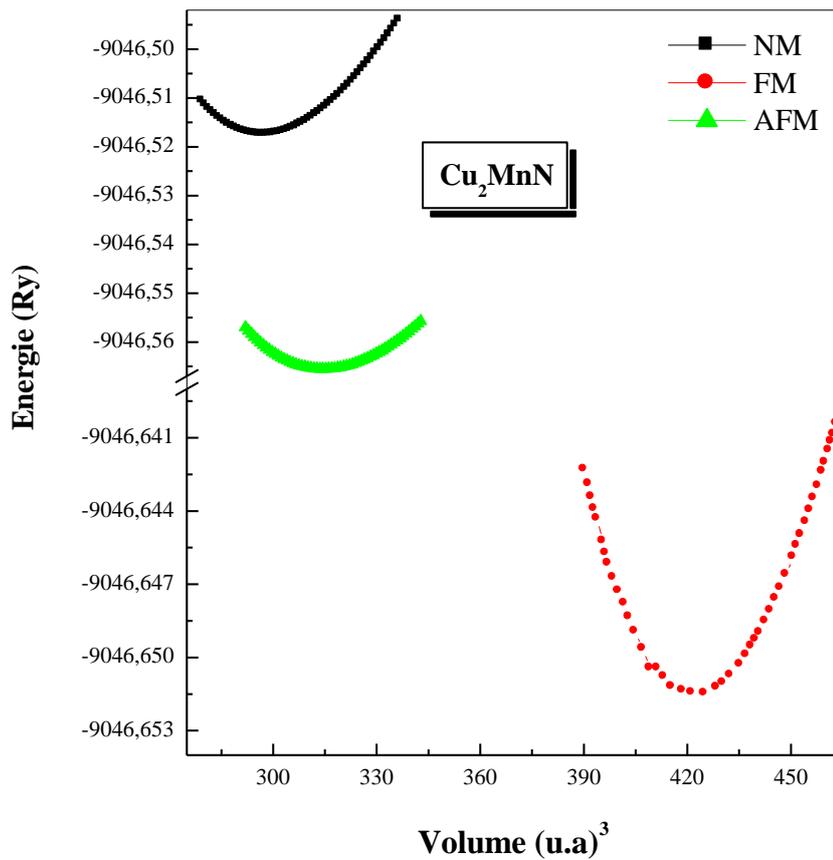


Figure 3.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage de Heusler Cu_2MnN dans les trois différents états FM , AFM et NM .

3.3 Les 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.

Le calcul du moment magnétique total pour l'alliage de Heusler Cu_2MnN , le moment magnétique local (atomique) du Cu , Mn , N et interstitiel est effectué à l'aide de l'approximation GGA-PBE, où les valeurs obtenues 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 :

- Le moment magnétique total du composé Cu_2MnN est de valeur non entière égale à $4.5628 \mu_B$ alors en contradiction avec la règle de Slater-Pauling [8.9], ce qui conduit à un comportement métallique pour ce composé.
- La contribution la plus dominante provient principalement du métal de transition (Mn) avec une contribution légère de l'atome (N). D'où, la plupart des alliages Heusler sont bien connus par ce comportement [10]. En fait, d'après S.E. Kulkova *et al.* [11], dans les alliages Ni_2MnZ et Cu_2MnZ , le moment magnétique ne peut pas être plus important que celui du Mn ; car seul les atomes Mn qui déterminent le comportement magnétique de ces composés.
- Les valeurs positives du moment magnétique des atomes Cu et Mn montrent qu'ils sont alignés parallèlement, ce qui augmente le moment total.
- Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour comparer les résultats obtenus pour les moments magnétiques de ce composé.

Matériaux	$m_X (\mu_B)$	$m_{Mn} (\mu_B)$	$m_Z (\mu_B)$	$m_{int} (\mu_B)$	$m_{tot} (\mu_B)$
<i>Cu₂MnN</i>	0.0505	3.733	0.715	0.013	4.563
<i>Cu₂MnAl</i>	0.05 ^a	<u>3.4^a</u>	-0.07 ^a	-----	3.47 ^a
<i>Co₂MnSn</i>	0.95 ^a	<u>3.19^a</u>	-0.09 ^a	-----	4.99 ^a
<i>Ni₂MnAl</i>	0.35 ^a	<u>3.34^a</u>	-0.03 ^a	-----	4.00 ^a

^aRef. [11].

Tableau 3.2 Moments magnétiques partiels, interstitiels et totaux en (μ_B) pour l'alliage *Cu₂MnN* 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 ce matériau. 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 de l'alliage de Heusler *Cu₂MnN* à l'état ferromagnétique en appliquant l'approximation GGA, dans la structure *L2₁*.

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 la figure (3.3). Le niveau d'énergie à 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi.

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

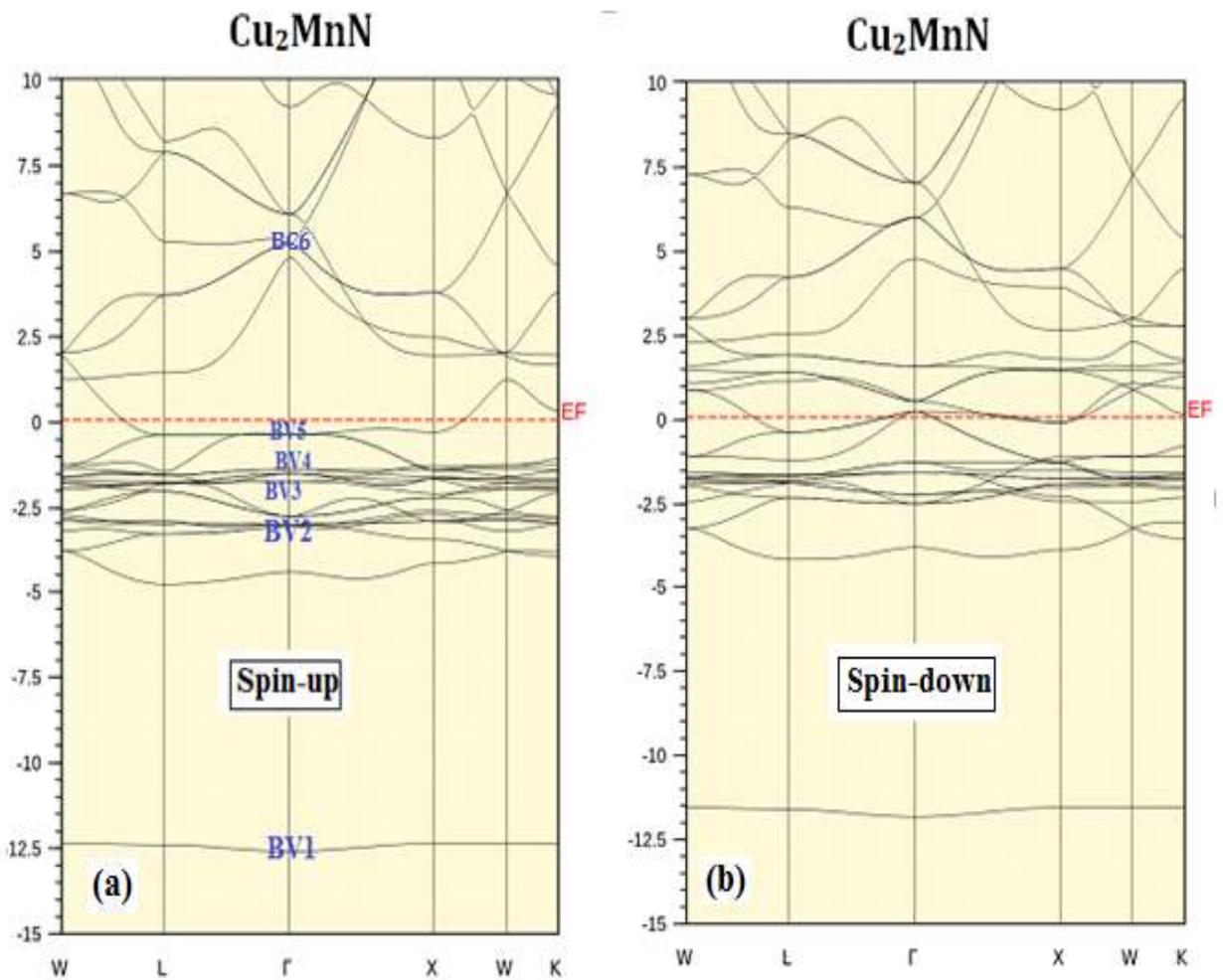


Figure 3.3 : Structure de bande de l'alliage de Heusler Cu_2MnN dans la structure $L2_1$ en utilisant l'approximation GGA à l'état ferromagnétique avec spin polarisé.

3.4.2 Densité d'états électroniques

Les densités d'états (DOS –Density of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies sera en général fixée au niveau de Fermi. Ces courbes sont très riches en information et permettent de visualiser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome à la DOS totale [12]. L'intérêt de cette étude est de comprendre la variation de la population électronique près du niveau de Fermi (E_F).

Nous avons tracé la densité d'états totale et partielle de l'alliage de Heusler Cu_2MnN dans la structure $L2_1$ à l'état ferromagnétique.

D'après la figure (3.4), il est clair 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 montre clairement l'existence de deux régions essentielles dans l'état de spin majoritaires et de spin minoritaires. Au-dessous du niveau de Fermi, la première région inférieure à -9 eV , cette région est dominée principalement par la contribution des états s de l'atome N . La seconde région est localisée à environ de -7 eV et 3 eV , elle est composée des états $3d$ des atomes Cu et Mn .

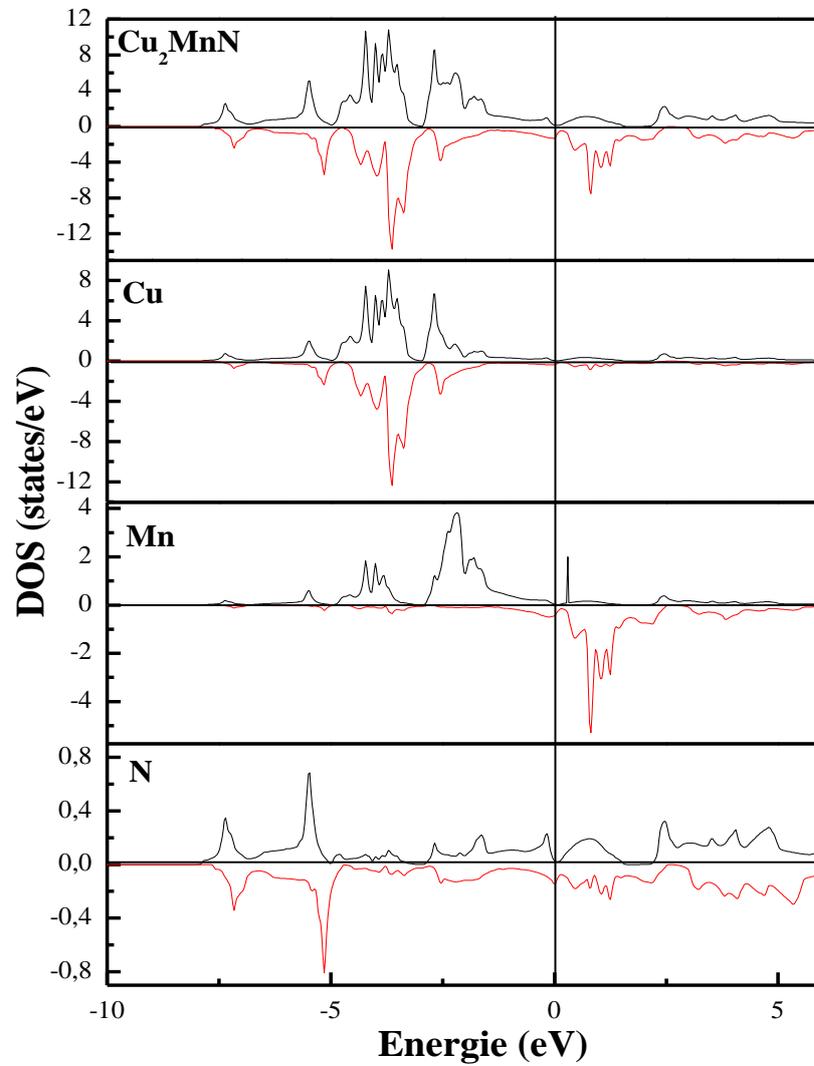


Figure 3.4: La densité d'états totale et partielle de l'alliage de Heusler Cu_2MnN à l'état ferromagnétique (FM) en utilisant l'approximation GGA-PBE avec polarisation de spin.

3.4.3 Densité de charge électronique

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan où selon une direction ; nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature de la liaison dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison.

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge « e » dans une certaine région de l'espace :

$$\rho(r) = e|\Psi(r)|^2 \quad (3.4)$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électroniques k occupés de toutes les n bandes du cristal :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 \quad (3.5)$$

Nous avons calculé la distribution de la densité de charge partielle au point de haute symétrie Γ de l'alliage de Heusler Cu_2MnN ; dans le plan (1-10), en utilisant l'approche GGA-PBE. La figure (3.5 [a-f]) montre la distribution des états pour certains niveaux d'énergie.

D'après les figures de la densité de charge partielle illustrées pour chaque bande d'énergie ainsi que le pourcentage de charge indiqué dans le tableau 3.3, nous pouvons distinguer que :

- La densité de charge de la bande (**BV1**) est de type s sphérique centrée autour de l'atome *N*.
- Tandis que la densité de charge de la deuxième (**BV2**) et la troisième (**BV3**) bande dérive principalement de l'orbitale *d* de l'atome *Mn* et *Cu*.
- La bande qui suit (**BV4**) dérive de l'état *d* autour de l'atome *Mn* et *Cu*.
- La densité de charge de la dernière bande de valence (**BV5**) (proche de E_F) est constituée des états *p* de l'atome *N* avec une contribution significative de l'état *d* de *Cu*.
- La première bande de conduction (**BC6**) dérive principalement de l'orbitale *d* l'atome *Mn* avec une petite contribution du même état de *N*, ainsi les états de type *p* de l'atome *Cu*.

Une autre constatation à faire est que les distributions de charges pour chaque bande d'énergie sont concentrées surtout autour du cation (*Cu* et *Mn*) que l'anion (*N*), ceci explique qu'un transfert de charges très important d'un atome vers l'autre ; soit de l'atome *Cu* et *Mn* vers l'atome *N*. Puisque ce dernier est plus électronégatif ($N=3.04$) que les deux autres atomes ($Cu=1.9$; $Mn=1.55$), donc il attire plus de charges, et par conséquent, le caractère ionique qui est prédominant dans les liaisons chimiques, ceci est une caractéristique essentielle de la famille Full Heusler.

<i>Energie (eV)</i>	<i>atoms</i>	<i>s%</i>	<i>p%</i>	<i>d%</i>
-14.35 <i>(BV1)</i>	<i>Cu</i>	3.97359		
	<i>Mn</i>	2.32057		
	<i>N</i>	75.093		
-3.523 <i>(BV2)</i>	<i>Cu</i>		1.96	41.72
	<i>Mn</i>			55.61
	<i>N</i>			00.094
-2.044 <i>(BV3)</i>	<i>Cu</i>		1.14	34.07
	<i>Mn</i>			23.32
	<i>N</i>			00.45
-1.65 <i>(BV4)</i>	<i>Cu</i>			15.09
	<i>Mn</i>			66.50
	<i>N</i>			00.05
-0.635 <i>(BV5)</i>	<i>Cu</i>		0.785	17.51
	<i>Mn</i>		0.15	
	<i>N</i>		54.34	
6.344 <i>(BC6)</i>	<i>Cu</i>		15.59	0.12
	<i>Mn</i>			21.66
	<i>N</i>			4.120

Tableau 3.3 Pourcentage de la distribution des états pour certains niveaux d'énergies au point de haute symétrie Γ de l'alliage de Heusler Cu_2MnN ; dans le plan (1-10) en utilisant l'approximation *GGA*.

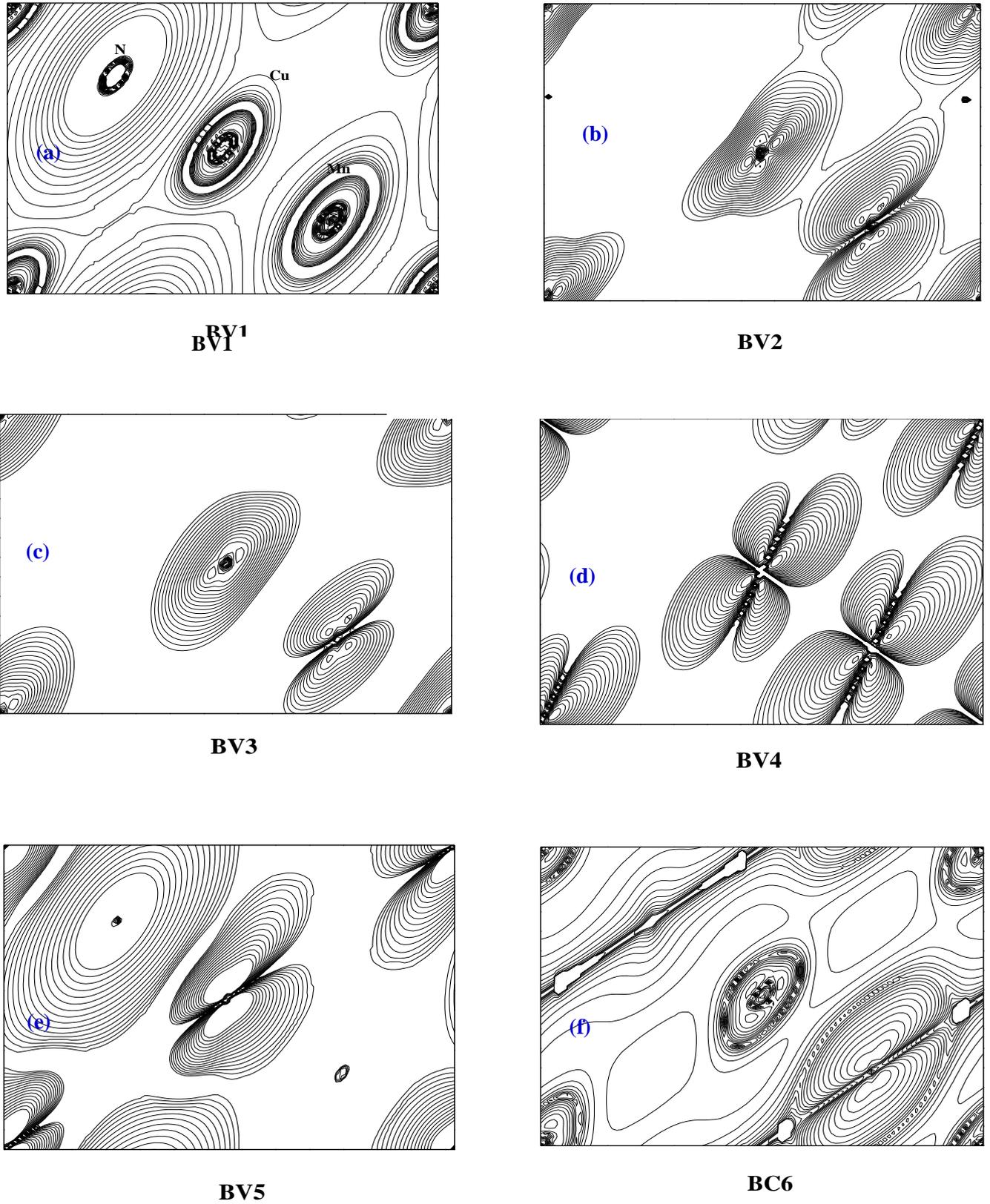


Figure 3.5 : Densité d'états partielle du l'alliage de Heusler Cu_2MnN dans la structure $L2_1$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N.A. Viglin, V.V. Ustinov, and V.V. Osipov, JETP Lett. 86, 193-196 (2007)
- [2] T. Klimczuk, C.H. Wang, K. Gofryk, F. Ronning, J. Winterlik, G.H. Fecher, J.-C. Griveau, E. Colineau, C. Felser, J.D. Thompson, D.J. Safarik, and R.J. Cava, Phys. Rev. B 85, 174505(2012).
- [3] Samy H. Aly, Reham M. Shabara, J. Mag. Mater.360 ,143–147(2014)
- [4] P. Blaha, K. schwarz and J. Louitz, wien 97 technical university 1997.
- [5] 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).
- [6] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling*, **1999**, *17*, 176--179. Code available from <http://www.xcrysden.org/>
- [7] F.D Murnaghan Proc,Natl. Acad Sci. USA 30,5390(1944).
- [8] Slater, J., *JC Slater, Phys. Rev. 49, 537 (1936)*. Phys. Rev., 1936. **49**: p. 537.
- [9] L. Pauling, , *Phys. Rev. 54, 899 (1938)*. Phys. Rev., 1938. **54**: p. 899.
- [10] H. C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser., *J Phys D Appl Phys.*, **40**, 6 (2006) 1507-1523.
- [11] S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, T. Kakeshita, S.S. Kulkov, E. Gennadiy, *Materials Transactions.*, **47**, No. 3 (2006) 599 - 606.
- [12] C.D. Gelatt Jr., A.R. Williams , V.L. Moruzzi , Phys. Rev. B 27 (1983) 2005.

CONCLUSION



GÉNÉRALE

La compréhension des alliages de Heusler est un domaine de recherche très vaste et a fait l'objet de nombreuses investigations aux cours de ces dernières années. Ce travail a été consacré à l'étude théorique de l'alliage de Heusler Cu_2MnN . 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 réalisé une série des calculs de premier principe afin de prédire les propriétés physiques structurales (paramètre de maille, module de compressibilité et sa dérivé), propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états et densité de charges), propriétés magnétiques (moment magnétique) du composé Cu_2MnN dans la structure Heusler cubique régulier $L2_1$.

L'étendue des propriétés magnétiques de ce matériau induit de nombreuses applications dans le domaine de la spintronique et du stockage de l'information.

Nous citons les principaux résultats obtenus:

- La variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les trois différentes configurations magnétiques (*AFM*, *FM* et *NM*); montre que la phase fondamentale de notre composé ternaire est bien la configuration ferromagnétique.
- La structure de bande de l'alliage de Heusler Cu_2MnN 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 notre alliage d'Heusler provient principalement du métal de transition *Mn* avec une contribution légère de l'atome *N*.
- 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.
- L'étude de la densité de charge indique le caractère ionique de la liaison chimique, ceci est une caractéristique essentielle de la famille Full Heusler.

Actuellement, il n'existe pas de résultat expérimental sur les propriétés physiques de notre matériau. Nous espérons que ce travail préliminaire pourrait servir de référence à des études expérimentales ultérieures afin de promouvoir davantage les applications spintroniques de ce matériau étudié.

PERSPECTIVES

Les travaux de recherche menés durant ce manuscrit méritent d'être poursuivis par des approfondissements complémentaires cités par la suite :

- L'étude des phonons comme étape supplémentaire pour confirmer la stabilité de notre alliage de Heusler Cu_2MnN .
- L'étude d'autres propriétés physique telles que les propriétés élastiques et optiques.
- Prédire l'effet de la température sur les propriétés optiques, électroniques et surtout magnétiques pour estimer la température de Curie

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales, électronique et magnétique de l'alliage de Heusler Cu_2MnN . 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 alloy Cu_2MnN . 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_2MnN ان 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.