



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

## UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique Théorique

Par :

**Melle BELKHOUANE Nacéra**

Sur le thème

---

### **Etude Théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques d'alliage semi-Heusler**

---

Soutenue publiquement le 01/07/2018 devant le jury composé de :

Mr BENTALHA Zine El Abidine	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Mr BRAHMI Badr-Eddine Nabil	MCB à l'Université de Tlemcen	Encadreur
Mme Dergal Samiha	MCA à l'Université de Tlemcen	Co-Encadreur
Mr Rerbal Mohammed Benali	MCB à l'Université de Tlemcen	Examineur

# *Table des matières*

<b>Introduction générale</b>	<b>2</b>
<b>Références</b>	<b>2</b>
<b>I. Généralités sur Les Heusler et les semi Heusler</b>	<b>6</b>
I.1. Principes de base de la spintronique	7
I.1.1. Asymétrie de spin des porteurs du courant	7
I.1.2. Approximation de Mott	7
I.1.3. La diffusion dépendant du spin	7
I.1.4. L'accumulation de spin	8
I.2. Les effets de la spintronique	8
I.2.1. La magnétorésistance	8
I.2.2. La magnétorésistance géante GMR	9
I.2.3. La magnétorésistance tunnel TMR	9
I.3. Domaine d'application de la spintronique	10
I.4. Matériaux utilisés dans la spintronique	10
I.4.1. Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)	10
I.4.2. Oxydes pour la spintronique	10
I.4.3. Matériaux multi-ferroïques	11
I.4.4. La spintronique organique	11
I.5. Les alliages de Heusler	11
I.5.1. Types d'Heusler	13
<u>I.5.1.1. Full Heusler <math>X_2YZ</math></u>	13
<u>I.5.1.2. Semi Heusler <math>XYZ</math></u>	13
I.6. Généralités sur les terres rares	15
I.6.1. Propriétés	17

<u>I.6.1.1. Propriétés physiques</u>	17
<u>I.6.1.2. Propriétés chimiques</u>	17
I.6.2. Production de terres rares	18
I.6.3. Les applications des terres rares	18
I.6.4. l'impact de l'exploitation des terres rares sur l'environnement	19
I.7. Conclusion	20
Références	21
<b>II. La théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	<b>23</b>
II.1. Equation de <i>Schrödinger</i>	24
II.2. Principe de base de la <i>DFT</i>	25
II.3. Approximation de <i>Born-Oppenheimer</i>	26
II.4. Approximation de Hartree-Fock	26
II.5. Théorèmes de <i>Hohenberg et Kohn</i>	27
II.6. Approche de <i>Kohn et Sham</i>	27
II.7. Fonction d'échange-corrélation	29
II.7.1. Approximation de la Densité locale ( <i>LDA</i> )	29
II.7.2. Approximation du Gradient généralisé ( <i>GGA</i> )	30
II.8. Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées ( <i>FP-LAPW</i> )	30
II.8.1. <i>Méthodes des ondes planes augmentées (APW)</i>	30
II.8.2. <i>Principe de la méthode APW</i>	31
II.8.3. La méthode LAPW+LO	33
II.8.4. concept de la méthode FP-LAPW	33
II.9. Code de calculs Wien2k	33
II.10. Conclusion	34
Références	35
	37

### **III. Les propriétés structurales électroniques et magnétiques d'alliage semi-Heusler**

III.1. Propriétés structurales	38
III.2. Propriétés magnétiques	40
III.2.1. Moments magnétiques	41
III.3. Propriétés Electronique	42
III.4. Interprétation des résultats	44
Références	46
<b>Conclusion Générale</b>	<b>43</b>

GIRDAC

## ***Table des Figures***

<b>Figure I.1:</b> <i>Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [16]</i>	<b>14</b>
<b>Figure I.2 :</b> <i>cristallisation des Heusler et semi-Heusler</i>	<b>15</b>
<b>Figure I.3 :</b> <i>positions des terres rares dans le tableau périodique</i>	<b>16</b>
<b>Figure II.1:</b> <i>Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».</i>	<b>31</b>
<b>Figure III.1. :</b> <i>Structure cristallographique de semi-Heusler (CoDyIn)</i>	<b>39</b>
<b>Figure III.2:</b> <i>Energies totales calculées pour les alliages CoDyZ (Z = B, Al, Ga, In) en fonction de volume de la maille élémentaire</i>	<b>40</b>
<b>Figure III.3:</b> <i>Les moments magnétiques calculés pour les alliages CoDyZ (Z =B, Al, Ga, In). La ligne droite représente la courbe Slater-Pauling.</i>	<b>41</b>
<b>Figure III.4:</b> <i>Les densités d'état total et partielles calculé par les approximations LDA de différent composé semi-Heusler CoDyZ (Z=B, Al, Ga, In)</i>	<b>42</b>

GIRDAÇ

## ***Liste des Tableaux***

<b>Le tableau (I.1) :</b> <i>Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler</i>	<b>15</b>
<b>Tableau (I.2) :</b> <i>Principales utilisations des différents terres rares [17]</i>	<b>20</b>
<b>Tableau (III.1) :</b> <i>le paramètre de maille <math>a_0</math>, le module de compression <math>B</math> et la dérivée de la compression</i>	<b>39</b>
<b>Tableau III.2 :</b> <i>les valeurs calculées du moment magnétique interstitiel, les moments magnétiques partiels et moment magnétique total pour les alliages <math>CoDyZ</math> (<math>Z = B, Al, Ga, In</math>).</i>	<b>41</b>

GIRDAC

# **I**ntroduction Générale

GIRDAC

# Introduction Générale

Electronique de spin ou la Spintronique est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, elle est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'*Albert Fert* en France et de *Peter Grunberg* en Allemagne, et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 a été attribué. Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est-à-dire du transport de charge, Elle exploite la propriété quantique de spin des électrons, est la manipulation de l'orientation de la aimantation dans des dispositif par une excitation externe tel qu'un champ magnétique cette influence, d'abord suggéré par *Motte* en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60.

L'électronique de spin ou la spintronique est une discipline fixe pour but la réalisation de dispositifs dans lesquels sont utilisées à la fois les propriétés de charge et de spin des porteurs. L'impact de cette nouvelle branche de l'électronique est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont constituées de vanes de spin, l'un des premiers dispositifs appliqués issu de la spintronique. De plus, l'attribution en 2007 du prix Nobel de physique à *Albert Fert* et *Peter Grunberg* pour la découverte de l'effet GMR, effet sur lequel sont basées les vanes de spin-montre également l'intérêt croissant porté par la communauté scientifique à l'électronique de spin.

L'histoire de l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque *Fritz Heusler* a découvert qu'un alliage de composition  $Cu_2MnAl$  se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétique. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages Heusler. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour ses matériaux.

La grande classe de composés magnétiques  $X_2YZ$  montre toutes sortes de comportement magnétique tels que magnéto-optique magnétocalorique et les caractéristiques magnéto-structurelle.

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin, ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Les composés Heusler demi métallique à base de  $Co_2$  ont un grand intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [1].

Les composés de Heusler sont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique est plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé Heusler ternaire a une formule générale  $X_2YZ$ , dans laquelle  $X$  et  $Y$  sont des métaux de transition et  $Z$  est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas,  $Y$  est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité [1].

En 1794 *Gadolin* découvra une nouvelle terre (élément sous forme d'oxyde) dans un minerai provenant de la carrière d'*Ytterby* près de *Stockholm*. Cette terre fut nommée *yttria*. Ce fut le point de départ de la découverte des terres rares. Les termes « les terres rares » viennent de la rareté historique des minéraux à partir desquels on les isolés au 19<sup>ème</sup> siècle.

Les « *Terres Rares* » sont au nombre de 17. Selon la définition de l'union internationale de chimie, cela comporte le *Scandium*, l'*Yttrium* et le *Lanthane* et quatorze *lanthanides*.

Dans ce mémoire nous allons étudier les propriétés structurales électroniques, optiques et magnétiques des alliages semi-Heusler des composés  $CoDyZ$  ( $Z=B, Ga, Al, In$ ) par la méthode d'approximation de la densité locale (LDA) implantée dans le code Wien2K qui est basé sur la méthode de la fonctionnelle de la densité. Après une introduction générale, notre travail est exposé en trois chapitres.

- ✓ Dans le premier chapitre on parle de la spintronique et les alliages semi-Heusler et les matériaux utilisés dans ces alliages, qu'elle que phénomène liés à la technologie.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la description de la théorie de la densité fonctionnelle DFT.
- ✓ On regroupe les différents résultats obtenus dans le troisième chapitre.

Enfin une terminaison de cette étude par une conclusion générale.

## **Références**

- [1] H. Zenasni. Étude théorique des propriétés magnétiques, électronique et structurales des alliages de Heusler. Université de Tlemcen. 6.2013.
- [1] K. Benabadi, Mémoire de Magister, (A B B) Tlemcen, (2009).

GIRDAC

# **C**hapitre I

## **Généralités sur Les Heusler et les semi Heusler**

GIRDAC

# Chapitre I

## Généralités sur les Heusler et les semi Heusler

Electronique de spin ou la Spintronique est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, Elle est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'*Albert Fert* en France et de *Peter Grunberg* en Allemagne, et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 à été attribué. Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est-à-dire du transport de charge. Elle exploite la propriété quantique de spin des électrons, est la manipulation de l'orientation de la aimantation dans des dispositif par une excitation externe tel qu'un champ magnétique cette influence, d'abord suggéré par *Motte* en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60.

En effet l'électronique classique est basée sur le contrôle des porteurs, mais dans la spintronique on utilise une caractérisation quantique des électrons (spin) quantifiés selon deux valeurs opposées spin up (+1/2) et spin down (-1/2), ainsi la combinaison de la charge électrique et du spin de l'électron donne un nouveau degré de liberté.

## **I.1. Principes de base de la spintronique**

Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence de spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. En général elle se divise en quatre principes de base :

### **I.1.1. Asymétrie de spin des porteurs du courant**

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Donc un matériau magnétique par contre le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. Dans les métaux magnétiques usuels (Fer, Cobalt, Nickel et leurs alliages), les électrons responsable du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électronique [1].

### **I.1.2. Approximation de Mott**

Le mouvement des électrons dans un métal est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) c'est l'origine de résistance électrique.

En première approximation lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes le spin des électrons en première approximation est conservé

On peut donc considérer que les deux espaces électroniques (électrons de spin up et spin down) conduisent le courant en parallèle [1].

### **I.1.3. La diffusion dépendant du spin**

Tout phénomène de diffusion nécessitant un état final dans lequel la particule peut être diffusée, on comprend tout de suite que dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons est différent pour les électrons de spin up et de spin down. La probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (up) ou antiparallèle (down) par rapport à l'aimantation macroscopique locale [1].

### I.1.4. L'accumulation de spin

Lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puis que le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique.

Le système doit passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin. Ce qui induit l'approximation d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement, la faible probabilité des diffusions avec renversement du spin conduit à une longueur de transition appelée longueur de diffusion de spin [1].

## I.2. Les effets de la spintronique

Les deux effets principaux de la spintronique sont la magnétorésistance géante (*GMR*) et la magnétorésistance tunnel (*TMR*). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecteurs des disques durs actuels sont à base de *TMR*.

### I.2.1. La magnétorésistance

La résistance électrique est liée à la « loi d'Ohm » où  $U = R.I$  : qui relie la tension  $U$  (exprime en volts) appliquée aux bornes d'un conducteur, à l'intensité  $I$  (en ampère) du courant qui le parcourt. Moins le conducteur résiste et plus cette intensité n'est pas élevée. Rappelons que l'intensité exprime le nombre de charges électriques qui franchissent toutes les secondes une section du conducteur : environ  $61018$  électrons par seconde franchissent une section d'un fil électrique parcouru par un courant d'un ampère. La résistance électrique  $R$ , coefficient de proportionnalité entre  $U$  et  $I$ , est finalement une notion intuitive que l'on pourrait résumer ainsi : « plus la résistance est élevée, et moins il y a de courant qui passe ». Dans la mesure où un champ magnétique convenablement orienté peut courber la trajectoire des électrons, on peut concevoir qu'un tel champ puisse modifier la résistance électrique qu'offre un conducteur au passage du courant : on parle de magnétorésistance.

En effet, ce phénomène a été découvert en 1857 par *William Thomson (1824-1907)*, plus connu sous le nom de *Lord Kelvin*. Sachant que la résistance électrique d'un matériau peut changer de quelques pourcents en fonction du champ magnétique auquel il est soumis, il est facile d'imaginer un dispositif permettant de déterminer la valeur d'un champ magnétique à travers la mesure d'une résistance électrique. Effectivement de tels instruments de mesure, détecteurs, et capteurs ont vu le jour après la découverte de *Kelvin*. A la fin des années 1980, soit après 130 ans de recherches théoriques et appliquées relatives à la magnétorésistance, il

était communément admis qu'aucun progrès supplémentaire ne permettrait dans un avenir proche d'améliorer les performances des capteurs à magnétorésistance [2].

### **I.2.2. La magnétorésistance géante (GMR :Giant Magneto-Resistance)**

C'est la première manifestation d'un effet de la spintronique découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'A.Fert.

Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Les amplitudes observées sont d'une valeur de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans des métaux simples. Des structures artificielles plus complexes, appelées vannes de spin, ont ensuite été développées à IBM-Almaden pour augmenter la sensibilité de l'élément magnéto résistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. Dans la géométrie usuelle où le courant électrique circule parallèlement au plan des couches, la magnétorésistance géante est directement liée au phénomène de diffusion dépendant du spin.

Cependant, dans le cas particulier où le courant circule perpendiculairement au plan des couches, l'effet d'accumulation de spin devient également important. La magnétorésistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs [3].

### **I.2.3. La magnétorésistance tunnel TMR**

Les effets magnétorésistance et la magnétorésistance géant sont similaire, appelé magnétorésistance tunnel. Elle été observé dans des jonctions tunnel (métal/isolant/métal).

Avec deux électrodes magnétiques. Dès comportement similaire est observé et la fort variation de magnétorésistance a température ambiante, trois fois supérieur a la magnétorésistance géant, proche a 50% associée l'impédance élevée (de 0.1 a 100 kW), aussi proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels.

Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.

### I.3. Domaine d'application de la spintronique

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin .en prenant les applications principal :

- ✓ Les disques durs actuels : c'est le premier fait d'arme de la spintronique.
- ✓ Des capteurs très sensibles : c'est un domaine d'application évident.
- ✓ MRAM : (Magnetic Random Access Memory) C'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, comme du volume colossal du marché que représentent les mémoires.
- ✓ Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne.

### I.4. Matériaux utilisés dans la spintronique

Les recherches sur ces nouveaux matériaux pour la spintronique, Elles sont des matériaux présentant de très fortes polarisations en spin, des propriétés magnétiques pouvant être modulées par un champ électrique.

#### I.4.1. Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (*DMS*) (Diluted Magnetic Semiconductor)

Ce sont des matériaux alliant à la fois les propriétés magnétiques et semi-conductrices. ces matériaux viennent de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semi-conductrices. Le nom dilué provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice.

On peut classer les *DMS* en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôte en plusieurs types : Les *III-V*, les *IV*, les *IV-IV* et les *II-VI*

#### I.4.2. Oxydes pour la spintronique

Les avancées dans la maîtrise de la croissance des couches minces d'oxydes ont rendu possible l'obtention de films minces de très grande qualité cristalline et leur insertion dans des hétérostructures pour l'électronique de *spin*.

Ceci est dû à la grande diversité des propriétés physiques qu'ils présentent (ferroélectricité, magnétisme, caractère multi ferroïque, comportement isolant semi-conducteur métallique,

supraconductivité...) et à la possibilité de les moduler aisément par des facteurs extérieurs. C'est donc tout naturellement que ces matériaux ont trouvé leur place dans des hétérostructures pour l'électronique de *spin*, pour y apporter des fonctionnalités optimisées ou nouvelle. La recherche d'oxydes magnétiques semi-conducteurs dilués rejoint en l'élargissant le domaine des semi-conducteurs à large bande interdite.

#### I.4.3. Matériaux multi-ferroïques

Ces composés présentent au moins deux des trois types d'ordres ferroïques–ferroélastique, ferro-électrique, ferromagnétique. Cette définition est généralement étendue pour inclure également les matériaux anti-ferroïques. La multifonctionnalité de ces matériaux. Par exemple, l'exploitation du caractère multifonctionnel d'un des seuls multi-ferroïques ferro-électriques et ferromagnétiques,  $La_{0,1}Bi_{0,9}MnO_3$ , a permis de réaliser des jonctions tunnel. Dans certains matériaux, de nouvelles fonctionnalités proviennent des couplages pouvant exister entre ces différents ordres. Le couplage magnéto-électrique entre les ordres ferro-électrique et magnétique est particulièrement intéressant pour la spintronique, car il rend théoriquement possible la manipulation d'une aimantation par un champ électrique.

#### I.4.4. La spintronique organique

Les semi-conducteurs organiques sont constitués de molécules assemblées à partir d'éléments atomiques très légers. Le faible couplage spin-orbite qui en résulte ouvrirait ainsi la possibilité d'un transport diffusif d'électrons au sein d'un tel matériau sur des distances de plusieurs microns, sans perdre l'information sur la polarisation en spin de ces porteurs. Le mariage entre spintronique et semi-conducteurs organiques pourrait ainsi accomplir l'objectif d'une électronique où le spin est pris en compte dans la conception entière du circuit. De plus, un assemblage réussi permettrait d'envisager des dispositifs spintroniques sur supports flexibles [13].

#### I.5. alliages de Heusler [16]

L'histoire de l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque *Fritz Heusler* a découvert qu'un alliage de composition  $Cu_2MnAl$  se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétique. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux semi-conductrices ou métalliques ternaires avec un mélange 1: 1: 1 (également

connu sous le nom "*Half-Heusler*") ou d'un mélange 2: 1: 1 stœchiométrie connu sous le nom du "*Full-Heusler*"

Les propriétés de nombreux composés Heusler peut prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence. Par exemple, les alliages de Heusler non magnétique composés a environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composées et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leur composition chimique. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques sont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de *TiNiSn*. Sur la base des calculs de leurs structures de bandes une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté.

La grande classe de composés magnétiques  $X_2YZ$  montre toutes sortes de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnels, tels que magnéto-optique magnétocalorique et les caractéristiques magnéto-structurelle.

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin, ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure. Les composés Heusler demi métallique à base de  $Co_2$  ont un grand intérêt en raison de leurs températures Curie élevés et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel.

Les composés de Heusler sont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique est plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé Heusler ternaire a une formule générale  $X_2YZ$ , dans laquelle  $X$  et  $Y$  sont des métaux de transition et  $Z$  est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas,  $Y$  est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité

### I.5.1. Types d'Heusler

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui se divisent en deux grandes familles

#### I.5.1.1. Full Heusler $X_2YZ$

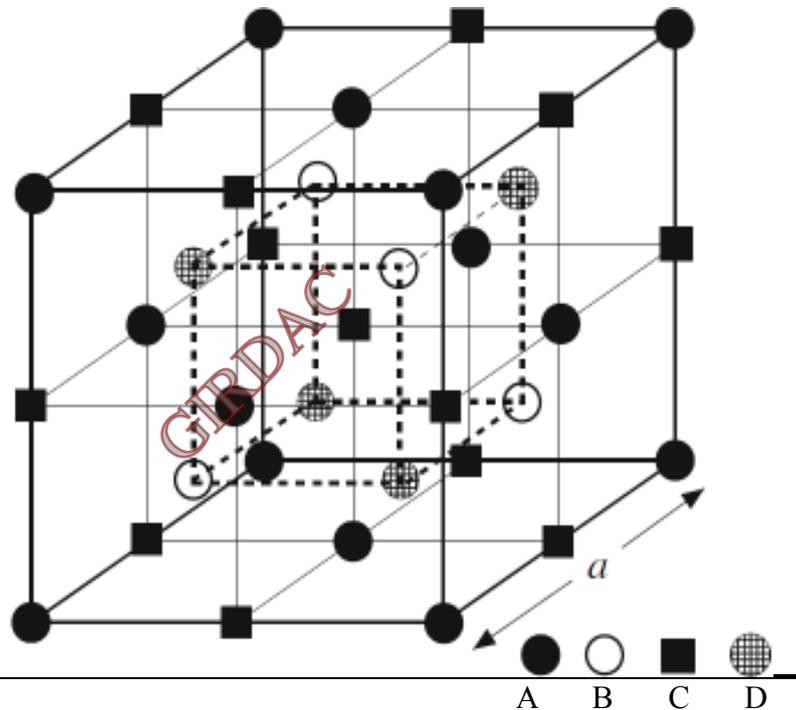
Full-Heusler de type  $X_2YZ$  qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique  $Fm-3m$  (groupe d'espace  $N^\circ 225$ ) avec  $Cu_2MnAl$  ( $L2_1$ ) comme prototype. Les atomes  $X$  occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes  $Y$  et les atomes  $Z$  sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénètres, deux sont occupés par l'atome  $X$ . Une structure de type rock Salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes  $Y$  et  $Z$ ). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome  $X$ . Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure  $CsCl$  [15].

#### I.5.1.2. Semi Heusler $XYZ$

En général, les alliages semi-Heusler  $XYZ$  peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes  $X$  et  $Y$  ont un caractère cationique distinct, tandis que  $Z$  peut être considéré comme l'équivalent anionique. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple,  $LiAlSi$ ,  $ZrNiSn$ ,  $LuAuSn$ . Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats [16].

*a) Structure cristalline*

Les composés de la première famille ont la formule générale  $XYZ$  et cristallisent selon une structure cubique non Centro symétrique (groupe spatial no. 216,  $F43m C1B$ ), qui est un système ternaire de structure  $CaF_2$  et peut être déduit de la structure tétraédriques de type  $ZnS$  en remplissant les sites du réseau octaédriques Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique a faces centrées ( $cf_c$ ), dont chacun est occupée par les atomes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$ . Les positions occupées sont  $4a$  (0, 0, 0),  $4b$  (1/2, 1/2, 1/2), et  $4c$  (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure [15].



	A	B	C	D
Semi-Heusles ( $C1_b$ ) : $XYZ$	X	Y		Z
Full-Heuslers ( $L2_1$ ) : $X_2YZ$	X	Y	X	Z
Heuslers Quaternaire : $(XX')YZ$	X	Y	X'	Z
Heuslers inverses ( $XA$ ) : $X_2YZ$	X	X	Y	Z

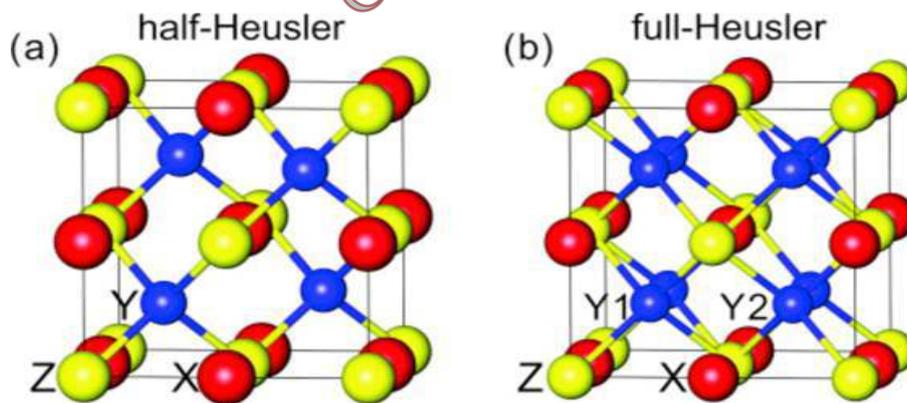
**Figure I.1** : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [16]

*b) Composé semi-Heusler*

Les composés de semi-Heusler présentent un ferromagnétique semi-métallique HMF. Ils sont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de fermi alors que l'autre direction est fortement métallique ceci résulte en un spin polarisation des électrons de conduction.

**Tableau I.1 :** Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler

Occupation des Sites	Formule générale	SB	Groupe d'espace
4a,4b,4c	XYZ	C1 <sub>b</sub>	F-43m(N°.216)
4a=4b,4c	XZ <sub>2</sub>	C1	Fm-3m(N°.225)
4a,4b,4c=4d	X <sub>2</sub> YZ	L2 <sub>1</sub>	Fm-3m(N°.225)
4a=4b,4c=4d	XZ	B2	Pm-3m(N°.221)
4a=4c,4b=4d	YZ	B32a	Fd-3m(N°.227)
4a=4b=4c=4d	X	A2	Im-3m(N°.229)



**Figure I.2 :** cristallisation des Heusler et semi-Heusler

## I.6. Généralité sur les terres rares

Les « Terres Rares » sont au nombre de 17. Selon la définition de l'union internationale de chimie, cela comporte le Scandium, l'Yttrium et le Lanthane et quatorze lanthanides. Les « Terres Rares » sont les éléments de la classification de Mendeleïev au début du 20ème siècle, on ne savait pas combien il y avait de « Terres Rares ». La théorie quantique a permis de résoudre ce problème : le nombre d'éléments d'une série est égal à  $2(2l+1)$ ,  $l$  étant le



### I.6.1. Propriétés

Les terres rares ont une configuration électronique de la forme  $4f^n 5d^l 6s^2$  avec  $1 \leq n \leq 13$  en règle générale, elles perdent trois électrons pour donner des ions triplement ionisés. Les électrons les plus externes, étant donné la faible excitation spatiale des orbitales  $4f$ , donc les terres avoir des propriétés très proches en terme de liaison chimique et de réactivité, ce qui explique pourquoi il est si difficile de les séparer, la majorité des lanthanides est stable.

#### I.6.1.1. Propriétés physiques

Les éléments des Terres Rares ont surtout des propriétés spectrales remarquables, tant en absorption (coloration) qu'en émission (luminescence), en grande partie liées aux électrons de la sous-couche interne  $4f$ . Ce sont ces propriétés qui sont utilisées dans les applications de luminophores (écrans d'affichage, ampoules fluorescentes) et de lasers. Le degré de mobilité des électrons dans les niveaux d'énergies des atomes est à la base de cette propriété. Ainsi, lorsqu'un lanthanide entouré de ligands (oxyde ou molécule) est excité par des rayons puissants (ultra-violet par exemple), il peut y avoir transfert de l'excitation du ligand vers un état excité de l'ion lanthanide qui se désexcite en émettant de la lumière, avec des pics d'émission de longueurs d'onde dans le domaine du visible, très fins et spécifiques en fonction de l'élément. Les plus utilisés sont les ions de *l'yttrium*, de *l'europlum* (rouge et bleu), du *terbium* et du *thulium* (vert), ainsi que du *cérium* (jaune). Plusieurs éléments des Terres Rares ont des propriétés magnétiques remarquables, à l'origine d'une de leurs applications majeures, les aimants permanents de haute performance.

#### I.6.1.2. Propriétés chimiques

Les éléments des terres rares n'ont pas de rôles biologiques connus et n'ont pas de toxicité aux doses d'exposition usuelles.

La température de fusion des terres rares s'échelonne de  $799^\circ\text{C}$  (*cérium*) à  $1663^\circ\text{C}$  (*lutétium*).

Les  $Ln$  sont, avec les *actinides*, les éléments constitutifs du bloc  $f$  du tableau périodique. Par conséquent, leurs électrons de cœur ont la configuration électronique du xénon ( $Xe$ ) et leurs électrons de valence occupent en priorité les orbitales  $6s$  et  $4f$ , le seul électron de la couche  $5d$  étant transféré à la couche  $4f$ , électroniquement plus stable. Ainsi, l'état d'oxydation  $3+$  domine dans ce groupe particulier d'éléments à deux exceptions près,  $Eu^{2+}$  et  $Ce^{4+}$ . Le rayon ionique est, d'ailleurs, une des caractéristiques qui permet de différencier les ions entre eux. À mesure que  $Z$  augmente dans la période correspondant aux  $Ln$ , le rayon atomique diminue selon la relation

$$r = \frac{n^{*2}}{Z_{eff}^*} a_0 \quad (I.1)$$

Avec  $r$  le rayon atomique,  $n^*$  le nombre quantique principal,  $Z_{eff}^*$  la charge effective d'un électron de la couche de valence et  $a_0$  le rayon de Bohr. Dans le cas précis des  $Ln$ , l'ajout successif d'électrons au fil de la période  $n = 6$  vise à remplir exclusivement l'orbitale  $4f$ , l'impact sur la constante d'écran  $\sigma$  (constante associée à l'effet d'écran des électrons sur le noyau) ainsi que sur la charge effective  $Z_{eff}^*$  (rappelons que  $Z_{eff}^* = Z - \sigma$ )

### I.6.2. Production de terres rares

La séparation des terres rares se fait soit par des opérations chimiques classiques, par oxydation sélective, par réduction sélective ou par les techniques d'échanges d'ions. La séparation des lanthanides à l'échelle industrielle a validé le développement d'un procédé d'extraction par solvants.

On peut résumer le processus d'extraction et de traitement des terres rares de la manière suivante :

- ✓ 1ère étape : Extraction (le plus souvent à ciel ouvert)
- ✓ 2ème étape : Broyage du minerai en une fine poudre
- ✓ 3ème étape : Séparation des métaux rares du reste du minerai ; la méthode la plus courante est la flottation qui utilise beaucoup d'eau et de produits chimiques ainsi qu'une importante quantité d'énergie

### I.6.3. Applications des terres rares

Les terres rares ont commencé à être utilisées à grande échelle au cours des années 50, à la suite de la découverte de méthodes efficaces de séparation des différents éléments. Ils sont utilisés dans une multitude d'applications, notamment dans le raffinage du pétrole, la fabrication de verres, de céramiques, de batteries rechargeables, d'éoliennes, de baladeurs numériques. Les plus utilisés sont les ions *d'yttrium*, *d'europium* (rouge et bleu), *de terbium* et *de thulium* (vert), ainsi que *de cérium* (jaune).

Ils sont utilisés également dans la fabrication d'écrans de téléviseurs et d'ordinateurs, d'ampoules lumineuses ultra-efficaces, de systèmes de radar, de convertisseurs catalytiques, de supraconducteurs et d'aimants permanents (notamment utilisés dans les moteurs électriques). En général, les usages sont très spécifiques.

Les terres rares trouvent leurs applications dans une multitude de domaines, de l'industrie automobile à l'électronique en passant par les énergies renouvelables (énergie photovoltaïque et éolienne).

Les métaux présentés ci-dessous ont été signalés comme étant des éléments critiques. En effet, ils sont intégrés à des produits issus de nouvelles technologies plus respectueuses de l'environnement comme les voitures hybrides et électriques, les éoliennes ou encore les lampes fluorescentes compactes. Ainsi la demande mondiale explose, mettant en péril leurs ressources.

Pour aller plus loin : Les terres rares sont aussi utilisées par exemple dans le domaine de la santé, puisqu'on fait une injection de gadolinium aux patients qui doivent effectuer une IRM.

Les terres rares ont un large éventail de comportements, ils ont soit un comportement métallique, semi-métallique ou semi-conducteur. Leurs propriétés magnétiques ont particulièrement d'intérêt en raison de la localisation de leurs orbitales non remplies  $4f$ . L'apparition du domaine de la spintronique.

Les applications optoélectroniques exploitent le fait que les orbitales  $4f$  sont protégées de l'environnement extérieur par les orbitales  $6s$  et  $5d$  plus étendues radialement: les transitions des terres rares permises se manifestent dans les spectres d'émission et d'absorption sous la forme de raies fines. L'émission des terres rares permet de couvrir le spectre de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge en passant par tout le visible. En particulier, pour la réalisation de dispositifs luminescents multicolores, les trois terres rares  $Eu$ ,  $Er$  et  $Tm$  sont adaptées pour fournir les composantes rouges, vertes et bleues respectivement.

#### **I.6.4. l'impact de l'exploitation des terres rares sur l'environnement**

Lors de la production, des éléments toxiques sont rejetés dans l'environnement: des poussières métalliques et l'utilisation de produits radioactifs tels que le thorium, l'utilisation de produits chimiques en grande quantité avec pour conséquences: des cultures agricoles inexploitable, un exode des paysans des villes avoisinantes et des difficultés respiratoires et des maladies.

Au cours des opérations d'extraction, de séparation et de raffinage des terres rares, de nombreux produits chimiques sont employés, conduisant à des quantités très importantes de rejets gazeux, d'eaux usées et de déchets solides toxiques; la plupart des installations n'ont pas de systèmes de traitement suffisants et quelques petites installations de séparation des terres rares n'ont aucun système de protection de l'environnement.

**Tableau (I.2) : Principales utilisations des différents terres rares [17]**

<i>ÉLEMENTS</i>	<i>PRINCIPALES UTILISATIONS</i>
<i>Lanthane (La)</i>	Catalyseurs pour automobiles et avions, moteurs hybrides, alliages métalliques, verres optiques, luminophores. Cérium
<i>Cérium (Ce)</i>	Catalyseurs automobiles, raffinage du pétrole, alliages métalliques, polissage du verre.
<i>Praséodyme (Pr)</i>	Aimants, alliages métalliques pour les moteurs d'avion
<i>Néodyme (Nd)</i>	Aimants, lasers, catalyseurs automobiles, raffinage du pétrole, disques durs pour les ordinateurs portables, écouteurs, moteurs hybrides.
<i>Prométhéum (Pr)</i>	Batteries nucléaires, sources de rayons X portables, lasers.
<i>Samarium (Sm)</i>	Aimants
<i>Europium (Eu)</i>	Luminophores, couleur rouge et bleue pour la télévision et les écrans d'ordinateurs.
<i>Gadolinium (Gd)</i>	Imagerie par résonance magnétique (IRM), alliages métalliques.
<i>Terbium (Tb)</i>	Luminophores, aimants permanents, alliages métalliques.
<i>Dysprosium (Dy)</i>	Aimants permanents, moteurs hybrides, lasers.
<i>Holmium (Ho)</i>	Coloration du verre, lasers.
<i>Erbium (Er)</i>	Luminophores, fibres optiques, lasers.
<i>Thulium (Tm)</i>	Appareils médicaux émettant des rayons X.
<i>Ytterbium (Yb)</i>	Lasers, alliages à base d'acier.
<i>Lutétium (Lu)</i>	Catalyseurs pour l'industrie pétrolière.
<i>Scandium (Sc)</i>	Alliages métalliques, éclairage, lasers
<i>Yttrium (Y)</i>	Efficacité du carburant, lasers, appareils de communication à micro-ondes, alliages métalliques.

## I.7. Conclusion

La spintronique est une science incontournable dans le domaine du stockage de l'information et qu'est en cours développée dans la vie dans un intervalle d'application ouvert (les disques durs, MRAM, les composantes radiofréquences...). Les terres rares sont relativement abondantes sur terre ce pendant les besoins en constatant augmentation et plus les recherches trouvent de nouvelles applications qui de factureraient de nouveaux besoins.

Lorsqu'on parle de la spintronique on parle des alliages semi-Heusler, pour étudier ces alliages théoriquement plusieurs méthodes ont été proposées. Dans le chapitre 2 nous allons donner quelques notions sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (*DFT*) afin de pouvoir étudier ses derniers.

## Références

- [1] T.Amarouche. Mémoire de Master en physique. Propriété magnétique et électrique spintronique des matériaux magnétique. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.2012
- [2] Kamil Fadel pour Science.gouv.fr novembre 2007 GMR Magnéto résistance géante.
- [3] F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Burham, and D. C. Ralph, Appl. Phys. Lett.77, 3809 (2000).
- [4]<https://www.industrie-techno.com/les-promesses-de-la-spintronique.17547>
- [5] François Dagognet, Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation, Champ Vallon, 2002, 210 p
- [6] Emmanuel Arras Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique Soutenu publiquement le 22 avril 2010
- [7] François Cardarelli, MaterialsHandbook : A Concise Desktop Reference, Springer Verlag, 2008, 2e éd., 1340 p
- [8] Pierre Cayez, « Négociier et survivre : La stratégie de Rhône-Poulenc pendant la Seconde Guerre mondiale » [archive], dans Histoire, économie et société, vol. 11, no 11-13, pp. 479-491
- [9] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, Phys. Rev. B, 63 (2001), p. 195205.
- [10] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, Science, 287 (2000), pp. 1019\_1022.
- [11] H. H. Woodbury and W. W. Tyler, Properties of germanium doped with manganese, Phys. Rev., 100 (1955), pp. 659\_662.
- [12] Y.-J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, Ruderman-Kittel-Kasuya Yosida-like Ferromagnetism in  $Mn_xGe_{1-x}$ , Phys. Rev. Lett., 90 (2003), p. 047204.
- [13] Unité Mixte de Physique CNRS/Thales, 91767 Palaiseau, 2 - Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2,3 - Institut Néel, CNRS / Université Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble. De nouveaux matériaux La magnéto-résistance pour l'électronique de spin
- [14] Guillermo ORTIZ HERNANDEZ, Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences, thèse de doctorat, l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), soutenu le 12 février 2013.
- [15] S. Belghit. Étude des propriétés électronique et magnétiques de l'alliage de Heusler FeCo. Mémoire de Master en physique. Université de Larbi Tébessi-Tépassa. 2016
- [16] H. Zenasni. Étude théorique des propriétés magnétiques, électronique et structurales des alliages de Heusler. Université de Tlemcen. 6.2013.
- [17] adapté de Christmann, 2011, EPA, 2012 ; Hayes Labruto et al., 2013 ; Humphries, 2013

## **C**hapitre II

# **La théorie de la fonctionnelle de la densité**

GIRDAC

## Chapitre II

### La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (DensityFunctionalTheory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La *DFT* trouve ses origines dans le modèle développé par *Llewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de *Pierre Hohenberg*, *Walter Kohn* et *Lu Sham* pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [1].

La théorie *DFT* a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de *Schrödinger* Independent du temps) et dans l'approximation de *Born-Oppenheimer*. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (on parle alors *TDDFT* pour Time-Dépendent Density Functional Theorie) et au domaine relativiste. La *DFT* est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classique. En 1998, *Walter kohn* (1923) fut récompensé du prix *Nobel* de chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [1].

Le principe de la *DFT* consiste donc en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème mono corps avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la *DFT* est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie [2].

## II.1. Equation de *Schrödinger*

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, le problème théorique fondamental de la physique du solide est de maîtriser l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système et il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

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

$\Psi$  : sa fonction d'onde (fonction propre).

$H$  : l'Hamiltonien.

Cette équation permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système.

L'hamiltonien total d'un cristal s'écrit :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-n} + V_e + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} : \text{Énergie cinétique des noyaux.} \quad (\text{II.3})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i} : \text{Énergie cinétique de } M \text{ électrons de masse } m_e. \quad (\text{II.4})$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4n\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \begin{matrix} \vec{r}_i & \vec{r}_j \\ R_i & R_j \end{matrix} \right|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8n\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \begin{matrix} \vec{r}_i & \vec{r}_j \\ r_i & r_j \end{matrix} \right|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.} \quad (\text{II.6})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8n\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \begin{matrix} \vec{r}_i & \vec{r}_j \\ R_i & R_j \end{matrix} \right|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux} \quad (\text{II.7})$$

La résolution de l'équation (II.1) nous ramène à la résolution d'un problème à N Corps ce qui est impossible analytiquement, pour cela de nombreuses approches ont été élaborées afin de pouvoir résoudre cette équation.

## II.2.Principe de base de la *DFT*

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (*DFT*), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système  $n_0(r)$ . Ceci dit une fonction scalaire de la position  $n_0(r)$ , principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de *Hohenberg* et *Kohn* ainsi que *Mermin*, sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron. La théorie de la fonctionnelle densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par *Kohn* et *Sham*, qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de *Thomas* et *Fermi* en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la *DFT* fonctionne. Dans leur premiers travaux, *Thomas* et *Fermi* ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par *Dirac* en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. L'importance considérable de la *DFT* fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de *Schrödinger* complexe. L'approche de *Thomas Fermi* a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière [5].

Plusieurs approximations sont à l'origine du succès de la *DFT*. Elles traitent toutes de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont généralement notées, en pratique, par un

groupe de lettres désignant les initiales des auteurs dont la première partie est relative à la méthode de calcul du terme d'échange et la deuxième, celle du terme de corrélation [6].

### II.3.Approximation de *Born-Oppenheimer*

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de *Schrödinger* reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (*Born* et *Oppenheimer*) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de  $NZ$  particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante.

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-8})$$

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 (II.8) dont les premières sont les méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles 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 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn*. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(r)$  au lieu de sa fonction d'onde [5].

### II.4.Approximation de *Hartree-Fock*

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de *Schrödinger* est proposée par *Hartree*. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3) \dots \dots \Psi_N r_N \quad (\text{II.9})$$

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

- ✓ La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, *Fock* a proposé le principe d'exclusion de *Pauli*, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de *Slater* composé de spin orbitales<sup>2</sup> mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde [7] :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

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

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides [7].

## II.5. Théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn*

L'approche développée par *Pierre Hohenberg* et *Walter Kohn* est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par *Tommaso* et *Fermi* par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans potentielle externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par *Hohenberg* et *Kohn* dans leur article de 1964 [2].

- **Théorème 1** : *Il existe une relation biunivoque entre le potentiel extérieur ( $V_{ext}$ ) et la densité ( $\rho$ ) de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) [8].*
- **Théorème 2** : *La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn ( $F_{HK}$ ) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons ( $F_{HK}$  est universelle).  $E_{V_{ext}}$  atteint sa valeur minimale (qui est l'énergie totale à l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à ( $V_{ext}$ ) donné [8].*

## II.6. Approche de *Kohn* et *Sham*

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 *Kohn* et *Sham* mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée générale est de remplacer le système de particules réelles par un système à particules équivalent indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi

le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de *Kohn-Sham* correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée [6].

La densité de *Kohn-Sham* s'écrit en fonction des  $N$  fonctions d'ondes des particules libres :

$$n(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.11})$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

La fonctionnelle de *Kohn-Sham* s'écrit :

$$E_{KS}(n) = T_{KS} + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II.12})$$

Avec  $T_{KS}$  l'énergie cinétique

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| \frac{\nabla^2}{2} \right| \Psi_i \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.13})$$

$E_H$  l'énergie d'Hartree

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.14})$$

Et  $E_{xc}$  l'énergie d'échange-corrélation.

Les fonctions d'onde  $\Psi$  sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + V_{eff} \right) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

Avec

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II.16})$$

Et

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.17})$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (\text{II.18})$$

Ou on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[n(r)] = \{V_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (\text{II.19})$$

$E_{xc}[n(r)]$  Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de *Hartree* dans l'interaction électron-électron.

La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange-corrélation. D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'*Hartree-Fock* et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons [7].

## II.7.Fonction d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de *Kohn et Sham (KS)* est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité [5], ceci dit l'énergie  $E_{xc}$  peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r)\mathcal{E}_{xc}([n], r)d^3r \quad (\text{II.20})$$

$\mathcal{E}_{xc}([n], r)$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point  $r$ , elle dépend de  $n(r)$  dans le voisinage de  $r$ . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

### II.7.1. Approximation de la Densité locale (LDA)

*Kohn et Sham* ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}^{LDA}[n]$  n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que  $\mathcal{E}_{xc}([n], r)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $n$ .

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[n] &= \int n(r)\mathcal{E}_{xc}^{hom}[n(r)]d^3r \\ &= \int n(r)\{\mathcal{E}_x^{hom}[n(r)] + \mathcal{E}_c^{hom}[n(r)]\}d^3r \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

Le terme d'échange  $\mathcal{E}_x^{hom}[n(r)]$  peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de *Monte Carlo*, par *Ceperley et Alder (CA)* [5].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation *LDA* suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer [5].

### II.7.2. Approximation du Gradient généralisé (*GGA*)

L'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (*GGA*), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité  $n$  et de sa variation locale  $|\nabla n|$ . Une première approche (*GGA*) a été introduite par *Kohn* et *Sham* et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'*Herman* et al. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la *LDA*, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (*GGA*) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [5]:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n] &= \int n(r) \mathcal{E}_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3 r \\ &\equiv \int n(r) \mathcal{E}_x^{hom} F_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3 r \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

Où  $\mathcal{E}_x^{hom}$  est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité  $n(r)$ . Il existe de très nombreuses formes de  $F_{xc}$ , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par *Becke*, *Perdew* et *Wang* et *Perdew*, *Burke* et *Ernzerhof* [5].

## II.8. Méthodes des ondes planes augmentées linéarités (*FP-LAPW*)

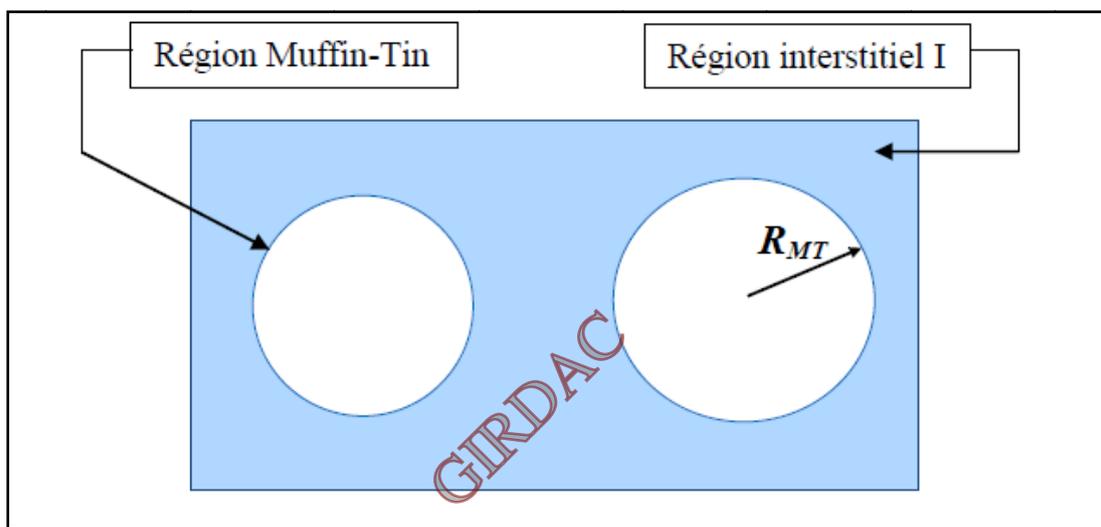
La méthode linéaire des ondes planes augmentées (*LAPW*) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) de *Slater* (1937-1964) donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (*APW*) et ces motivations dans la méthode (*LAPW*) [7].

### II.8.1. Méthodes des ondes planes augmentées (*APW*)

*Slater* a développé en 1937 la nouvelle méthode *APW* (*Augmented Plane Wave*) dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation *Muffin-tin* pour décrire le

potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- i. La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères «Muffin-Tin» (*MT*) de rayon  $R_{\alpha}$ , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de *Schrödinger*».
- ii. La deuxième région c'est la région interstitielle (*I*), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes [7].



**Figure II.1:** Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

### II.8.2 Principe de la méthode APW

La méthode *LAPW* est une méthode destinée à résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Dans la méthode *LAPW* les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r})$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l^*(r) Y_{lm}(r)$ .

Les fonctions  $U$  sont définies exactement comme dans la méthode (*APW*) avec  $E_l$  fixe (Equation 23). La dérivée de  $U_l$  par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^*(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.23})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $U_l^*$  assurent, à la surface de la sphère  $MT$ , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base ( $LAPW$ ) de la méthode ( $FP-LAPW$ ):

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C \exp i(G + K)r & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_L(\vec{r}) + B_{lm} U_L^*(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

Où  $B_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la  $A_{lm}$  pour les fonctions  $U_l$ . On remarque que dans la méthode ( $LAPW$ ), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode  $APW$ ), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées ( $LAPW$ 's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées ( $APW$ 's) dans la méthode ( $APW$ ). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E, r) + \theta((E - E_l)^2) \quad (\text{II.25})$$

$((E-E_l)^2)$  c'est l'erreur quadratique énergétique

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de  $(E-E_l)^2$  et  $(E-E_l)^4$  respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement ( $LAPW$ ) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de  $E_l$ . Dans le cas où ceci est impossible,  $n$  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  $U_l^*$  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 ( $LAPW$ ). Takeda et Kubler 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  $LAPW$  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 a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes [7].

### II.8.3.Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode (*LAPW*) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions [7] :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_{lm}(r, E_{l,1}) + B_{lm}U_{l,1}^*(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

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

### II.8.4.Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourrier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* » [7].

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de sphère} \\ \sum_{lm} V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de sphère} \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

## II.9.Code de calculs Wien2k

Une implémentation réussie de la méthode (*FP-LAPW*) est le programme *Wien2k*, un code développé par *Blaha*, *Schwartz* et *Luiz*. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules.

Le code *Wien2k* est constitué de en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

## II.10. Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées, est imposée comme un moyen relativement rapide pour simuler les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière

La *DFT* est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Il existe des techniques de calcul des propriétés physiques mises au point au cours des dernières décennies, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes

GIRDAC

## Références

[1]W.Kohnand L.Sham.phys.Rev.1965

[2]D.Yagoubi. Etude des propriétés structurals élastiques , électroniques et magnétiques du composé full heusler .mémoire de master en physique. Université Dr.Tahar Moulay de Saida.2017

[3]E.Arras.Etude théorique de la structure et de la stabilité des alliage GeMn dans le cadre de la spintronique .thèse de Doctorat en physique. Université de Grenoble-Joseph Fourier.2006

[4]A.Rouabhia. Etude abi-initio des propriétés structurales et magnétiques des anti-pérovskite mémoire master en physique. Université d'Oran-Mohamed

[5]A.Berghout. Etude abi initio de composés et d'alliage ternaires a base de béryllium .thèse de doctorat en physique. Université sity paul verlaine-Mtz.2007

[6]M.Benaouali. contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétique des terres rares lourdes a base d'azote. Mémoire de master en physique. Université Hassiba benbouali de Chelef .2016

[7]A.Boumaza.Etude abi initio des pc structurales, électroniques et thermique des ternaires et quaternaires .these de doctora En physique. Université Badji –Mokhtar.2014

[8]Z.Ayat.calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2K. Université de Kasdi Merbah ourgla.2006.

[9] B.N.Brahmi « *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc* ». Département de Physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat.(2013)

## **C**hapitre III

**Propriétés structurales électroniques et  
magnétiques d'alliage semi-Heusler**

GIRDEC

## Chapitre III

# Propriétés structurales électroniques et magnétiques d'alliage semi-Heusler

Les alliages semi-Heusler  $XYZ$  peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes  $X$  et  $Y$  ont un caractère cationique distinct, tandis que  $Z$  peut être considéré comme l'équivalent anionique. Le choix de position atomique pour les éléments  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature parce que souvent de mauvaises positions utilisées dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

La structure de semi-Heusler peut être caractérisée par l'interconnexion de trois sous-réseaux cubique à faces centrées ( $cf\bar{c}$ ), chacun d'eux est occupée par les atomes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$ . dont les positions occupées sont  $4a$   $(0, 0, 0)$ ,  $4b$   $(1/2, 1/2, 1/2)$ , et  $4c$   $(1/4, 1/4, 1/4)$ .

Les calculs sont effectués par la méthode d'approximation de la densité local ( $LDA$ ), implanté dans le code *Wien2K* qui permet ainsi de calculer les propriétés structurales, électroniques optiques et magnétiques, son algorithme est basé sur la méthode de la  $DFT$ .

Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour les alliages étudiés dans ce travail.

### III.1. Propriétés structurales

Les alliages semi-Heusler cristallisent dans la structure  $C1_b$  de composition stœchiométrique de type  $XYZ$ , les alliages étudiés sont des composés  $CoDyZ$  ( $Z = B, Ga, Al, In$ )

Nous avons traité les états  $Co(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^1)$   $Dy(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{10} 5s^2 5p^6 6s^2)$ ,  $Ga(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1)$ ,  $B(1s^2 2s^2 2p^1)$ ,  $In(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1)$ ,  $Al(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1)$ . Les calculs sont effectués par le paramètre de convergence  $R_{MTKmax}=7$  qui correspond à l'énergie de stabilité et le maximum des ondes planes utilisées  $G_{max}=12$

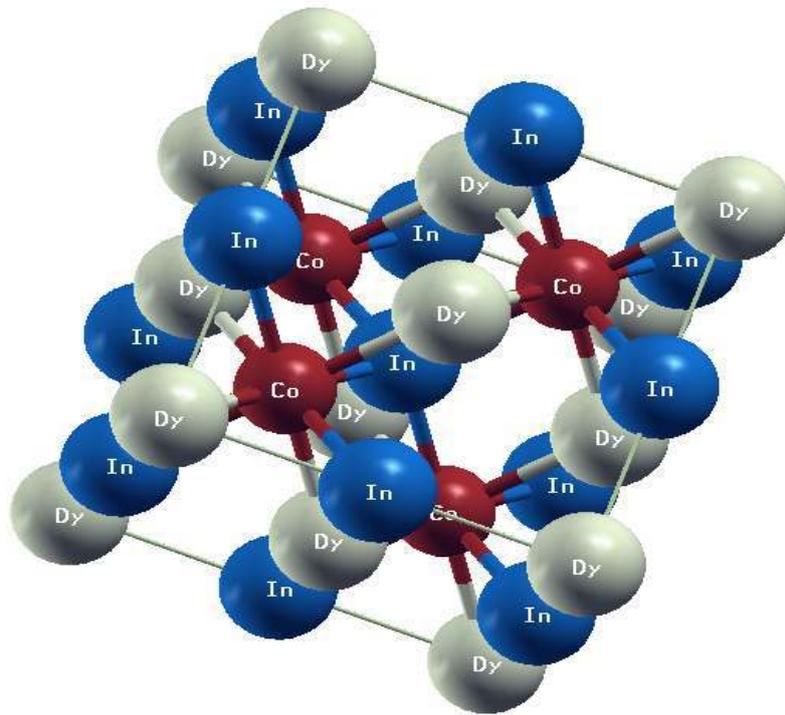
$CoDyB$ :  $R_{MT}(Co)=2.14a.u.$ ,  $R_{MT}(Dy)=2.25a.u.$ ,  $R_{MT}(B)=2.86a.u.$ ,  $CoDyAl$ :  $R_{MT}(Co)=2.31a.u.$ ,  $R_{MT}(Dy)=2.42a.u.$ ,  $R_{MT}(Al)=2.19a.u.$ ,  $CoDyGa$ :  $R_{MT}(Co)=2.29a.u.$ ,  $R_{MT}(Dy)=2.41a.u.$ ,  $R_{MT}(Ga)=2.29a.u.$ ,  $CoDyIn$ :  $R_{MT}(Co)=2.39a.u.$ ,  $R_{MT}(Dy)=2.50a.u.$ ,  $R_{MT}(In)=2.45a.u.$  Le processus de l'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale converge pour une précision de  $10^{-6}Ry$ . L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale  $-6Ry$ .

Les structures d'équilibre ont été déterminées à l'état fondamental, les calculs de l'énergie totale ont été obtenus à partir de la variation du volume par l'optimisation de l'équation d'état de *Murnaghan* définie par l'équation (III.1)

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0 B}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

(III.1)

Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement l'énergie totale, le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et  $V_0$  le volume à l'équilibre de la maille élémentaire et  $E_0$  l'énergie totale.



**Figure III.1.** : Structures cristallographiques de semi-Heusler (CoDyIn)

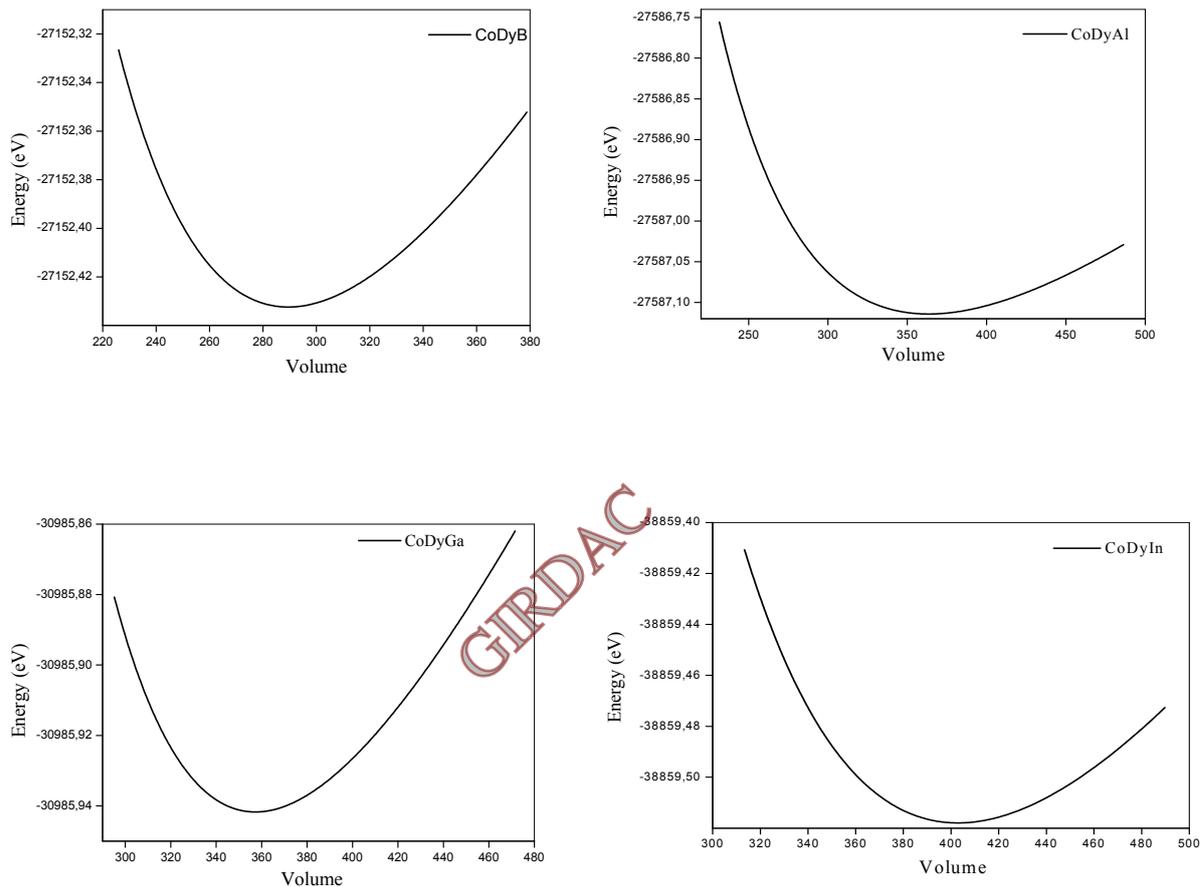
Les valeurs des paramètres de maille  $a_0$ , le module de compression ( $B$ ), la dérivée de la compression  $B'$  et les valeurs de l'énergie totale dans l'état ( $FM$ ) sont regroupés dans le tableau III.1.

**Tableau (III.1)** : paramètre de maille  $a_0$ , le module de compression  $B$ , la dérivée de la compression  $B'$  et l'énergie total de chaque composé semi-Heusler

Composé semi- Heusler	$a_0$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$ (GPa)	$E_{tot}$
<i>CoDyB</i>	5.5567	137.3556	4.5874	-27152.3710296
<i>CoDyAl</i>	5.9950	96.4536	4.0712	-27587.05270179
<i>CoDyGa</i>	5.9606	109.5473	5.2161	-30985.94121049
<i>CoDyIn</i>	6.2043	99.3153	4.3159	-38859.48578547

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume  $V$ .

Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de *Murnaghan*.



**Figure III.2:** Energies totales calculées pour les alliages  $\text{CoDyZ}$  ( $Z = \text{B, Al, Ga, In}$ ) en fonction de volume de la maille élémentaire

Figure III.2 présente la variation de l'énergie totale pour l'état ferromagnétique avec l'approximation LDA en fonction de volume ajustée à l'équation d'état de Murnaghan pour les composé  $\text{CoDyZ}$  ( $Z=\text{B,Al,Ga,In}$ )

### III.2. Propriétés magnétiques

Les composés  $\text{XYZ}$  présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique.

Les propriétés magnétiques inhabituelles de plusieurs composés semi-Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leurs structures électroniques qui dépend de l'orientation du spin.

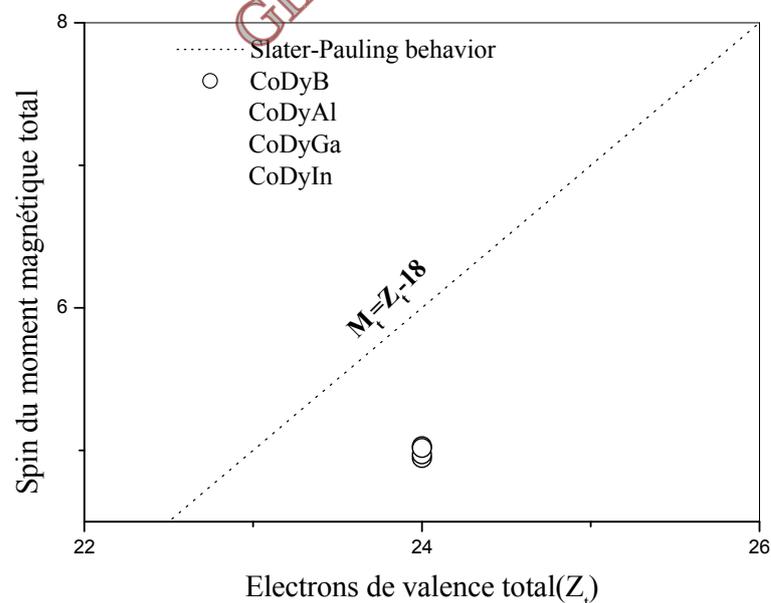
### III.2.1. Moments magnétiques

Le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de *Slater Pauling*  $M_t = Z_t - 18$ , où  $Z_t$  est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 18 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail.

Le tableau III.2 résume les moments magnétiques totaux des composés étudiés, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque élément, et la figure III.3, dans laquelle la ligne en pointillés représente la courbe de *Slater-Pauling*.

**Tableau III.2 :** les valeurs calculées du moment magnétique interstitiel, les moments magnétiques partiels et moment magnétique total pour les alliages  $\text{CoDyZ}$  ( $Z = \text{B, Al, Ga, In}$ ).

	$M_{\text{IN}}$	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$M_{\text{tot}}$
CoDyB	-0.16946	0.45543	4.94567	-0.08669	4.94567
CoDyAl	-0.11509	0.48184	4.68814	-0.02589	5.02960
CoDyGa	-0.07384	0.32347	4.76184	0.04004	4.97143
CoDyIn	-0.10891	0.47125	4.68740	-0.03243	5.01755

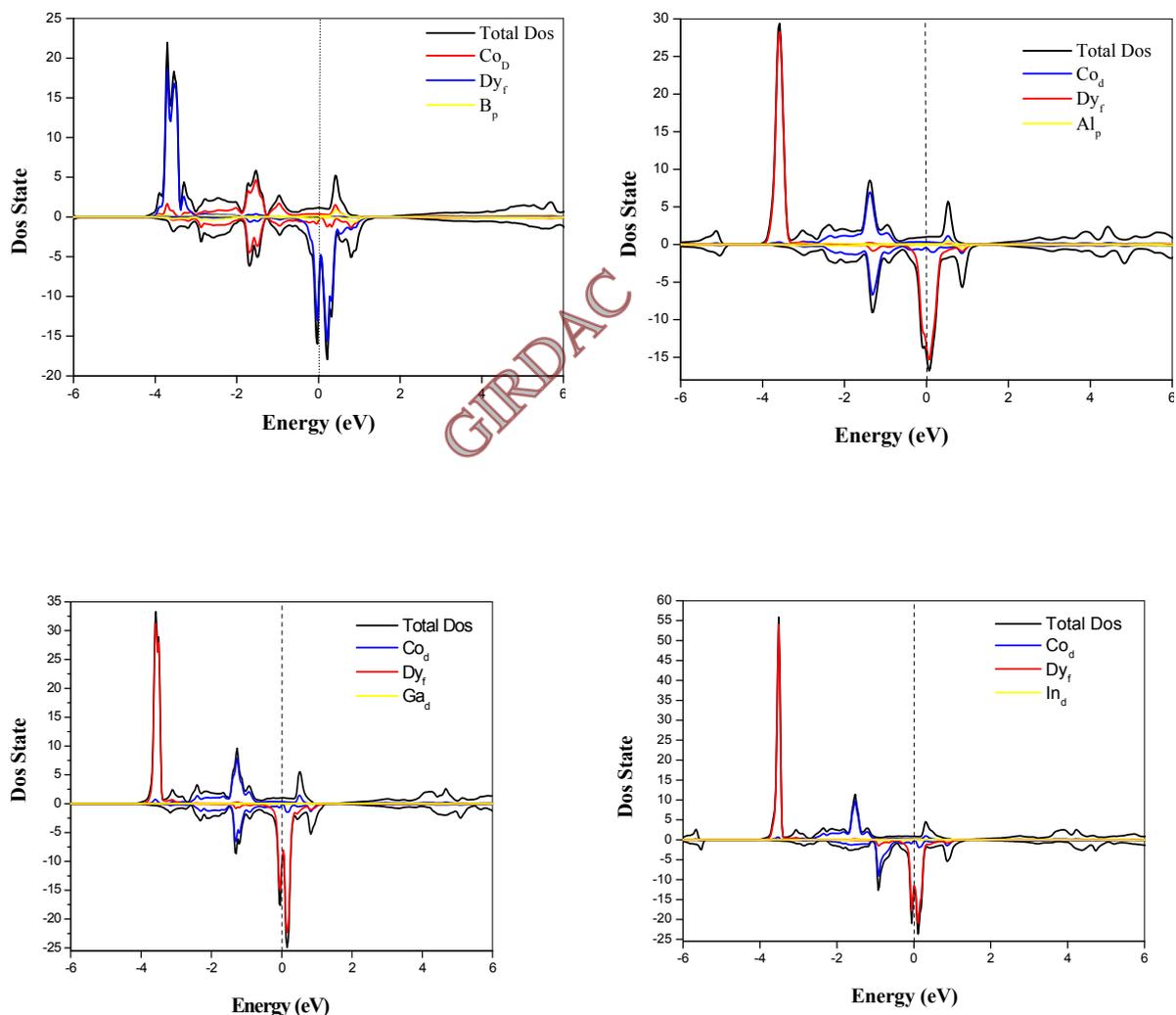


**Figure III.3:** Les moments magnétiques calculés pour les alliages  $\text{CoDyZ}$  ( $Z = \text{B, Al, Ga, In}$ ). La ligne droite représente la courbe *Slater-Pauling*.

### III.3. Propriété électronique

La différence de spin up et down, se traduit par un écart des énergies de ceux-ci dans une représentation classique de densité d'états (*DOS*). Dans cette configuration les états autour du niveau de Fermi responsable de la conduction électrique induisent une conductivité différente si l'on tient compte du spin; on peut donc définir deux courants, un de spin up et l'autre de spin down. Cette idée a été mise en lumière en 1936 par *Mott*

Les figures III.4 représentent la densité d'états totale de Composé  $CoDyZ$  ( $Z=B, Al, Ga, In$ ) a un caractère magnétique, ceci est dû a l'asymétrie des états de spins "up" ( $\uparrow$ ) et "down" ( $\downarrow$ ), on note la présence d'un décalage des états de spins "up" ( $\uparrow$ ) et "down" ( $\downarrow$ ) dans l'intervalle  $[-4, 2] eV$ .



**Figure III.4:** Les densités d'état total et partielles calculé par les approximations LDA de différent composé semi-Heusler  $CoDyZ$  ( $Z=B, Al, Ga, In$ )

### III.4. Interprétation des résultats

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés, électroniques, magnétiques et structurales des alliages semi-Heusler de type  $CoDyZ$  ( $Z = B, Al, Ga, In$ ) à partir de l'approximation *LDA* car c'est la méthode la plus utilisée pour les calculs des propriétés des matériaux.

Dans la figure III.2 pour chaque courbe, nous remarquons que l'énergie présente un minimum ce qui confirme la stabilité des alliages. Ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé (à  $T = 0 K$ ) qui a pu être déterminé à l'aide de l'équation d'état de *Murnaghan* Ainsi que le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression à l'équilibre.

La différence d'énergie entre les états *FM* dans leurs paramètres de maille d'équilibre correspondent aux variations du nombre atomique des atomes de  $Z$ , Avec  $Z$  appartient au colonne de la classification périodique  $V_B (B, Al, Ga, Ln)$ . Cela signifie que l'atome  $Z$  joue un rôle très important dans la stabilisation de l'état *FM*, Lorsque  $Z$  varie le nombre des électrons des valences augmente et le paramètre de maille augmente.

Les composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la demi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement de Slater-Pauling du moment magnétique total de spin, en  $\mu_B$  suit la règle  $M_t = Z_t - 18$  où  $Z_t$  est le nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire.

Dans la figure (III.3) la ligne en pointillés représente la courbe de Slater-Pauling, nos calculs montrent de faibles écarts à cette règle, ce qui indique que les composés ne sont pas parfaitement des demi-métaux. Mais même si ces composés n'ont pas un caractère demi-métallique parfait dans leurs paramètres de maille d'équilibre.

Le moment magnétique de spin des alliages semi-Heusler est égal à la différence de bandes occupées dans les états de spin up et down.

Les propriétés électroniques des matériaux sont essentielles pour révéler la nature demi-métallique des matériaux. Nous avons également calculé les densités d'états électroniques. Il est évident que dans les spin majoritaires (spin down) il n'y a pas de gap, ce qui montre la nature métallique par contre les spin minoritaires (spin up) présentent un gap, par conséquent, le comportement demi-métallique.

On note une différence majeure entre les densités d'états électroniques des quatre alliages étudiés, pour les alliages  $CoDyB$ ,  $CoDyGa$  et  $CoDyIn$  ont à un dédoublement du pic dans le

spin down, et l'alliage CoDyAl présente un seul pic dans le spin down, au niveau de fermi, exactement au dessous du gap des états du spin up (voir la figure III.4).

GIRDAC

# **C**onclusion Générale

GIRDAC

---

# Conclusion Générale

Le but de ce travail, était de présenter une étude théorique des propriétés structurales électronique et magnétiques, des alliages semi-Heusler  $CoDyZ$  ( $Z=B,Al,Ga,In$ ), par la méthode de la densité fonctionnelle par le code *WIEN2K* avec l'approximation *LDA*.

L'existence d'un gap au niveau de fermi dans la direction de spin up montré clairement le caractère demi-métallique de ces alliages ainsi qu'un caractère fortement métallique dans la direction de spin down, ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction, ceci permet de les proposer comme candidats à l'utilisation dans les jonctions tunnels magnétique.

Le moment magnétique total pour ces alliages est en faible accorde avec la règle *Slater Pauling*  $M_t = Z_t - 18$ .

Dans la représentation des densités d'états électroniques, les alliages  $CoDyB$ ,  $CoDyGa$  et  $CoDyIn$  donne des dédoublements du pic de spin majoritaire, donc ces alliages sont des demi-métalliques ferrimagnétiques, et l'alliage  $CoDyAl$  un seul pic de spin majoritaire qui donne un alliage demi-métallique ferromagnétique.

Enfin le travail entrepris dans le cadre de ce travail ouvre une direction de recherche qui mérite à notre avis, d'être approfondi, en particulier :

- Des améliorations au niveau des approximations sur une période plus étalée tels le cas de moment magnétique afin d'obtenir des métaux parfaitement semi métalliques.
- Calculer autres propriétés physiques comme les propriétés élastiques thermiques à effet de pression.
- Faire des études similaires pour d'autres composés à base de terre rare.

## Résumé

Dans ce modeste travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages semi-Heusler à base des terres rares de type CoDyZ ( $Z=B, Al, Ga, In$ ), en utilisant la méthode d'approximation local LDA basé sur la théorie de fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code de calcul WIEN2K. Le domaine d'application principal de ces alliages est la spintronique à cause de leurs propriétés, la température de Curie relativement élevée ainsi que la polarisation de spin au niveau de Fermi pour le spin down et un semi-conducteur au niveau de spin up.

**Mots clés :** Effet magnétocalorique – Alliages semi-Heusler – DFT – CoDyZ ( $Z=B, Al, Ga, In$ )

## Abstract

In this modest work, we have studied the structural, electronic and magnetic properties of semi-Heusler rare-earth CoDyZ-type alloys ( $Z = B, Al, Ga, In$ ), using the LDA-based local approximation method. The main application domain of these alloys is spintronics because of their properties, relatively high Curie temperature as well as spin polarization at Fermi level for spin down and semiconductor at spin-up level.

**Key words:** Magnetocaloric effect - Semi-Heusler alloys - DFT - CoDyZ ( $Z = B, Al, Ga, In$ )

## ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البلورية الإلكترونية والمغناطيسية لسبائك نصف هوسلر CoDyZ حيث  $Z = B, Al, Ga, In$  التي تعتمد على عنصر الأرضية النادرة Dy ، باستخدام طريقة تقريب الكثافة الموضعية LDA المستندة على نظرية الكثافة الدالية DFT المدرجة في برنامج المحاكاة WIEN2K. تستعمل أساساً هذه السبائك في مجال السبين الإلكتروني بسبب خصائصها المميزة. تملك درجة حرارة كوري عالية نسبياً وكذلك استقطاب الكتروني على مستوى Fermi وأشبه الناقلات على مستوى spin up.

**الكلمات الرئيسية:** سبائك نصف هوسلر, WIEN2K, DFT, السبين الإلكتروني, حرارة كوري, استقطاب الكتروني, مستوى Fermi spin up,