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

UNIVERSITE DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**
En physique

Spécialité : **Physique des matériaux**

Par :
ESSELIMANI Kanza

Thème :

Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques des composés $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$

Soutenue publiquement le : **20/06/2018**, Devant le jury composé de :

D. HOUATIS	MAA	Université de Médéa	Président
M. DEHBAOUI	MCB	Université de Médéa	Examinateur
H. LACHENANI	MAA	Université de Médéa	Examinateur
N. GUECHI	MCB	Université de Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2017/2018

Résumé :
Dans ce mémoire de master en physique des matériaux, nous présentons une étude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques des composés $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$, en utilisant la méthode des Pseudo Potentiels et Ondes Planes (PP-PW). Celle-ci est implémentée dans le code CASTEP et basée sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT). L'effet d'échange-corrélation a été traité par l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA-PBEsol), en prenant en compte les deux états de spin. L'optimisation géométrique a été réalisée pour une gamme de pression variant entre -8 et 25 GPa. La valeur calculée du paramètre de maille a à l'état d'équilibre est comparable à d'autres résultats théoriques. Les modules de compression obtenus pour les deux matériaux (> 200 GPa) indiquent que $CoX'MnSi$ sont très résistants aux changements du volume. L'analyse des structures électroniques révèlent que les alliages Heusler $CoX'MnSi$ se comportent comme des semi-métaux ferromagnétiques. L'effet de pression était important sur les propriétés électroniques, résultant en une variation importante de la polarisation en spin. Les moments magnétiques obtenus sont typiquement des valeurs entières et suivent la courbe de Slater-Pauling. Les propriétés magnétiques ont été investiguées sous l'effet de la pression.
Mots clés : DFT ; PP-PW ; structure électronique ; polarisation en spin.

Abstract :
In this Master's thesis in materials physics, we present an ab-initio study of the electronic and magnetic properties of the $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$ compounds, by using the Pseudo Potential-Plane wave (PP-PW) method as implemented in the CASTEP code and based on the Density Functional Theory (DFT). The exchange-correlation effect was treated with the Generalized Gradient Approximation (GGA-PBEsol), taking into account the two spin states. The geometric optimization is carried out for pressure ranges between -8 and 25 GPa. The calculated value of the equilibrium parameter a is in good agreement with the theoritical findings. The bulk modulus B for the two materials is greater than 200 GPa, which indicates that $CoX'MnSi$ compounds are very resistant to volume changes. The analysis of the electronic band structures reveals that the $CoX'MnSi$ Heusler alloys behave like half-metal ferromagnets. The pressure has important effect on the electronic properties, resulting in a significant variation of the spin polarization. The values of the magnetic moments are typically integers and follow the Slater-Pauling curve. The magnetic properties versus hydrostatic pressure have been investigated.
Keywords : DFT ; PP-PW ; electronic band structures ; spin polarization.

مُلَخَّص :
في هَذَا العَمَل، قُمنَا بِدِرَاسة الخصَائِص البُنيَوِيَة، اَلِالكترُونِية وَ المغنَاطِسِية في اطَار نَظَرية دَالية الكثَافة الِالكترُونِية DFT ، لِلمُرَكبَات $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$ بِوَسِطَة بَرنَامَج $CASTEP$. اِستِنَادًا الَى طَريقَة شِبه الكُمُون. تَمَ التَعَامُل مَع تَاثِير التَبَادُل وَ التَرَابُط بِاستِخدَام التَقريب GGA . مَع الَاخذ في الَاعتِبَار حَالَتي السبِين. كَمَا تَمَ البَحث عن حَالَات التَوَازن لِلمَوَاد المَدرُوسة عِندَ قيَم ضَغط مُختَلِفَة بَينَ $-8GPa$ وَ $25GPa$. تَتَفِق القِيَم التي تَمَ الحُصُول علَيهَا بِشَكل جَيد جِدًا مَع النَتَائِج النَظَرية. تُشير وَحَدَات الضغط التي تَمَ الحُصُول علَيهَا (اَكبَر مِن $200GPa$) اِلَى انَ المَوَاد $CoX'MnSi$ مُقَاوِمة جِدًا لِتَغيِرَات الحَجم. يَكشِف تَحلِيل البُنَى الِالكترُونِية ان $CoX'MnSi$ تَتَصَرَف مِثلَ انصَاف المَعَادِن المغنَاطِسِية. كَانَ تَاثِير الضغط مُهِمًا علَى الخصَائِص الِالكترُونِية، مِمَا ادَى الَى اختِلَاف كَبِير في استِقطَاب السبِين. اِنَ قِيَم اللَحظَات المغنَاطِسِية هِيَ تَقرِيبًا اعدَاد صَحِيحَة وَ تَتَبِع منحَى $Slater - Pauling$. كَمَا قُمنَا بِدِرَاسة تَاثِير الضغط علَى الخصَائِص المغنَاطِسِية.
كَلِمَات المِفتَاح : DFT ، $PP - PW$ ، **هيَاكِل إلكترُونية، اِستِقطَاب السبِين.**

Dédicaces

*Grâce à **Dieu***

Je dédie ce travail à :

*L'homme de ma vie, qui peut être fier et va trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit. Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutient permanent venu de toi **mon Père**.*

*Mon bonheur, qui a oeuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude **ma Mère**.*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à tous **mes frères et soeurs** qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.*

*Mes amies, **Amina** et **Djouher**, en souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère. Je vous souhaite une vie pleine de santé et de Bonheur.*

*Sans oublier ma collègue **Nabila** pour son soutien durant toute cette période.*

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études.

Mes professeurs qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

Enfin je renouvelle toute mon amitié et ma sympathie à ceux qui m'ont accordé du temps et m'ont témoigné un soutien constant dans ce travail.

Remerciements

Ce travail de mémoire de Master, en physique des matériaux a été effectué au sein du département des sciences de la matière, faculté des Sciences, Université Dr Yahia Farès de Médéa, sous la direction du ***Dr N. Guechi****.*

Je remercie en premier ***Dieu*** *le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et m'a accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.*

Je tiens à remercier mon encadreur Monsieur ***N. Guechi****, pour m'avoir encadré et proposé le sujet aussi passionnant et intéressant. Il m'a beaucoup soutenu avec son expérience et ses conseils. Je le remercie aussi pour son dévouement, son engagement et pour sa confiance durant toute cette période de formation, il fût attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. Il a toujours pris le temps de m'écouter et de donner son avis. Vraiment, il m'a initié aux premiers pas de la recherche.*

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur ***D. Houatis*** *pour accepter d'être président du jury. Aussi, merci pour sa poursuite durant le premier semèstre de l'année 2017-2018.*

Je remercie vivement Monsieur ***M. Dehbaoui****, pour ses précieux conseils et son aide. Merci aussi d'accepter d'être membre du jury. J'exprime également tous mes remerciements à Madame* ***H. Lachenani*** *d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je vous remercie d'avance pour vos remarques et suggestions.*

Mes remerciements vont également à tout le staff administratif du département sciences de la matière qui ont géré convenablement nos dossiers.

Mes profonds remerciements vont également à toute personne qui a contribué, aidé et soutenue de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille.

Table des matières

i. Introduction générale **1**

Bibliographie . . . 3

I Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité **4**

I.1 Introduction . . . 5

I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . 5

I.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . 6

I.4 Les équations de Kohn et Sham . . . 7

I.5 Approximations de l'échange-corrélation . . . 9

I.5.1 Approximation de la densité de spin locale (LSDA) . . . 9

I.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) . . . 10

I.6 Méthode des pseudopotentiels . . . 11

I.7 La base d'ondes planes . . . 12

Bibliographie . . . 14

II Magnétisme et alliages Heusler **16**

II.1 Introduction . . . 17

II.2 Magnétisme microscopique . . . 17

II.3 Classification des matériaux magnétiques . . . 17

II.4 Magnétisme macroscopique . . . 20

II.5 Anisotropie magnétique . . . 21

II.6 Alliages Heusler . . . 22

II.6.1 Les types d'alliages Heusler . . . 22

II.6.2 Origine de la bande interdite . . . 24

II.7 La courbe de Slater-Pauling . . . 25

Bibliographie . . . 27

III Résultats et Discussions **28**
III.1 Paramètres du calcul . . . 29
III.2 Propriétés structurales des composés $CoX'MnSi$ . . . 29
III.2.1 Structure cristalline . . . 29
III.2.2 État d'équilibre et effet de pression . . . 30
III.3 Propriétés électroniques des composés $CoX'MnSi$ . . . 33
III.3.1 Zone de Brillouin . . . 33
III.3.2 Structure des bandes . . . 34
III.3.3 Densités d'états (TDOS, PDOS) . . . 37
III.4 Propriétés magnétiques des composés $CoX'MnSi$ . . . 38
III.4.1 Moment magnétique . . . 38
III.4.2 Polarisation en spin . . . 39
Bibliographie . . . 41

***c.* Conclusion générale** **42**

A Notions fondamentales relatives à l'utilisation du code CASTEP **44**
A.1 Le code CASTEP . . . 45
A.2 Optimisation géométrique . . . 45
A.3 Structure de bandes . . . 45
A.4 Densité d'états . . . 46
A.5 Population électronique . . . 46
Bibliographie . . . 47

Table des figures

I.1 Schéma illustrant le concept du système fictif d'électrons indépendants 7
I.2 Principe du cycle auto-cohérent 9
I.3 Pseudisation de V et Ψ 12

II.1 Schéma montrant les différents arrangements magnétiques 19
II.2 Illustration du cycle d'hystérésis 20
II.3 Tableau périodique des alliages Heusler 23
II.4 Construction schématique des composés Heusler 24
II.5 Diagramme d'hybridation des orbitales d pour $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$ 25
II.6 La courbe de Slater-Pauling 26

III.1 Arrangement des atomes Co, X', Mn et Si dans les configurations : Y_I, Y_{II}, Y_{III} . 30
III.2 Évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive 32
III.3 Effet de la pression sur la constante du réseau et le volume de la cellule primitive . 33
III.4 Zonne de Brillouin des composés $CoX'MnSi$ 34
III.5 Les structures de bandes des deux alliages étudiés 35
III.6 Structures de bandes à -8 et 25 GPa 36
III.7 Effet de la pression sur la bande interdite 37
III.8 Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) 38
III.9 Effet de la pression sur les moments magnétiques 39
III.10 Effet de la pression sur la polarisation en spin 40

Liste des tableaux

III.1 Les différentes occupations atomiques : Y_I, Y_{II}, Y_{III} 29
III.2 Valeurs des énergies totales des structures : Y_I, Y_{II}, Y_{III} 30
III.3 Valeurs des grandeurs obtenues à l'état d'équilibre 32
III.4 Comparaison des résultats de $P(\%)$ à P=0 GPa 40

Nomenclature

Liste des abréviations les plus utilisées dans ce mémoire :

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

LSDA : Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation)

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

PP : Pseudopotentiel (Pseudo-potential)

PW : Onde plane (Plane Wave)

ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone)

EOS : Equation d'état (Equation of state)

B : Module de compressibilité (Bulk modulus)

B' : Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

$\mathbf{E}_{XC}$: Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)

$\mathbf{E}_F$: Energie de Fermi (Fermi energy)

SG : Groupe d'espace (Space Group)

$\mathbf{E}_g$: Bande interdite (Energy band gap)

DOS : Densité d'états (Density of states)

TDOS/PDOS : Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states)

GMR : la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance)

TMR : la magnétorésistance à effet tunnel (Tunnel Magneto-Resistance)

Introduction *i.*

Introduction générale

Les propriétés physico-chimiques des matériaux solides sont généralement gouvernées par le comportement de leurs électrons de valence qui baignent dans un potentiel ionique (noyaux et électrons de cœur). Le calcul direct du comportement électronique en résolvant l'équation de Schrödinger, est un problème inextricable à N corps. Néanmoins, une approche alternative pour palier à ce problème repose sur la modélisation du potentiel, tout en le considérant comme ayant la périodicité du cristal [1].

L'objectif de la théorie de la physique des solides est de résoudre d'abord, le problème de la structure électronique. Celle-ci permet d'une part de comprendre et d'interpréter les résultats expérimentaux et d'autre part de servir comme un moyen de prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides. Plusieurs méthodes ont été développées et peuvent être classées en deux catégories : (i) les méthodes semi-empiriques et (ii) les méthodes ab-initio. Les méthodes ab-initio sont basées sur les principes de la mécanique quantique sans faire recours aux données expérimentales. L'application de cette approche pour la prédiction des propriétés physiques et chimiques des matériaux nécessite la résolution de l'équation stationnaire de Schrödinger [2] qui dépend de $3N$ variables spatiales et de N variables de spin, où N avoisine le nombre d'Avogadro.

La résolution analytique ne peut être obtenue que pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène, molécule d'hydrogène). En général, la résolution de l'équation de Schrödinger ne peut être qu'approchée, en faisant le recours à un certain nombre d'approximations indispensables pour traiter le problème de N corps. Parmi ces approches, on trouve le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density functional theory) [3].

La DFT repose sur la considération que, l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité électronique, qui est elle même une fonction des coordonnées d'espace. Plusieurs méthodes de calcul ont été développées dans le cadre de la DFT, en particulier la méthode des pseudopotentiels-ondes planes (PP-PW : Pseudo Potentials - Plane Waves) implémentée dans le code CASTEP.

Nous allons utiliser la méthode PP-PW pour étudier quelques propriétés physiques de certains alliages Heusler [4]. Le premier matériau de type Heusler a été découvert en 1903 par Fritz Heusler

[5], il s'agit d'un alliage ferromagnétique le Cu_2MnAl ; Ceci est . Certains composés de cette famille de matériaux ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi, alors que dans l'autre direction de spin peuvent présenter un caractère métallique. Ces alliages ont attiré beaucoup d'attention dans la recherche scientifique en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs spintroniques [6].

La spintronique est une science qui associe le contrôle de courant de spins et de charges. Noter que, l'électronique classique a pour objectif d'étudier seulement des courants générés par des porteurs de charges, des électrons ou des trous, sans tenir en considération les deux états de spin. Le développement réel de la spintronique a commencé après la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par A. Fert et P. Grünberg (Prix nobel en physique pour l'année 2007) [7]. Par la suite, la spintronique a montré des progrès intéressants justifiée par l'apparition d'autres effets, à savoir : la magnétorésistance à effet tunnel (TMR) et les vannes de spins. Parmi les applications diverses de la spintroniques on cite : les capteurs magnétiques, le stockage magnétique comme les mémoires magnétiques aléatoires non volatiles et les têtes de lecture et écriture magnétiques de l'information [4–6].

Les alliages Heusler peuvent existés sous différents types de matériaux, à savoir, des métaux, des semi-métaux ou des semi-conducteurs [4]. Récemment, de nombreux efforts scientifiques ont été faits dans le but d'explorer les propriétés physiques des alliages Heusler quaternaire de formule $XX'YZ$ (X, X' et Y sont des métaux de transition, et Z est un élément du groupe principal) au lieu des alliages Heusler ternaires (X_2YZ et XYZ). Les composés $XX'YZ$ cristallisent dans une structure de type $LiMgPdSb$, du groupe d'espace 216 ($F4-3m$) [4]. Ils présentent des propriétés physiques remarquables telles que : une polarisation en spin importante, température de Curie élevée [8]. Voici quelques exemples d'alliages Heusler quaternaires : $CoMoMnSi$, $CoTcFeSi$, $CoMoFeSi$, $CoAgFeSi$ et $CoAgMnSi$ [8].

Ce mémoire de master, a pour objectif principal de comprendre les propriétés physiques fondamentales de certains alliages Heusler. En premier lieu, nous commençons par maîtriser et comprendre la méthode théorique de calcul des pseudo potentiels et ondes planes, qui est basée sur les notions de la mécanique quantique. Ensuite, nous étudions les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$ de type Heusler sous l'effet de la pression hydrostatique. Ce manuscrit est structuré comme suit : dans le *premier chapitre*, nous présenterons brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité. Aussi, nous décrirons la méthode pseudopotentiels et ondes planes (PP-PW). Le *deuxième chapitre* est consacré aux fondements du magnétisme microscopique et macroscopique dans la matière ; on trouve aussi une description des alliages Heusler à base de Cobalt qui ont un intérêt particulier en spintronique à cause de leur température de Curie relativement élevée. Le *troisième chapitre* regroupe l'essentiel du travail en utilisant le code CASTEP ; les principaux résultats obtenus et discussions. Enfin une *conclusion générale* récapitule les résultats remarquables obtenus.

Bibliographie

[1] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley and Sons, USA (2005).

[2] J. Hladik, M. Chrysos, *Introduction à la mécanique quantique*, Dunod, Paris (2000).

[3] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of LAPW-methods : a step-by-step introduction*, Institut voor Kern en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium (2002).

[4] C. Felser, A. Hirohata, *Heusler Alloys : Properties, Growth, Applications*, Springer, Heidelberg (2016).

[5] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *About manganese bronze and the synthesis of magnetizable alloys from non-magnetic metals*, Verh DPG 5, 220 (1903).

[6] C. Felser, H. Fecher, *Spintronics : From Materials to Devices*, Springer, Dordrecht (2013).

[7] A. Fert, *Les débuts de la spintronique : Travaux précurseurs et magnétorésistance géante*, Université Paris-Sud (2009).

[8] A. Kundu, S. Ghosh, R. Banerjee, S. Ghosh, B. Sanyal, *New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures*, Scientifique Reports 15, (2017).

Chapitre I

Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Sommaire

I.1 Introduction **5**
I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité **5**
I.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn **6**
I.4 Les équations de Kohn et Sham **7**
I.5 Approximations de l'échange-corrélation **9**
I.5.1 Approximation de la densité de spin locale (LSDA) 9
I.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) 10
I.6 Méthode des pseudopotentiels **11**
I.7 La base d'ondes planes **12**
Bibliographie **14**

I.1 Introduction

Les matériaux solides sont formés à partir d'une association de particules élémentaires : les électrons et les noyaux. Les interactions entre ces éléments ouvrent les portes de la compréhension de leurs propriétés physiques. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique. Celle-ci, fournit le cadre idéal à l'étude du comportement des constituants de la matière solide [1]. Une description complète d'un système solide dépend du comportement des structures de N électrons et M noyaux en interaction, et exige la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, elle est donnée par l'équation suivante [2] :

$$H\Psi = E\Psi \tag{I.1}$$

Où H est l'Hamiltonien total du système qui est la somme de l'énergie cinétique des électrons T_e, plus l'énergie cinétique des noyaux T_n, plus l'énergie potentielle électron-électron V_{ee}, plus l'énergie potentielle électron-noyaux V_{en}, plus l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{nn} ; Ψ est sa fonction d'onde ; E est son énergie.

La résolution de la fonction d'onde de N électron qui dépend de $3N$ variables spatiales et N variables de spin est impossible. Nombreuses approches ont été proposées pour franchir cette difficulté, commençant par l'approximation de Born-Oppenheimer [3], le premier qui a décomposé l'étude d'une partie nucléaire et d'une autre électronique, en se basant sur la grande différence de masse entre l'électron et le noyau. Cela veut dire que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Alors, il a supposé que les noyaux sont fixes, donc leur énergie cinétique est nulle, et par la suite l'interaction coulombienne entre eux reste constante, $T_n = 0$ et $V_{nn} = cte$.

Passant aux approximations de Hartree [4] et Hartree-Fock [5], qui supposent toujours l'immobilité des noyaux. Quoique la première approximation traite la partie électronique seulement, on reste devant un problème de N électrons en interaction. Hartree considère que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Sur le plan du bilan énergétique, une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange "E_{ech}", qui rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment ; c'est-à-dire ; l'approche de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli. Les équations de Hartree-Fock diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange.

I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [6] et Enrico Fermi [7], les premiers qui ont traité les interactions électroniques et l'énergie cinétique en supposant que la densité électronique est homogène. Elle stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de la fonctionnelle de la densité électronique.

Ce modèle est amélioré par Dirac, celui qui a ajouté le terme d'échange. En 1964, Kohn et Sham établissent les relations entre l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique $E[\rho(\vec{r})]$, qui sont largement utilisées dans le calcul des différentes propriétés physiques. Les équations de Kohn et Sham sont implémentées dans plusieurs codes de calcul ab-initio.

Noter que, la densité électronique est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans un élément de volume, alors, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons.

$$\rho(\vec{r}) = N \int ... \int |\Psi(\vec{x_1}, \vec{x_2}, ..., \vec{x_N})|^2 \, \mathrm{d}\sigma_1 \mathrm{d}\sigma_2 \mathrm{d}r_2 ... \mathrm{d}r_N \tag{I.2}$$

Elle dépend de 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace, et tend vers zéro quand r tend vers l'infinie.

$$\rho(\vec{r} \longrightarrow \infty) = 0 \tag{I.3}$$

$$\int \rho(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r} = N \tag{I.4}$$

I.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT appropriée au traitement des systèmes de N électrons en interaction est développée par Hohenberg-Kohn en 1964 sur la base d'une étude qui a montré l'existence d'une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur V_{ext} et la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$, ce qui permet de décrire V_{ext} comme une fonctionnelle de $\rho_0(\vec{r})$ à l'état fondamental. Par conséquent, l'énergie totale du système est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$; c'est-à-dire ; Toutes les propriétés d'un système dans son état fondamental sont complètement déterminées par sa densité [8], elle même obtenu par un principe variationnel appliqué à la fonctionnelle de l'énergie du système $E[\rho(\vec{r})]$.

Théorème 1

Le potentiel externe V_{ext} est complètement déterminé par la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$V_{ext}(\vec{r}) \longrightarrow \rho_0(\vec{r}) \tag{I.5}$$

La connaissance de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ détermine le potentiel externe. Sachant que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état. Ceci donne l'objet d'un deuxième théorème.

Théorème 2

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = min\ E[\rho(\vec{r})] \tag{I.6}$$

Ce théorème montre d'une part qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique, et d'autre part cette énergie obéit au principe variationnel.

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\mathrm{d}\vec{r} \tag{I.7}$$

Avec $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle qui est valable pour n'importe quel système d'électrons :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = <\Psi|T_e + V_{e-e}|\Psi> \tag{I.8}$$

Avec : T_e représente l'énergie cinétique des électrons ; V_{e-e} est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne pas d'informations sur la forme de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$.

I.4 Les équations de Kohn et Sham

Les approximations précédentes restent insuffisantes pour décrire complètement le système à N électrons. Alors que, les équations de Kohn et Sham [9] permettent d'obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. L'idée est de remplacer le système réel de N électrons en interaction entre eux, par un système fictif d'électrons indépendants les uns des autres (Fig.I.1), mais l'énergie et la densité électronique du nouveau système est conservée :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\mathrm{d}\vec{r} \tag{I.9}$$

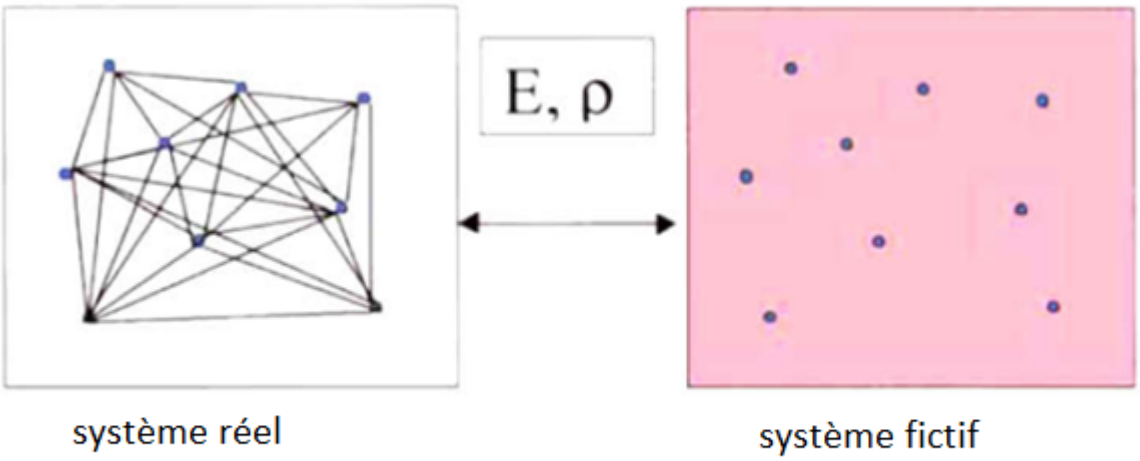


Fig. I.1 – Schéma illustrant le concept du système fictif d'électrons indépendants

Kohn et Sham séparent les termes interagissant ou non, et l'équation de l'énergie du système devient [9] :

$$E[\rho(\vec{r})] = \underbrace{T_S[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\mathrm{d}\vec{r}}_{\text{non interagissants}} + \underbrace{[T[\rho(\vec{r})] - T_S[\rho(\vec{r})]] + [E_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]]}_{\text{interagissants}} \tag{I.10}$$

Où les termes interagissants sont la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Alors l'équation de Kohn et Sham devient :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\mathrm{d}\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \tag{I.11}$$

Avec :

$T_S[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissants.

$E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'interaction classique de Coulomb entre les électrons décrite à travers leur densité de charge.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \tag{I.12}$$

$$T_S[\rho(\vec{r})] = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N} |\nabla\Psi_i(\vec{r})|^2 \tag{I.13}$$

$$E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{\vec{r}-\vec{r'}}\,\mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\vec{r'} \tag{I.14}$$

$$H_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\overrightarrow{\nabla}_i + V_{effectif}(\vec{r}) \tag{I.15}$$

L'hamiltonien (éq. I.15) devient :

$$H_{KS} = T_e + V_{effectif} = T_e + \{V_{ee} + V_H + V_{ext}\} \tag{I.16}$$

Les équations de Kohn et Sham mono-électroniques seront de la forme :

$$[H_{KS}(\vec{r}) - \epsilon_i]\Psi_i(\vec{r}) = 0 \tag{I.17}$$

Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait généralement d'une manière itérative (cycle auto-cohérent), comme décrite sur la figure I.2. La procédure commence en connaissant par exemple la structure cristalline. Puis, on calcule les densités des différents constituant atomiques, ce qui conduit à une densité initiale du cristal ρ^{in}, qui sera le point de départ du cycle auto-cohérent. Ensuite, à partir de ρ^{in} on calcule le potentiel de Kohn-Sham :

(i) Le potentiel externe V_{ext} est typiquement la somme des potentiels nucléaires centrés aux positions atomiques ;

(ii) Le potentiel de Hartree V_H peut être calculé par intégration directe de la densité ;
(iii) Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est défini par la dérivée par rapport à la densité de l'énergie d'échange-corrélation donnée par une des approximations LDA, GGA,... etc. Après calcul du potentiel et résolution de l'équation $H_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$, la nouvelle densité de charge ρ^{out} est construite avec les vecteurs propres. On compare ensuite ρ^{out} et ρ^{in}, si elles sont différentes, on les mélange afin de construire une nouvelle densité qui sera réutilisée de nouveau pour le cycle auto-cohérent. Celui-ci s'arrête quand certains critères de convergences sont vérifiés.

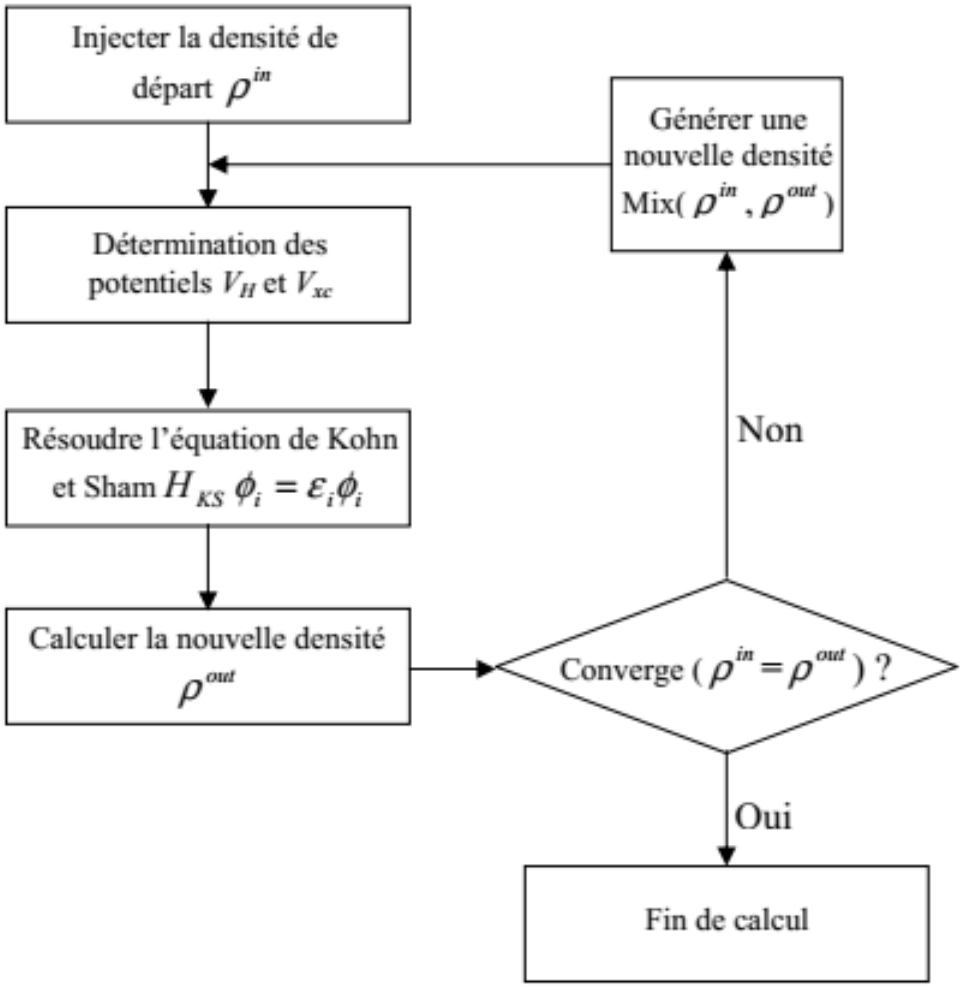


Fig. I.2 – Principe du cycle auto-cohérent

I.5 Approximations de l'échange-corrélation

I.5.1 Approximation de la densité de spin locale (LSDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) se base sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons, en supposant que la densité $\rho(\vec{r})$ est localement uniforme. La densité ne change pas d'un point à un autre dans le gaz, elle est comme une constante pour tous les électrons. Cette approximation permet de décrire les systèmes dans lesquels la densité varie faiblement dans l'espace

[10]. La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} qui dépend de plusieurs paramètres comme la densité électronique s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\, \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\, \mathrm{d}\vec{r} \tag{I.18}$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron.

L'approximation de la densité de spin locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) est utilisée pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\, \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]\, \mathrm{d}\vec{r} \tag{I.19}$$

avec :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = (-\frac{3}{4})(-2)^{1/3}(\frac{3}{\pi})^{1/3} \int \rho_{\uparrow}(\vec{r})^{3/4}\, \rho_{\downarrow}(\vec{r})^{3/4}\, \mathrm{d}\vec{r} \tag{I.20}$$

Donc, la répartition des électrons selon leurs spins permet de déduire le moment magnétique des systèmes étudiés.

I.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fonde sur le modèle du gaz d'électrons, de densité électronique uniforme. Cependant, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes ; c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized Gradient Approximation) [11], parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie selon l'approximation GGA comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\, \mathrm{d}\vec{r} \tag{I.21}$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différentes. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique. Il existe plusieurs versions de la GGA et on cite par exemple [11, 12] :

GGA-PBE : introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,

GGA-WC : introduite par Wu-Cohen en 2006,

GGA-EV : introduite par Engel et Vosko,

GGA-PBEsol : une version révisée en 2008 de GG-PBE ; bien adaptée à l'étude des systèmes solides.

Noter qu'il est possible d'introduire les deux états de spin comme le cas de LSDA pour étudier des systèmes magnétiques.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \epsilon_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow]\, \rho(\vec{r})\, \mathrm{d}^3r \tag{I.22}$$

Pour l'ensemble de nos calculs, nous avons utilisé pour l'évaluation de l'effet échange-corrélation, l'approximation GGA-PBEsol.

I.6 Méthode des pseudopotentiels

L'approximation des pseudopotentiels est utilisée pour simplifiée la description des systèmes complexes. Elle a été introduite par Hans Hellmann en 1934 [13]. Les propriétés physico-chimiques des systèmes dépendent fortement des électrons de valence, il est donc raisonnable de ne pas prendre en compte les électrons de cœur, car ils ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et qu'ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique [14]. Cette approche permet alors de les regrouper avec les noyaux pour former des ions rigides : *c'est l'approximation du cœur gelé* ; ou d'une autre manière, faire remplacer les effets des électrons de cœur sur les électrons de valence par un potentiel fictif appelé le *pseudopotentiel*. On peut faire la distinction entre les deux types d'électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales des électrons de cœur sont les plus basses énergétiques, localisées près du noyau. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux (voir la figure I.3). En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau.

Les pseudopotentiels sont dérivés d'un état de référence atomique, exigeant que les états propres du pseudopotentiel et de tous les électrons de valence aient les mêmes énergies et amplitudes et donc la même densité en dehors d'un rayon de coupure r_c du noyau choisi (Fig.I.3). On dit que les pseudopotentiels avec un rayon de coupure plus grand sont plus mous, plus rapidement convergents, mais en même temps moins transférables, ce qui est moins précis pour reproduire des caractéristiques réalistes dans des différents environnements [16].

Dans la figure I.3 :

(i) les fonctions d'onde Ψ, représentant les électrons de cœur, sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde Ψ_{pseudo} ;

(ii) $\Psi_{pseudo} = \Psi$ se réalise à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et, à l'intérieur de cette sphère, la forme de Ψ_{pseudo} est choisie de manière à supprimer les fortes oscillations dans la région du cœur ;

(iii) les Ψ_{pseudo} obtenues, peuvent être représentées dans l'espace de Fourrier par un nombre très

réduit d'ondes planes, et ce développement dans une base d'ondes planes va réduire considérablement le temps de calcul numérique ;

(iv) Le potentiel V sera traité de même façon que Ψ.

Dans le code CASTEP, on trouve deux types de pseudopotentiels : le pseudopotentiel à norme conservée, et le pseudopotentiel ultrasoft. Celui-ci qu'a été utilisé dans ce mémoire, pour calculer les propriétés électroniques et magnétiques des composés $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$.

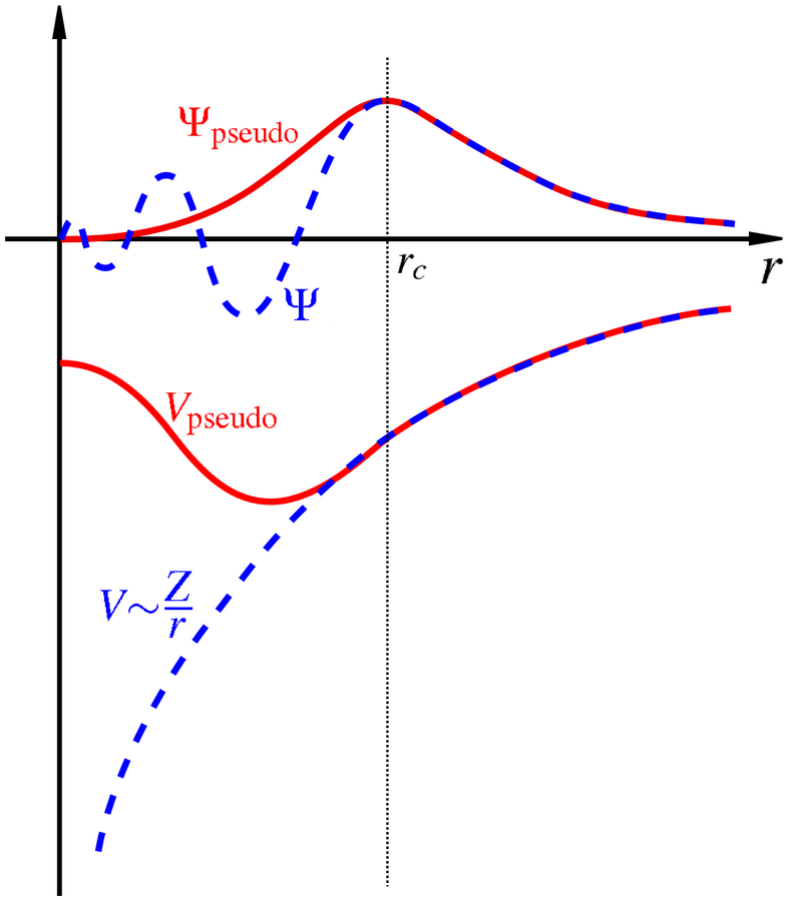


Fig. I.3 – Pseudisation de V et Ψ

I.7 La base d'ondes planes

En 1929, Bloch a démontré que dans un système cristallin périodique [15], la fonction d'onde mono-électronique Ψ_i peut être exprimée comme le produit d'une onde plane par une fonction $u_i(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau cristallin :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})\, e^{i\,\vec{k}\vec{r}} \tag{I.23}$$

Avec : $u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R})$, $\vec{R}$ est le vecteur du réseau direct.

La composante périodique $u_i(\vec{r})$ peut s'écrire comme la somme des composantes de Fourier :

$$u_i(\vec{r}) = \sum C_{ik}\, e^{i\,\vec{G}\vec{r}} \tag{I.24}$$

avec : $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque.
Donc, la fonction d'onde Ψ peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi_{ik} = \sum C_{ik}(\vec{G})\, \mathrm{e}^{i\,(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \tag{I.25}$$

L'utilisation des ondes planes pour décomposer les orbitales de Kohn et Sham conduit a une forme particulièrement simple des équations aux valeurs propres de la matrice hamiltonienne suivante :

$$\sum_{j=1}^{p}(H_{ij} - \epsilon_n\, \epsilon_{ij})C_j^m = 0 \tag{I.26}$$

Après l'intégration sur r, la formule devient :

$$\sum_{\vec{G'}} \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{G}+\vec{k})\, \delta_{GG'} + V_{ext}(\vec{G}+\vec{G'}) + V_H(\vec{G}+\vec{G'}) + V_{xc}(\vec{G}+\vec{G'})\, C^n_{k+G'} = \epsilon^n_k\, C^n_{k+G'} \tag{I.27}$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait un nombre infini d'ondes planes, mais en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cutoff}. Le choix de la base est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à cette limite :

$$\frac{\hbar^2}{2m}|k+G|^2 \leq E_{cutoff} \tag{I.28}$$

Pour obtenir une bonne base d'ondes planes, il suffit d'augmenter E_{cutoff}.

En physique du solide, l'étude sera limitée à la première zone de Brouillon, qui contient un nombre infini des points-k. Pour résoudre ce problème il faut prendre en considération la symétrie des points-k dans la 1ZB, donc il suffit de prendre un échantillon de point-k [16]. Il existe plusieurs méthodes d'échantillonnage telles que : celles de Chadi et Cohen, d'Evarestov et Smirnov ou celle de Monkhorst et Pack. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisé dans nos calculs.

Bibliographie

[1] A. F. Al Alam, *Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques*, Thèse de Doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I (2009).

[2] E. Schrödinger, *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*, Physical Review 28, 1049 (1926).

[3] M. Born, J. R. Oppenheimer, *On the Quantum Theory of Molecules*, Ann Physik 84, 458 (1927).

[4] V. Sahni, Z. Qian, *Atomic shell structure in Hartree theory*, Chemical Physics 114, 8784 (2001).

[5] J. C. Slater, *A Simplification of the Hartree-Fock Method*, Physical Review 81, 385(1951).

[6] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 23, 542 (1927).

[7] E. H. Lieb, *A Brief Review of Thomas-Fermi Theory*, Princeton University, P. O. Box 708, (2000).

[8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review 136, B864 (1964).

[9] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Corrélation*, Physical Review 140, A1133 (1965).

[10] Th. Starkloff, J. D. Joannopoulos, *Local pseudopotential theory for transition metals*, Physical Review B16, 5212 (1977).

[11] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters 77, 3865 (1996).

[12] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces*, Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008).

[13] H. Hellmann, *A New Approximation Method in the Problem of Many Electrons*, The Journal of Chemical Physics 3, 61 (1935).

[14] U. V. Barth, C.D. Gelatt, *Validity of the frozen-core approximation and pseudo-potential theory for cohesive energy calculations*, Physical Review B21, 2222 (1980).

[15] J. Korringa, *On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal*, Physica 13, 392 (1947).

[16] N. Richard, *Actinides et terres rares sous pression : approche pseudo potentiel*, Thèse de doctorat, CEA/DAM Île-de-France (2002).

Chapitre II

Magnétisme et alliages Heusler

Sommaire

II.1 Introduction **17**
II.2 Magnétisme microscopique **17**
II.3 Classification des matériaux magnétiques **17**
II.4 Magnétisme macroscopique **20**
II.5 Anisotropie magnétique **21**
II.6 Alliages Heusler **22**
II.6.1 Les types d'alliages Heusler 22
II.6.2 Origine de la bande interdite 24
II.7 La courbe de Slater-Pauling **25**
Bibliographie **27**

II.1 Introduction

La spintronique est un nouveau domaine de la science, elle a attiré une attention croissante au cours des 35 dernières années [1]. Elle se concentre sur l'exploration de propriétés des matériaux dans lesquels les courants polarisés en spin jouent un rôle clé, ceci implique le développement de matériaux et de dispositifs nano-électroniques avancés. L'importance des matériaux spintroniques est justifiée par diverses applications : capteurs de champ magnétique hautement sensibles, fabrication de têtes de lecture et écriture de l'information, stockage magnétique ...etc. Leur développement est basé sur la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) et du couplage magnétique inter-couches oscillatoires dans des multicouches magnétiques au début des années 1990.

II.2 Magnétisme microscopique

Le magnétisme dans un solide provient principalement des électrons et des noyaux qui le forment [2]. La contribution des noyaux est négligeable à cause de leurs grandes masses en comparaison avec celles des électrons. Dans le modèle de Bohr, les électrons font des mouvements orbitaux et des rotations de spin, et comme un électron a une charge, le moment magnétique apparaît comme conséquences de ces rotations. Le moment magnétique généré par le mouvement orbital ou de spin d'un seul électron est appelé magnétron de Bohr. En tenant compte le principe du Pauli et de la structure électronique du solide, les moments magnétiques provenant des électrons appariés s'annulent et ne contribuent pas au moment magnétique total du solide. Dans le cas des éléments de terres rares dont l'orbitale f n'est pas entièrement occupée, le moment magnétique total est dû à deux contribution : les moments magnétiques orbitaux et ceux de spins. Cette classe d'éléments peut être entièrement décrite en appliquant la règle de Hund. Alors que, pour les métaux de transition dont l'orbitale d est partiellement remplie, le moment magnétique résultant vient pratiquement des spins, car, le moment magnétique orbital est bloqué par le champ cristallin des atomes environnants. Par conséquent, un seul électron non apparié dans un matériaux formé d'éléments de transition possède un moment magnétique égale à $1\mu_B$. Pour les métaux de transition binaires, l'aimantation maximale est obtenue pour les alliages $FeCo$, et est correspond à $2,4\mu_B$.

II.3 Classification des matériaux magnétiques

D'après la littérature, on distingue cinq types de matériaux magnétiques :

a/ Matériaux diamagnétiques

Dans cette classe, il n'y a pas d'électrons non appariés, de sorte que les moments magnétiques intrinsèques des électrons ne peuvent produire aucun effet (Fig.II.1). Dans ce cas, l'aimantation provient des mouvements orbitaux des électrons, qui peuvent être compris classiquement comme suit : quand un matériau est placé dans un champ magnétique, les électrons entourant le noyau subiront, en plus de leur attraction de Coulomb sur le noyau, une force de Lorentz provenant du champ magnétique appliqué. Selon la direction dans laquelle l'électron est en orbite, cette force peut augmenter la force centripète sur les électrons, en les tirants vers le noyau, ou elle peut diminuer la force, en les éloignant du noyau. Cet effet augmente systématiquement les moments magnétiques orbitaux qui sont alignés dans une direction opposée et diminue ceux qui sont orientés parallèlement au champ appliqué (loi de Lenz). Il en résulte un petit moment magnétique opposé, au champ appliqué [3].

b/ Matériaux paramagnétiques

Dans un matériau paramagnétique (Fig. II.1), il existe des électrons non appariés ; c'est-à-dire ; des orbitales atomiques ou moléculaires contenant exactement un électron. Alors que, le principe d'exclusion de Pauli exige que les électrons appariés aient leurs moments magnétiques intrinsèques (spin) pointant dans des directions opposées, provoquant l'annulation du moment magnétique résultant, les électrons non appariés qui sont libres d'aligner leurs moments magnétiques dans n'importe quelle direction résultante. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, ces moments magnétiques auront tendance à s'aligner suivant sa direction. Dans un solide paramagnétique, l'orientation des moments est gouvernée d'une part par l'interaction entre ces moments et d'autre part par l'agitation thermique qui tend à les désorienter [3].

c/ Matériaux ferromagnétiques

Un ferromagnétique (Fig. II.1), est comme une substance paramagnétique, il a des électrons non appariés. Cependant, en plus de la tendance du moment magnétique intrinsèque des électrons à être parallèle au champ appliqué, il existe également une tendance naturelle à l'orientation parallèle de ces moments pour maintenir un état d'énergie réduite. Ainsi, même en l'absence de champ appliqué, les moments des électrons s'alignent spontanément, parallèlement les uns aux autres. Chaque substance ferromagnétique subit une transition de type ferromagnétique-paramagnétique à une température ; appelée température de Curie (T_C). Le ferromagnétisme ne se produit naturellement que dans quelques substances ; les plus courants sont le fer (Fe), le nickel (Ni), le cobalt (Co), leurs alliages et certains alliages des terres rares [3].

d/ Matériaux antiferromagnétiques

Dans une substance antiferromagnétique (Fig. II.1), contrairement au ferromagnétique, les moments magnétiques intrinsèques des électrons de valence voisins ont tendance à pointer dans des directions opposées. Lorsque tous les atomes sont disposés dans une substance de sorte que chaque voisin est un moment antiparallèle, la substance est antiferromagnétique. Le moment magnétique total résultant nul, et ce comportement est principalement observé à basse température. Quand la température augmente, cette famille de matériaux subissent une transition de type antiferromagnétique-paramagnétique à une température ; appelée température de Néel (T_N) [3].

e/ Matériaux ferrimagnétiques

Comme dans le ferromagnétisme (Fig. II.1), le ferrimagnétisme conserve une magnétisation en l'absence de champ appliqué. Cependant dans ce type, les paires voisines de moments magnétiques ont tendance à pointer dans des directions opposées, comme le cas antiferromagnétique. Ces deux propriétés sont justifiées par un arrangement géométrique optimal, où les moments magnétiques d'un sous-réseau pointent dans une direction, et ont des modules différents que ceux de l'autre sous-réseau qui s'orientent dans la direction opposée. La première substance ferrimagnétique découverte, est la magnétite [3].

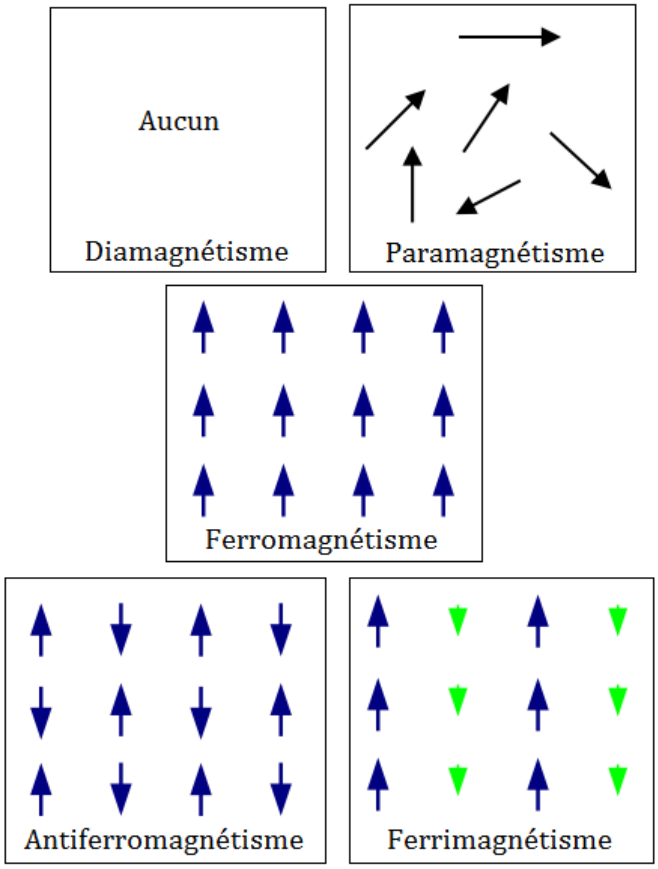


Fig. II.1 – Schéma montrant les différents arrangements magnétiques

II.4 Magnétisme macroscopique

Deux modèles ont été développés, et qui ne sont que des approximations d'une réalité souvent plus complexe : magnétisme localisé et magnétisme itinérant [2–4, 13]. Le premier consiste à considérer que les électrons responsables du magnétisme restent parfaitement localisés autour de leurs noyaux ; et se trouvent dans un état électronique assez proche des ions (ou atomes) libres (exemple : les terres rares). Ce magnétisme apparait aussi dans les alliages Heusler. Le mécanisme d'échange intra-atomique favorise l'alignement parallèle que celui antiparallèle (d'après règle de Hund). A l'opposé, le modèle du magnétisme des électrons itinérants considère que les électrons responsables du magnétisme sont des électrons de conduction totalement délocalisés et libres de parcourir toute direction dans le matériau. Dans ce mécanisme, il est plus difficile de séparer le processus d'apparition d'un moment magnétique, du processus d'interaction des moments magnétiques atomiques. L'apparition du magnétisme résulte en fait, d'une instabilité collective des bandes d (partiellement remplie), ce qui conduit d'ailleurs à des moments atomiques moyens qui ne sont pas un nombre entier de magnéton de Bohr (μ_B), comme le cas des alliages à base de métaux de transition.

Certaines grandeurs magnétiques macroscopiques peuvent être déterminées expérimentalement telles que l'aimantation à saturation (M_S : moment magnétique par unité de volume) et la susceptibilité magnétiques (χ : représente la réponse de la matière à un champ magnétique appliqué).

En particulier, l'aimantation magnétique en fonction du champ appliqué d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique à la forme d'un cycle d'hystérésis (Fig. II.2) [5]. Même lorsque le champ est retiré ($H = 0$), une partie de l'aimantation est conservée (aimantation rémanente, M_r). Pour démagnétiser et avoir une aimantation nulle, il faut appliquer le champ magnétique dans le sens opposé (correspond à $H = H_c$: champ coercitif). L'aimantation préfère s'orienter suivant des directions que d'autres.

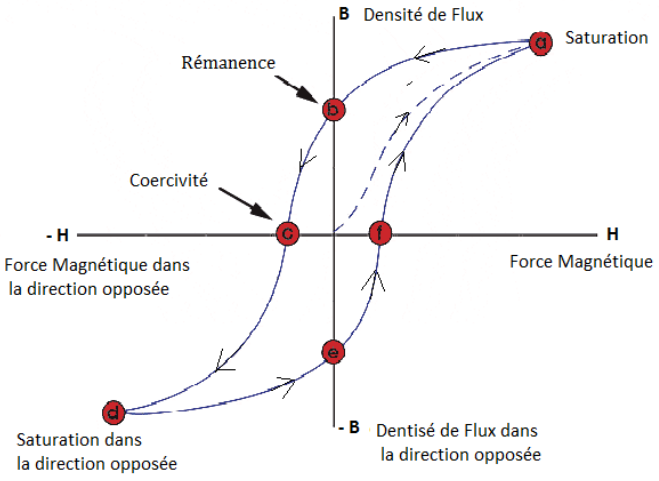


Fig. II.2 – Illustration du cycle d'hystérésis

II.5 Anisotropie magnétique

Nous avons vu dans la section précédente que l'aimantation d'un matériau cristallin tend à s'orienter préférentiellement selon des directions cristallographiques définies : c'est l'une des caractéristiques de l'anisotropie magnétique [5, 7]. Elle s'explique par la symétrie de l'environnement local des atomes magnétiques. Dans les liquides et les matériaux amorphes, la contribution aléatoire des environnements locaux conduit généralement à une anisotropie macroscopique nulle. Deux types principaux d'interaction sont à l'origine de l'anisotropie magnétique :
(i) l'interaction spin-orbite qui couple l'aimantation au réseau cristallin ;
(ii) l'interaction dipolaire (de longue portée), qui est à l'origine de l'anisotropie de forme.

Nous présentons ici quelques types d'anisotropies magnétique :

a/ Anisotropie magnétocristalline

Soient $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux axes cristallins d'un cristal cubique (cas par exemple du fer et du nickel). Il est possible de développer l'énergie libre suivant les puissances de ces cosinus directeurs. Les propriétés de symétrie $E(M) = E(-M)$ imposent que le développement soit pair par rapport à la direction de l'aimantation ; les α_i apparaissent en puissances paires. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{Mc} est donnée par [13] :

$$E_{Mc} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \tag{II.1}$$

Dans le cas d'un cristal possédant une symétrie hexagonale (cas du cobalt) ou quadratique, on peut développer l'énergie en fonction de l'angle θ de l'aimantation par rapport à l'axe c comme suit :

$$E_{Mc} = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta \tag{II.2}$$

Les coefficients K_1 et K_2 sont appelés respectivement constantes d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre et du deuxième ordre.

b/ Anisotropie de forme

C'est une anisotropie qui tient compte la forme du matériau magnétique. Le champ démagnétisant d'un solide d'aimantation M (de forme ellipsoïdale) est donné par [13] :

$$H_d = -\tilde{D} \cdot M \tag{II.3}$$

où $\tilde{D}$ est le tenseur démagnétisant. Voici certaines conséquences :
Dans le cas où la forme est sphérique, $\tilde{D}$ est diagonal et $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz} = \frac{1}{3}$;
Pour une couche mince (Oz : perpendiculaire à la couche) ; $D_{xx} = D_{yy} = 0$ et $D_{zz} = 1$.

L'énergie d'interaction d'un aimant permanent d'aimantation M avec son champ démagnétisant est de la forme :

$$E = -\frac{1}{2}\mu_0 M \cdot H = \frac{1}{2}\mu_0 M \cdot (\tilde{D} \cdot M) \tag{II.4}$$

Le facteur$\frac{1}{2}$ est introduit pour ne pas compter les interactions entre dipôles deux fois.
Dans le cas d'une couche mince on obtient :

$$E_{dip} = \frac{1}{2}\mu_0 M^2 \cos^2\theta \tag{II.5}$$

Où θ est l'angle de l'aimantation par rapport à la normale de la couche mince.

c/ Anisotropie magnétoélastique

L'énergie magnétoélastique est due à l'interaction entre l'aimantation et les déformations mécaniques du réseau cristallin. Elle est obtenue à partir du développement de l'énergie en série de Taylor sur les composantes du tenseur de déformation [13] :

$$E = E_0 + \sum_{i \geq j} \frac{\partial E}{\partial e_{ij}} e_{ij} + ... \tag{II.6}$$

Où les e_{ij} désignent les composantes du tenseur de déformation. E_0 doit satisfaire la symétrie cubique, mais les termes $\frac{\partial E}{\partial e_{ij}} e_{ij}$ peuvent avoir une symétrie plus basse car ils se réfèrent au cristal déformé. Si, on se restreint aux termes du premier ordre en déformation e_{ij}, dans le cas d'un cristal cubique, l'énergie magnétoélastique se met donc sous la forme :

$$E_{ME} = B_1(\alpha_1^2 e_{xx} + \alpha_2^2 e_{yy} + \alpha_3^2 e_{zz}) + B_2(\alpha_1\alpha_2 e_{xy} + \alpha_2\alpha_3 e_{yz} + \alpha_1\alpha_3 e_{xz}) \tag{II.7}$$

Avec B_i des constantes, et pour un cristal hexagonal :

$$E_{ME} = B_1(\alpha_1^2 e_{xx} + \alpha_2^2 e_{yy} + 2\alpha_1\alpha_2 e_{xy}) + B_2 e_{zz}(1-\alpha_3^2) + B_3(e_{xx}+e_{yy})(1-\alpha_3^2) + B_4(\alpha_2\alpha_3 e_{yz} + \alpha_1\alpha_3 e_{xz}) \tag{II.8}$$

II.6 Alliages Heusler

II.6.1 Les types d'alliages Heusler

Les matériaux semi-métalliques ont attiré beaucoup d'attention dans la recherche scientifique, en particulier ces vingt dernières années à cause de leurs applications possibles en spintronique. L'introduction du spin dans les dispositifs électroniques classiques à base des semi-conducteurs présente plusieurs avantages, tels que la non-volatilité de l'information, l'augmentation de la vitesse de traitement des données, la diminution de la consommation d'énergie électrique et augmentation des densités d'intégration [8–11]. Dans ce type de matériaux, au niveau de Fermi (E_F) : les deux bandes de spin montrent un comportement complètement différent. Les bandes de spins

majoritaires (spin vers le haut) montrent un comportement typiquement métallique, justifié par le chevauchement des bandes de valence et de conduction, et les bandes de spin minoritaire (spin vers le bas) présentent un comportement semi-conducteur, justifié par une bande interdite. L'existence de l'écart énergétique conduit à une polarisation en spin de 100% au niveau E_F. La polarisation $P(\%)$ en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, est donnée par la formule suivante :

$$P(\%) = \left[\frac{D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F)}{D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F)}\right] 100 \tag{II.9}$$

Parmi les matériaux qui peuvent envisager le comportement semi-métallique, on trouve les alliages Heusler. Les différentes combinaisons possibles entre les éléments chimiques du tableau périodique, afin de former un alliage de type Heusler sont données dans la figure II.3, selon le schéma des couleurs ($rouge - bleu - vert$) [11].

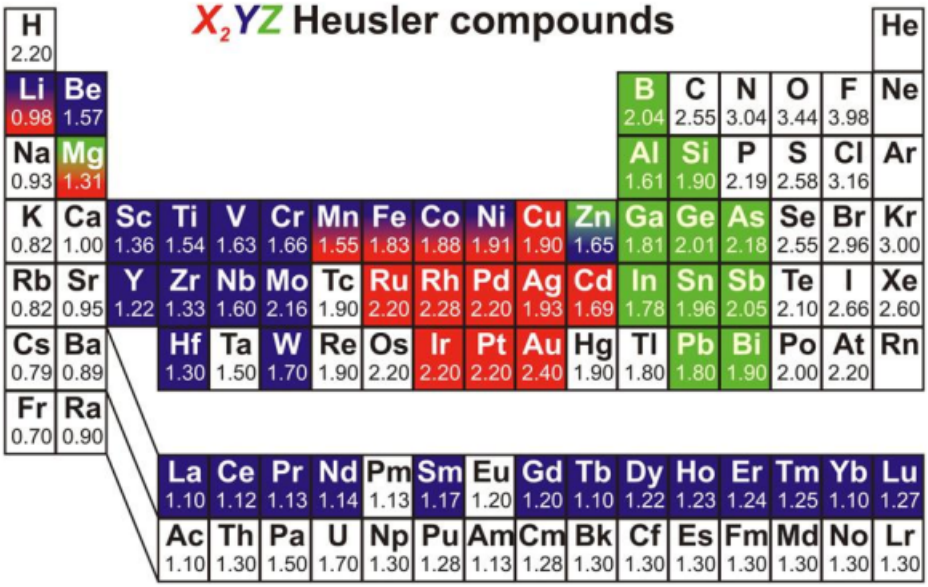
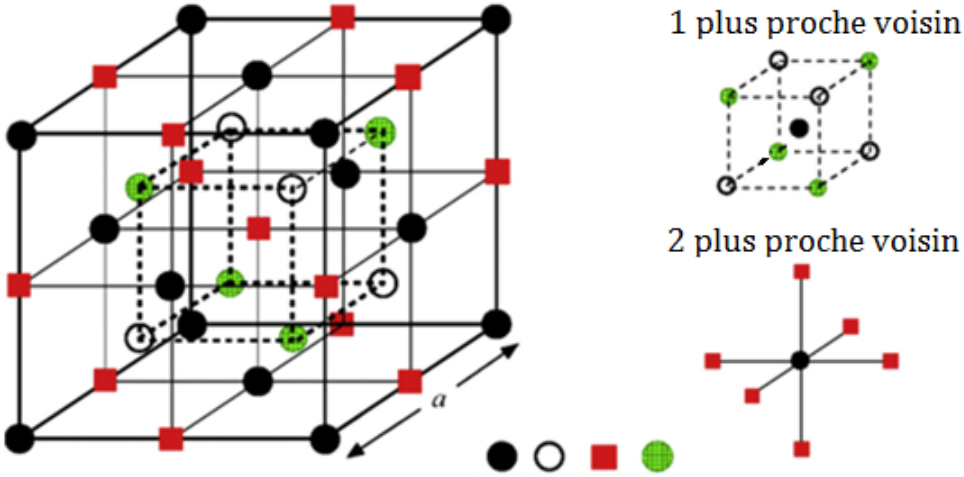


Fig. II.3 – Tableau périodique des alliages Heusler

Les premiers alliages Heusler étudiés cristallisent dans la structure $L2_1$ [9], dont le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ ($SG = 225$). Formée de l'interpénétration de 4 sous-réseaux cfc (voir Fig. II.4), ils sont connus sous le nom composés full-Heusler. Si les quatre sous-réseaux sont occupés par des atomes différents, une structure de Heusler quaternaire ($XX'YZ$) est obtenue, de symétrie différente, d'espace de groupe $F\bar{4}3m$ ($SG = 216$). Il est aussi possible de laisser l'un des quatre sous-réseaux inoccupé, ainsi, la structure ternaire XYZ (structure de type $C1_b$) peut se former et d'espace de groupe identique que celui des alliages quaternaires. Les composés XYZ sont souvent appelés composés semi(demi)-Heusler [12]. Les alliages $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$ que nous allons étudier dans ce mémoire font partie des alliages Heusler quaternaires.



	A	B	C	D
Semi–Heuslers ($C1_b$) : XYZ	X	Y		Z
Full–Heuslers ($L2_1$) : X_2YZ	X	Y	X	Z
Quaternary Heuslers : (XX')YZ	X	Y	X'	Z
Inverse Heuslers (XA) : X_2YZ	X	X	Y	Z

Fig. II.4 – Construction schématique des composés Heusler

II.6.2 Origine de la bande interdite

Les alliages $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$ sont formés de trois éléments de transition : Co, Rh (Ru) et Mn, et un élément sp qui est le Si. Donc, il est intéressant de chercher d'où vient le gap énergétique. L'origine de celui-ci dans les alliages Heusler vient de l'hybridation des orbitales $d_\downarrow$ [8, 10]. Les lettres $d_{i=1,..,5}$ sur la figure II.5 correspondent respectivement aux orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. Cette figure montre les recouvrements entre les orbitales d de valence des composés $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$, afin d'obtenir des orbitales moléculaires liantes et anti-liantes. Les symboles e_g, e_u, t_{1u}, t_{2g} sont utilisés comme nomenclature chimique qui décrit la forme de l'orbitale hybride.

Les orbitales d_4 et d_5 s'hybrident pour former une orbitale anti-liante e_u et une liante e_g, les deux sont doublement dégénérées. Les orbitales d_1, d_2 et d_3 s'hybrident pour constituer deux orbitales triplement dégénérée, une est liante t_{2g} et l'autre est anti-liante t_{1u} (Fig. II.5 (a)). L'hybridation aura lieu pour des orbitales de même énergie, nous vérifions ce concept dans les spectres des densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) des différents états d des éléments Co, X' et Mn des composés $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$. Les orbitales e_g du site de Co peuvent seulement se coupler avec les orbitales e_g du site de X' ou du site de Mn.

La figure II.5 (b) montre que l'orbitale $2e_g$ (dégénérée deux fois) de $Co - X'$ s'hybride avec les orbitales d_4, d_5 de Mn et forment une orbitale liante et une autre anti-liante, les deux de type $2e_g$. L'orbitale $3t_{2g}$ (dégénérée trois fois) de $Co - X'$ s'hybride avec les orbitales d_1, d_2, d_3 de Mn,

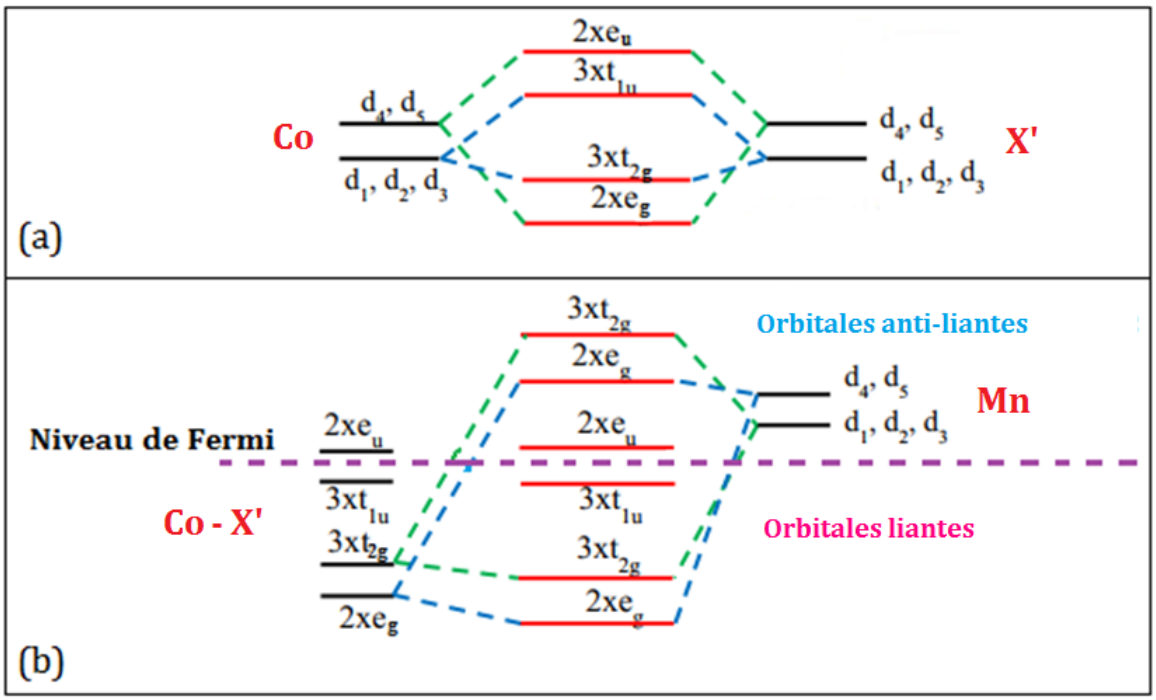


Fig. II.5 – Diagramme d'hybridation des orbitales d pour $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$

dont trois qui sont liantes $3t_{2g}$, situées au-dessous du niveau Fermi et trois autres anti-liantes $3t_{2g}$ localisées au-dessus du niveau E_F.

L'interaction avec Mn libère cinq orbitales hybridées ($3t_{1u}$ et $2e_u$) de $Co - X'$. Les $3t_{1u}$ sont situées en bas de E_F et les $2e_u$ en haut de E_F. La raison en est qu'il n'existe aucuns états de l'atome Mn qui représentent la même symétrie avec les orbitales anti-liantes de $Co - X'$ [10, 12]. Par conséquent, l'apparition d'une bande interdite au niveau de Fermi des bandes minoritaires ($d_\downarrow$), la largeur du gap dépend de l'interaction $Co - X'$.

L'orbitale p de Si d'énergie basse en comparaison avec les orbitales d des éléments Co, X' et Mn contribue faiblement au gap minoritaire, et donc, l'orbitale s de Si d'énergie très basse ne contribue pas à la formation du gap. Mais, les deux orbitales sp de Si peuvent influent sur la position du niveau E_F, et donc modifient le nombre total des électrons de valence Z_v. Par conséquent, ces états sp jouent un rôle important sur les propriétés magnétiques des composés Heusler [12].

II.7 La courbe de Slater-Pauling

Slater et Pauling [6] ont démontré que le moment magnétique m (en unité : μ_B) des éléments $3d$ et de leurs alliages binaires peut être estimé à partir du nombre moyen d'électrons de valence (Z_v) par atome (Fig. II.6 d'aprés la réf. [8]). Cette figure montre deux zones :

La première présente le caractère localisé du magnétisme pour des structures de type bcc, d'éléments de faible concentration, en terme d'électrons de valence ($Z_v \leqslant 8$). On voit que les

alliages Heusler à base de Cobalt appartiennent à cette zone, et par conséquent obéissent aux lois du magnétisme localisé. La deuxième est réservée au magnétisme itinérant, dont la gamme de concentration d'électrons de valence est supérieur à 8 électrons/atome ($Z_v \geqslant 8$), les structures sont de type fcc et hcp. Généralement, ce sont des métaux de transition. Les deux zones sont séparées par le Fer, qui se trouve à la frontière, avec un nombre des électrons de valence égal à 8 ($Zv = 8$).

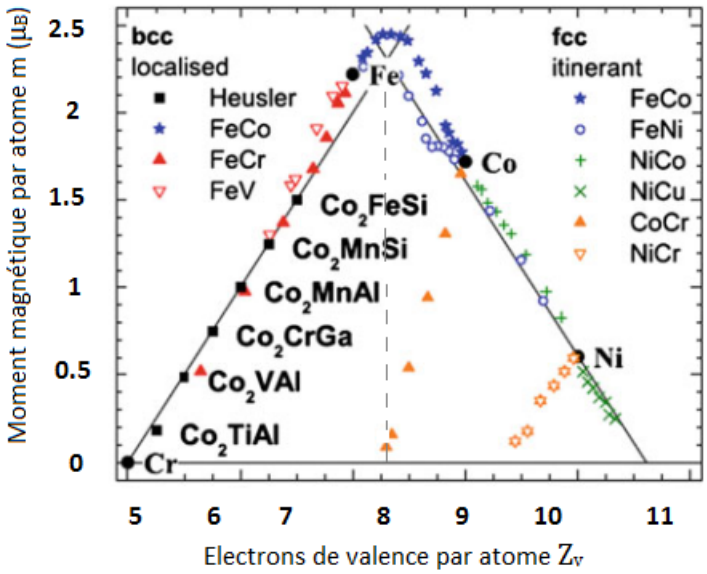


Fig. II.6 – La courbe de Slater-Pauling

La courbe de Slater-Pauling, nous permet de déduire que les composés $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$ de type Heusler vont montrer un caractère localisé. Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$m(\mu_B) = Z_v - 2Z_{\downarrow} \tag{II.10}$$

Où $2Z_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires.

Sachant que le nombre d'électrons minimal dans la bande $d_{\downarrow}$ est environ trois. En négligeant les contributions des électrons s et p, l'équation (II.10) devient :

$$m(\mu_B) = Z_v - 6 \tag{II.11}$$

Pour les composés semi-Heusler XYZ, qui sont formés de trois atomes par maille primitive, l'équation (II.11) donne :

$$m(\mu_B) = Z_v - 18 \tag{II.12}$$

On suit le même raisonnement, on trouve pour les composés X_2YZ (ou $XX'YZ$) l'équation donne :

$$m(\mu_B) = Z_v - 24 \tag{II.13}$$

Bibliographie

[1] C. Felser, G. H. Fecher, *Spintronics : From Materials to Devices*, Springer, Dordrecht (2013).

[2] S. Blundell, *Magnetism in Condenced Matter*, University of OXFORD, New York (2001).

[3] D. Gignoux, M. Schlenker, *Magnetism Fundamentals*, *É.* du TREMOLET de LACHEISSERIE, USA (2005).

[4] M. A. Raoux, *Magnétisme orbital et aspects géométriques de la théorie des bandes*, Thèse de Doctorat, Université Paris Saclay, France (2017).

[5] P. Monod, J. J. Préjean, B. Tissier, *Magnetic hysteresis of CuMn in the spin glass state*, Journal of Applied Physics 50, 7324 (1979).

[6] A. Williams, V. Moruzzi, A. Malozemoff, K. Terakura, *Generalized Slater-Pauling curve for transition-metal magnets*, IEEE Xplore Digital Library 19, 1983 (1983).

[7] H. T. Diep, *Physique de la Matière Condencée*, DUNOD, Cergy (2003).

[8] C. Felser, A. Hirohata, *Heusler Alloys : Properties, Growth, Applications*, Springer, Heidelberg (2016).

[9] F. Heusler, *Crystal structure and ferromagnetism of manganese-aluminum-copper alloys*, Phys. Ges. 12, 219 (1903).

[10] H. Tuzcuoglu, *Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de* Co_2FeAl, Thèse de Doctorat, Université Paris Nord, France (2014).

[11] H. Zenasni, *Etude Théorique des Propriétés Magnétiques, Electroniques et Structurales des Alliages Heusler*, Thèse de Doctorat, Université Abou Baker BELKAID, Tlemcen (2013).

[12] S. Bahramian, F. Ahmadian, *Half-metallicity and magnetism of quaternary Heusler compounds CoRuTiZ (Z=Si, Ge, and Sn)*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 424, 122 (2017).

[13] N. Guechi, *Élaboration et caractérisations structurale, électrique et magnétique des couches minces de* Fe_xNi_{100-x} *déposées sur* $Si(100)$, Thèse de Magistère, Université Ferhat Abbas, Sétif (2010).

Chapitre III

Résultats et Discussions

Sommaire

III.1 Paramètres du calcul **29**
III.2 Propriétés structurales des composés $CoX'MnSi$ **29**
III.2.1 Structure cristalline 29
III.2.2 État d'équilibre et effet de pression 30
III.3 Propriétés électroniques des composés $CoX'MnSi$ **33**
III.3.1 Zone de Brillouin 33
III.3.2 Structure des bandes 34
III.3.3 Densités d'états (TDOS, PDOS) 37
III.4 Propriétés magnétiques des composés $CoX'MnSi$ **38**
III.4.1 Moment magnétique 38
III.4.2 Polarisation en spin 39
Bibliographie **41**

III.1 Paramètres du calcul

Pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $CoX'MnSi$ ($X' = Ru, Rh$) sous l'effet de la pression hydrostatique, nous avons utilisé la méthode $PP - PW$, qui est implémentée dans le code $CASTEP$. L'effet d'échange-corrélation a été traité par l'approximation $GGA - PBEsol$ en tenant compte des deux états de spin. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément, un pseudopotentiel ultradoux (ou ultrasoft) de Vanderbilt, qui est extrait de la bibliothèque de Materials Studio. Les états de valence considérés au cours de nos calculs sont : Co : $3d^7 4s^2$; Ru : $4d^7 5s^1$; Rh : $4d^8 5s^1$; Mn : $3d^5 4s^2$; Si : $3s^2 3p^2$. Il est important de noter que l'utilisation des pseudopotentiels ultradoux permet de réduire l'énergie de coupure utilisée. Dans ce travail, nous avons utilisé les mêmes paramètres, d'énergie de coupure et du nombre de points-k pour les deux systèmes étudiés. Les tests de convergence que nous avons effectué nous ont conduits à choisir une énergie de coupure de $350eV$ pour $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé avec $8 \times 8 \times 8$ points-k. En ce qui concerne les propriétés électroniques, les structures de bandes ont été calculées suivant le chemin : $W - L - \Gamma - X - W - K$, il est formé de cinq points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les densités d'états (TDOS et PDOS) sont calculées avec une densité de maillage de $20 \times 20 \times 20$ points-k. Les critères de convergence sont : une énergie de $5.10^{-6}(eV/atome)$, une force maximale de $0.01(eV/\mathring{A})$, une contrainte maximale de 0.02 (GPa) et un maximum de déplacement de $5.10^{-4}(\mathring{A})$.

III.2 Propriétés structurales des composés $CoX'MnSi$

III.2.1 Structure cristalline

Les alliages quaternaires de type Heusler ont la formule structurale $XX'YZ$; avec : X, X' et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. Les nombres atomiques de X' et Y sont plus petit que celui de X. Les positions atomiques sont de sites Wychoff : $4a(0,0,0)$; $4b(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; $4c(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ et $4d(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$. Ces coordonnées peuvent être occupées par un des 4 atomes : X, X', Y et Z. En échangeant les positions, trois types d'arrangement sont possibles : $Y_I \equiv \{4d; 4c; 4b; 4a\}$, $Y_{II} \equiv \{4d; 4b; 4c; 4a\}$ et $Y_{III} \equiv \{4d; 4a; 4b; 4c\}$. Ils sont reportées sur le tableau III.1 et représentées dans la figure III.1.

	$4a(0,0,0)$	$4b(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	$4c(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$	$4d(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$
Y_I	Si	X'	Mn	Co
Y_{II}	Si	Mn	X'	Co
Y_{III}	X'	Si	Mn	Co

Tab. III.1 – Les différentes occupations atomiques : Y_I, Y_{II}, Y_{III}

Nous avons calculé l'énergie totale pour les trois configurations (Y_I, Y_{II}, Y_{III}), afin de trouver

l'arrangement atomique qui donne la structure la plus stable. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.2. En se basant sur l'énergie minimale, la comparaison des différentes valeurs obtenues, nous a permet de constaté que Y_I est la structure la plus stable pour les deux composés. Ce résultat est en accord avec ceux reportés dans la référence [1]. Par conséquent, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $CoX'MnSi$ seront étudiées en considérant uniquement la configuration Y_I.

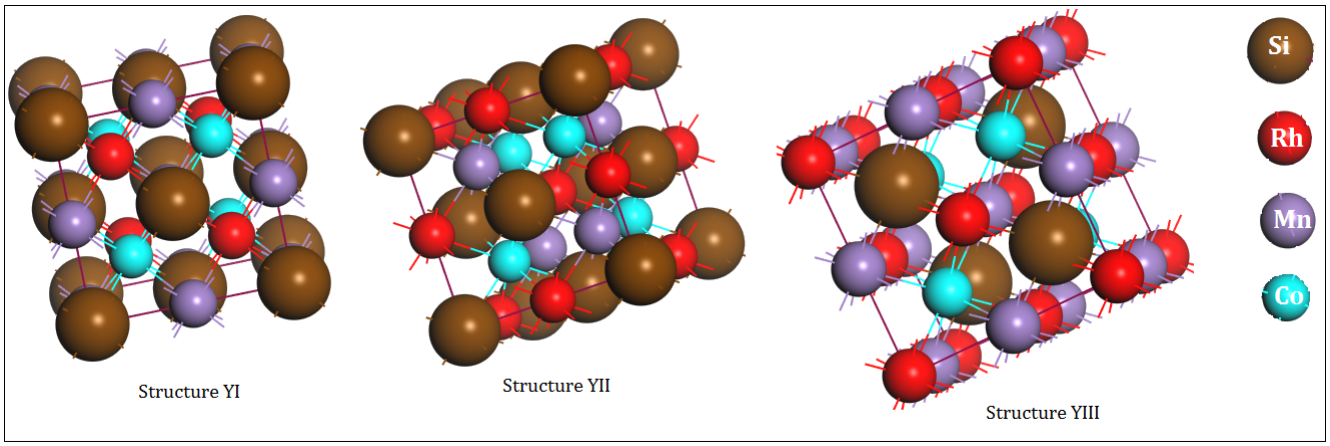


Fig. III.1 – Arrangement des atomes Co, X', Mn et Si dans les configurations : Y_I, Y_{II}, Y_{III}

	$E_{Y_I}(eV)$	$E_{Y_{II}}(eV)$	$E_{Y_{III}}(eV)$
$CoRuMnSi$	$-4397,427764$	$-4395,365186$	$-4395,846132$
$CoRhMnSi$	$-2403,822569$	$-2402,352120$	$-2402,934626$

Tab. III.2 – Valeurs des énergies totales des structures : Y_I, Y_{II}, Y_{III}

III.2.2 État d'équilibre et effet de pression

Dans cette sous section, nous allons déterminer les paramètres de l'état d'équilibre ($P = 0$ GPa , $T = 0$ K) telles que : l'énergie minimale E_0, le paramètre de maille a_0 et aussi le module de compressibilité B. Ensuite, nous allons étudier l'effet de la pression hydrostatique (-8 jusqu'à 25 GPa) sur le paramètre du réseau cristallin et le volume des systèmes étudiés.

Les étapes importantes à suivre au cours d'une optimisation géométrique avec le code $CASTEP$ sont les suivantes :

— Construire une géométrie de départ, en connaissant certaines données expérimentales : les constantes du réseau, l'espace de groupe et les positions atomiques ;

— Choisir le pseudopotentiel et la fonctionnelle d'échange-corrélation ;
— Introduire la valeur de la pression désirée : dans cette étude les valeurs de la pression ont été variées entre -8 GPa et 25 GPa ;
— Insérer les critères de convergence imposés sur : l'énergie par atome, forces exercées sur les atomes constituant le système à étudier, déplacements atomiques maximales,...
— Réaliser l'échantillonnage de la zone de Brillouin et fixer l'énergie de coupure ;
— Configurer la machine de calcul (calcul parallèle, nombre de processeurs, distribution des tâches) ;
— Lancement du calcul. Celui-ci s'arrête quand les critères de convergence soient vérifiés.

a/ État d'équilibre

L'équation d'état de Murnaghan traduit la relation entre l'énergie totale d'un système solide et les variations de son volume, suite à l'application des pressions externes (Fig.III.3). Elle est donnée par l'équation suivante [2, 3] :

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

Où E_0 est l'énergie minimale, V_0 est le volume à l'état d'équilibre ($P = 0$ GPa), B est le module de compression et B' est sa dérivée par rapport à la pression.

D'un point de vue phénoménologique, le module de compression représente la résistance de la matière aux changements du volume. La relation entre le volume et la pression est donnée par :

$$V = V_0 + \left[1 + \frac{B' P}{B} \right]^{1/B} \tag{III.2}$$

Le module de compression B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{III.3}$$

La variation de l'énergie totale des composés $CoX'MnSi (X' = Ru, Rh)$ en fonction du volume de la maille primitive est représentée sur la figure III.2. Les valeurs des énergies et des volumes sont obtenue à partir des optimisations géométriques à différentes pressions : -8, -6, -4, -2, 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa. Les pressions négatives reflètent l'effet de dilatation et celles positives reflètent l'effet de compression. Le volume à l'équilibre (donc le paramètre de maille a), le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression sont déterminés après ajustement des données $E - V$ (Énergie-Volume) par l'équation d'état de Murnaghan.

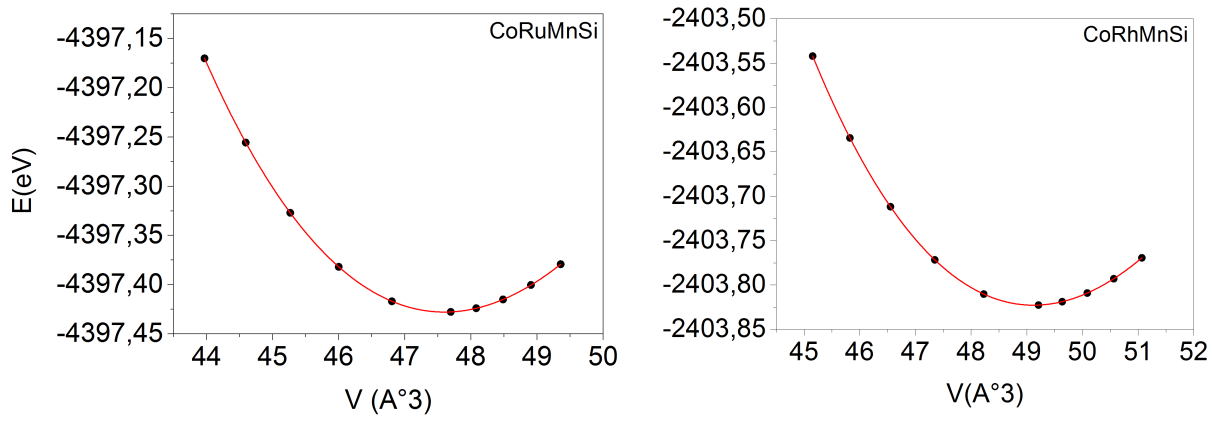


Fig. III.2 – Évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive

Le tableau III.3 donne les valeurs de E, V, a, B et B' à l'état d'équilibre (par rapport à la maille conventionnelle), en comparaison avec les données disponibles dans la littérature :

Système	$E_0(eV)$	$V_0(\AA^3)$	$a_0(\AA)$	B (GPa)	B'
Résultats					
$CoRuMnSi$	$-17589,71106$	$190,77$	$5,76$	$256,32$	$4,69$
$CoRhMnSi$	$-9615,290277$	$196,84$	$5,82$	$238,54$	$4,81$
Comparaison					
$CoRuMnSi$		$194,10$ [1]	$5,79$ [1]		
$CoRhMnSi$		$198,16$ [1] $197,14$ [4] $199,18$ [5]	$5,83$ [1] $5,82$ [4] $5,84$ [5]	 $209,29$ [4] $211,62$ [5]	 $4,50$ [4] $4,95$ [5]

Tab. III.3 – Valeurs des grandeurs obtenues à l'état d'équilibre

Les valeurs obtenues de V, a, B et B' des composés étudiés sont en très bon accord avec les résultats des références [1,4,5]. La valeur de B de $CoRuMnSi$ est légèrement supérieure à celle du composé $CoRhMnSi$. Donc, le composé $CoRuMnSi$ est plus résistant au changement du volume.

b/ Effet de pression

La pression hydrostatique est parmi les variables d'état les plus important, qui permettent d'accéder aux propriétés physiques et chimiques de la matière. Elle peut même affecter de façon significative ces propriétés. Parmi les effets les plus évidents du changement de la pression appliquée sur les matériaux est l'augmentation ou la diminution du volume. De ce fait, nous avons calculé les variations induites par la pression sur les paramètres structurels des composés $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$ de type Heusler. La pression a été appliquée pour une plage de pression variante de -8 à 25 GPa, et à chaque pression, une optimisation complète des paramètres structurels est réalisée. La figure III.3 illustre l'évolution de la constante du réseau a et le volume correspondant V en fonction de la pression. Les points sphériques représentent les valeurs obtenues aux différentes

pressions, alors que les lignes représentent des ajustements par un polynôme d'ordre deux ($Y = \alpha_0 + \alpha_1 P + \alpha_2 P^2$), où Y représente le paramètre ou le volume de la maille ; P est la pression, et les $\alpha_{i=0,1,2}$ sont les paramètres du polynôme. α_0 indique la valeur à pression nulle. Quand la pression augmente de -8 à 25 GPa, la constante du réseau (a) et le volume unitaire (V) diminuent. Les volumes diminuent d'environ 10.92% pour $CoRuMnSi$ et 11.58 % pour $CoRhMnSi$. Par conséquent, le composé $CoRhMnSi$ est plus sensible à l'effet de pression, en accord avec les valeurs de B des deux composés.

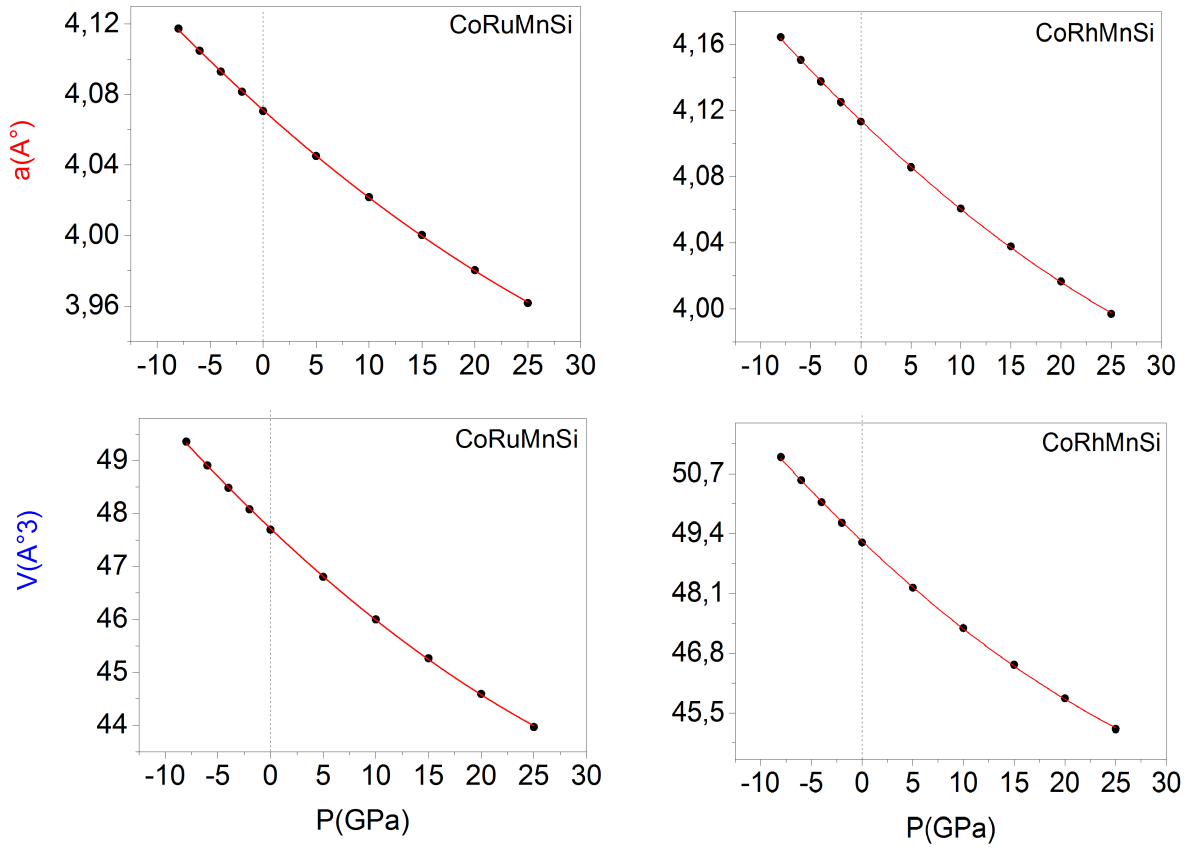


Fig. III.3 – Effet de la pression sur la constante du réseau et le volume de la cellule primitive

III.3 Propriétés électroniques des composés $CoX'MnSi$

III.3.1 Zone de Brillouin

En physique du solide, la première zone de Brillouin est définie comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque. La structure de bandes a été calculée selon des lignes spéciales reliant les points de haute symétrie suivants dans la zone de Brillouin (voir Fig. III.4) : $W(0.5, 0.25, 0.75)$; $L(0.5, 0.5, 0.5)$; $\Gamma(0, 0, 0)$; $X(0.5, 0, 0.5)$; $W(0.5, 0.25, 0.75)$ et $K(0.375, 0.375, 0.75)$ (le point Γ est le centre de la ZB, noté comme le point

G dans la figure). Le chemin de couleur rouge est celui que nous allons utiliser pour tracer les structures de bandes des deux alliages Heusler étudiés, c'est-à-dire $E = f(k)$.

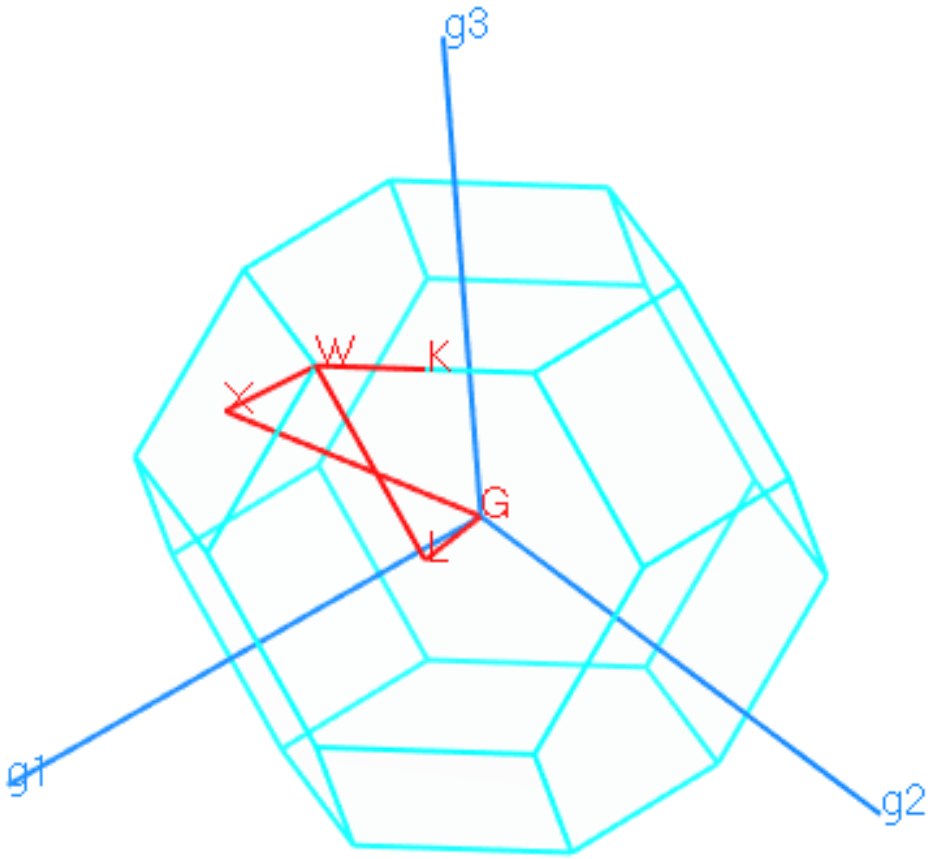


Fig. III.4 – Zonne de Brillouin des composés $CoX'MnSi$

III.3.2 Structure des bandes

La dispersion des bandes électroniques donne les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k. Elle est représentée dans 1'espace réciproque, en suivant seulement les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Nous avons étudié les structures de bandes de spin up et de spin down des composés $CoX'MnSi$ en utilisant les structures cristallines optimisées sous l'effet de pression.

La figure III.5 montre les strucutres de bandes des composés $CoX'MnSi$ à $P = 0$ GPa . Le chemin suivi pour tracer les deux structures de bandes est : $W - L - \Gamma - X - W - K$. Nous avons constaté que, d'une part, les deux structures de bandes de spin bas des deux composés montrent la présence des gaps énergétiques. En physique des semi-conducteurs ; la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est appelé gap énergétique. Les valeurs des deux gaps à pression nulle sont : 0,45 eV (pour $X' = Ru$) et 0,48 eV (pour $X' = Rh$) ; ils sont de nature indirecte. D'autre part, les structures de bandes de spin haut montrent un chevauchement pour les deux alliages entres les bandes de valence et de conduction ;

et donc dans cette direction de spin les deux matériaux présentent un comportement métallique (voir Fig. III.5). Le niveau de Fermi E_F, est pris pour $E = 0eV$.

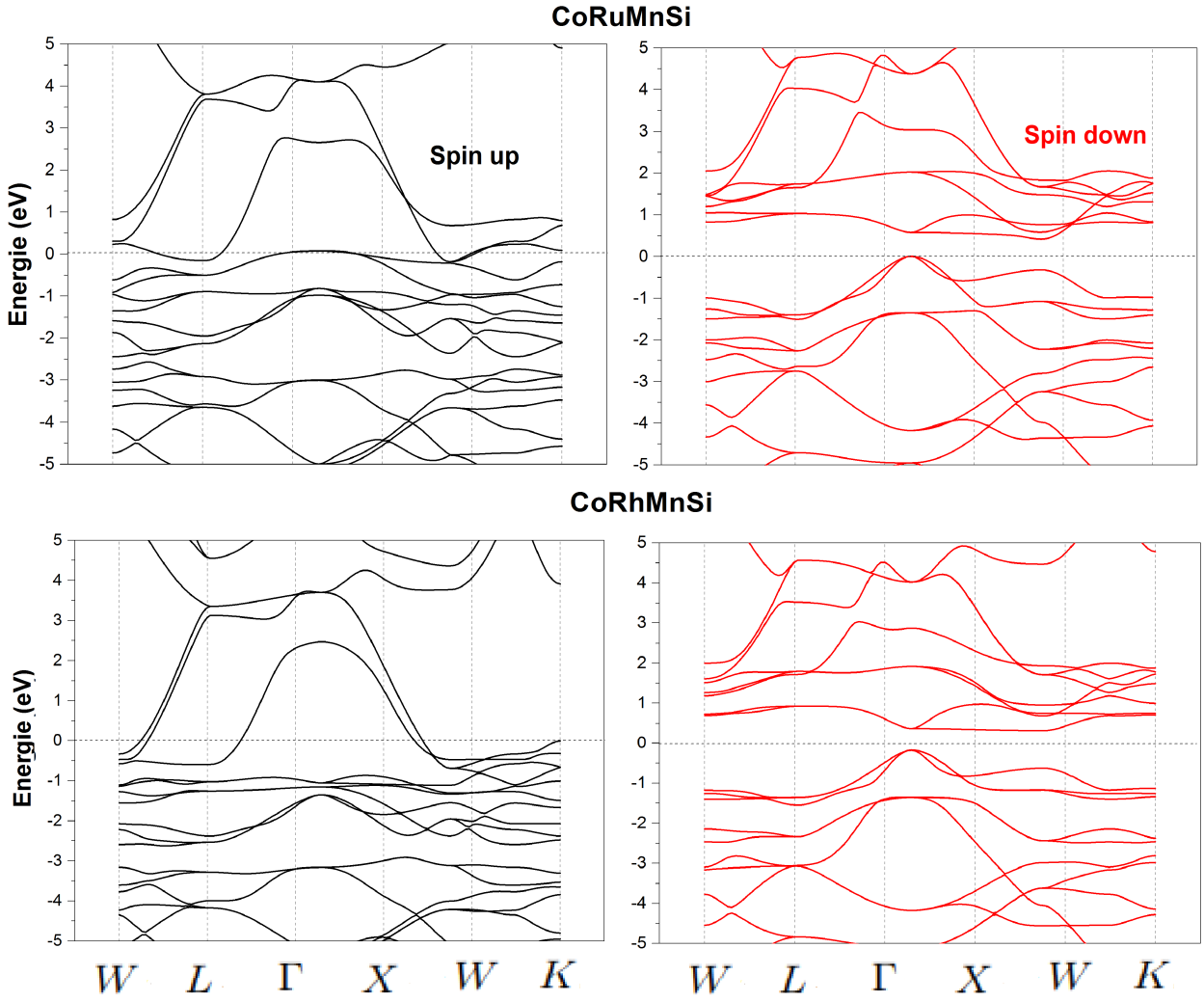


Fig. III.5 – Les structures de bandes des deux alliages étudiés

L'effet de la pression (P) sur E_g des structures de bandes électroniques de spin bas, est illustré sur les figures (III.6, III.7). Sur la figure III.6, nous avons tracé les spectres des structures de bandes des composés $CoX'MnSi$ à -8 et 25 GPa pour les deux états de spin. Comme le montre clairement cette figure, les spectres obtenus à -8 et 25 GPa possèdent presque la même topologie que celle des spectres obtenus à 0 GPa. La première bande de conduction se déplace vers le bas ce qui conduit à une diminution (respectivement augmentation) de la largeur de la bande interdite pour les états minoritaires dans le composé $CoRuMnSi$ ($CoRhMnSi$).

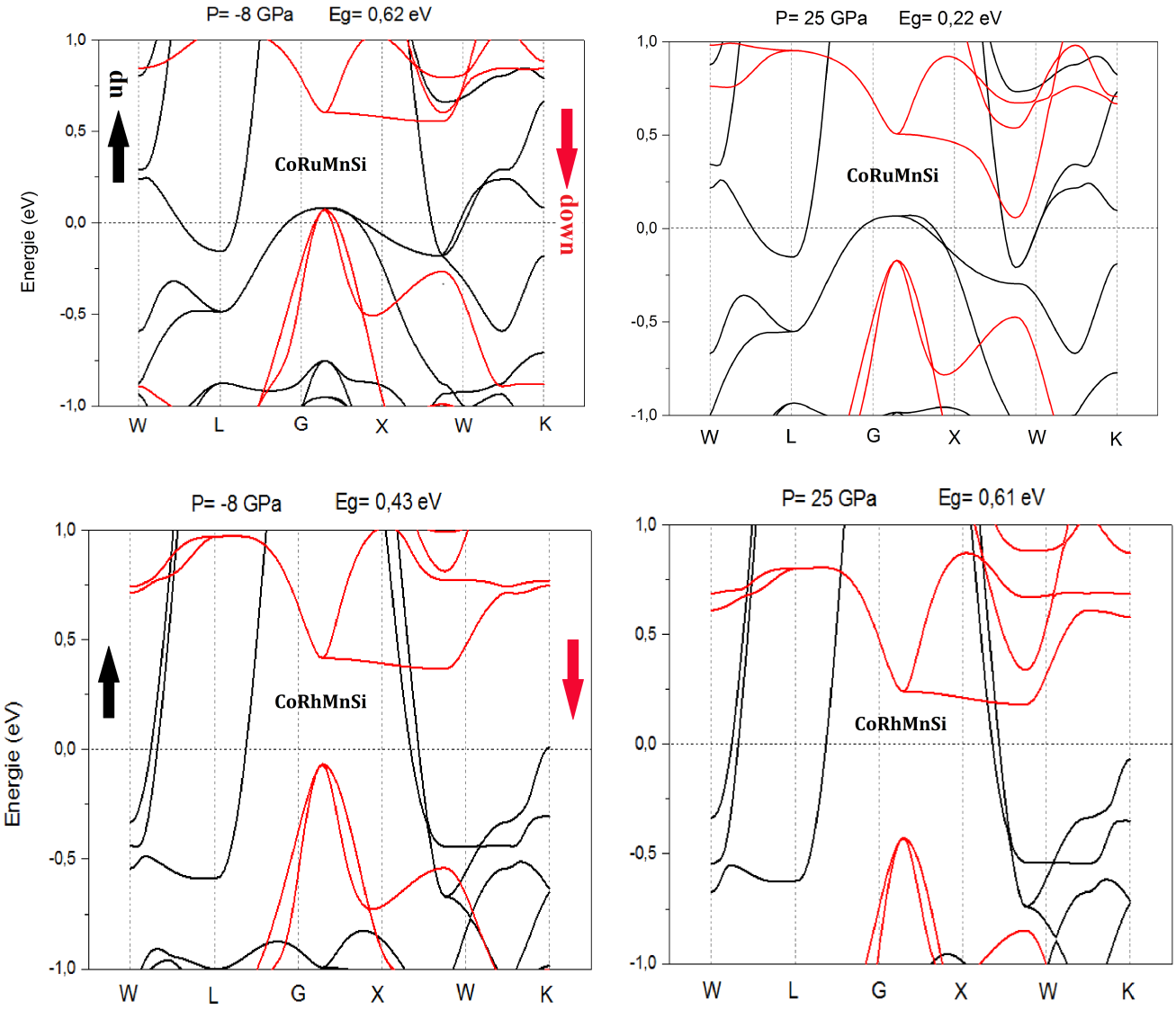


Fig. III.6 – Structures de bandes à -8 et 25 GPa

En outre, sur la figure III.7, nous présentons la variation des gaps dans le cas de spin bas, avec des pressions variant de -8 jusqu'à 25 GPa. La courbe de E_g en fonction de la pression a été ajustée par une équation polynomiale de deuxième ordre, pour le premier composé $CoRuMnSi$:

$$E_g = 3,13.10^{-4}P^2 - 0,016P + 0,45 \tag{III.4}$$

Cette équation n'a pas de solution pour des pressions positives ou négatives. Donc, le $CoRuMnSi$ va garder sa semiconductivité pour l'état de spin bas.

Pour le deuxième composé $CoRhMnSi$, E_g, montre une dépendance linéaire :

$$E_g = 0,005P + 0,48 \tag{III.5}$$

Cette équation s'annule ($Eg = 0$) pour $P = -96$ GPa, indiquant une transition électronique de type semi-conducteur $\rightleftarrows$ métal au-dessous de cette valeur pour les états minoritaires.

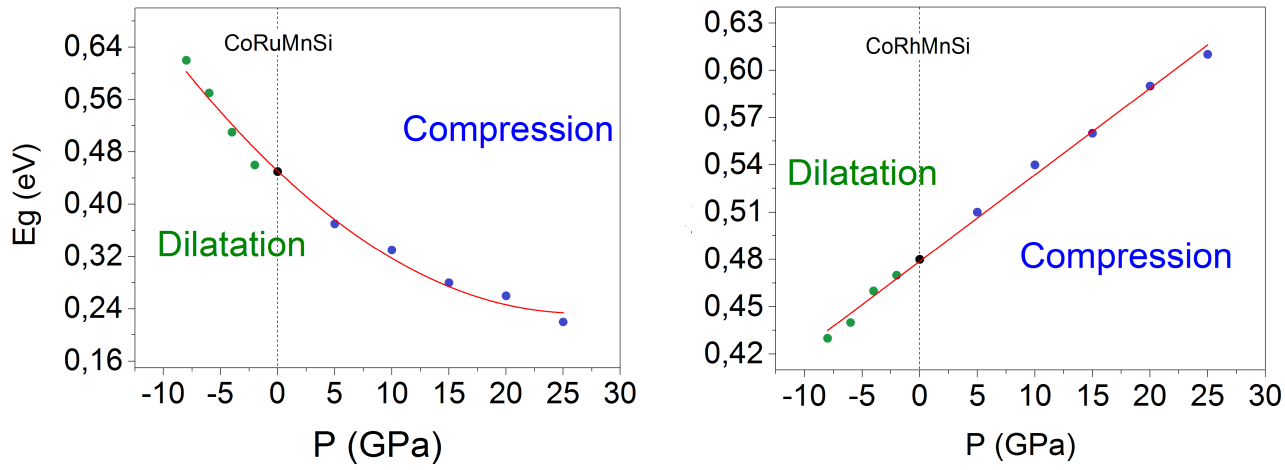


Fig. III.7 – Effet de la pression sur la bande interdite

III.3.3 Densités d'états (TDOS, PDOS)

Pour déterminer l'origine des orbitales contribuant à la formation des différentes parties des spectres des structures de bandes électroniques de $COX'MnSi$, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS). Les diagrammes de TDOS et PDOS obtenus avec la fonctionnelle GGA-PBEsol sont schématisés dans la figure III.8. Il apparait que les deux composés sont caractérisés par des graphiques de densités d'états électroniques similaires, indiquant ainsi la ressemblance de leurs propriétés électroniques. Les bandes interdites de $CoX'MnSi$ ont été déterminées principalement par les états liants et anti-liants créés à partir des hybridations des états d entre le couple $Co - X'$ et les atomes de Mn.

La bande de valence de $CoX'MnSi$ est constituée de deux parties séparées : une partie inférieure située dans la gamme d'énergie -12,5 eV jusqu'à -9 eV (-10 eV) pour $CoRuMnSi$ ($CoRhMnSi$), et est formée principalement par les états s de l'élément Si ($Si - s$). La deuxième partie est pratiquement localisée entre -7,5 eV et le E_F (0 eV) ; elle prend son origine des états $Co - 3d$, $Mn - 3d$ et $X' - 4d$ avec une faible contribution de l'état p de l'élément Si ($Si - p$). La partie inférieure de la bande de conduction résulte essentiellement de la mixture entre les états p et s de Si.

Les états p de l'atome Si jouent un rôle important dans ces alliages. Bien que les états s ne contribuent pas directement à la formation de la bande interdite en raison de leurs valeurs négligeables autour du niveau de Fermi, l'hybridation entre les états p des atomes de silicium et les états d des éléments de transition déterminent le degré d'occupation des orbitales $p - d$. En fait, l'hybridation $p - d$ affecte la formation et la largeur de la bande interdite.

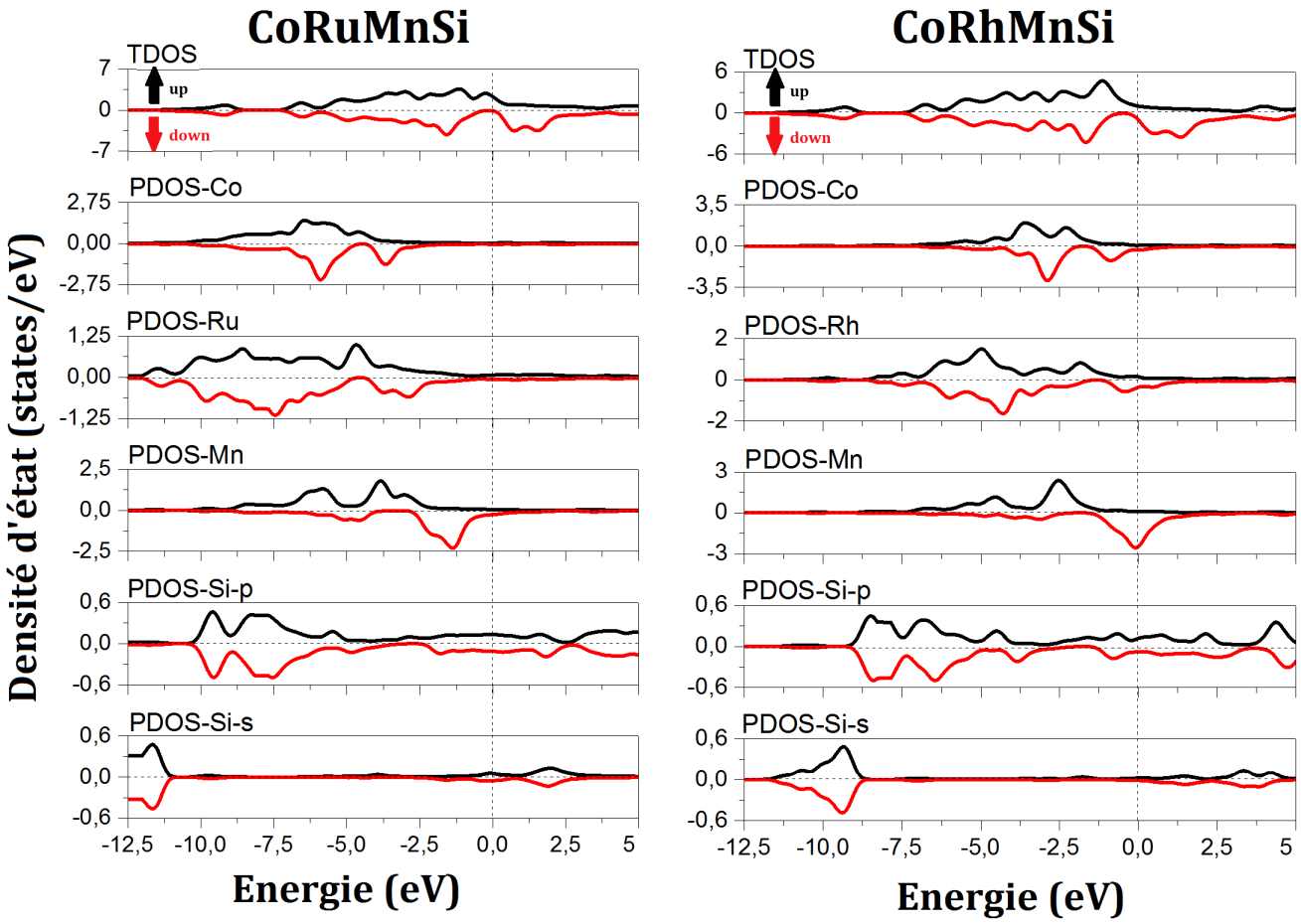


Fig. III.8 – Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS)

III.4 Propriétés magnétiques des composés $CoX'MnSi$

III.4.1 Moment magnétique

Les moments magnétiques totales (m_{tot}) et partiels (m_{Co}, $m_{X'}$, m_{Si}) de $CoX'MnSi$ ($X' = Ru, Rh$), sont estimés à partir de l'analyse des populations électroniques de Mulliken. La figure (III.9) montre leur évolution en fonction de la pression hydrostatique. D'une part, nous avons constaté les valeurs obtenues de m_{tot} des composés $CoX'MnSi$ sont typiquement des nombres entiers, $4\mu_B$ et $5\mu_B$ respectivement pour $X' = Ru, Rh$. D'une autre part, obéissent au comportement de Slater-Pauling qui est exprimé par la relation suivante :

$$m_{tot} = (Z_v - 24)\mu_B \tag{III.6}$$

Avec : $Z_v = 28$ ou 29 électrons/maille primitive pour $X' = Ru, Rh$.

D'après la figure III.9, la principale contribution au m_{tot} provient de l'atome de Mn. L'atome de Co a un moment magnétique considérable (par rapport à X' et Si), par contre les atomes Si et X' ont des moments magnétiques négligeables.

En ce qui concerne l'effet de la pression, nous avons observé que son effet est négligeable sur les moments magnétiques pour la gamme choisie (-8 à 25 GPa). Ceci, à cause de la résistance importante de ces matériaux aux changements du volume. Mais, d'une façon générale, l'application de la pression hydrostatique, fait accroître l'hybridation entre les atomes voisins, et donc conduit à une diminution des moments magnétiques.

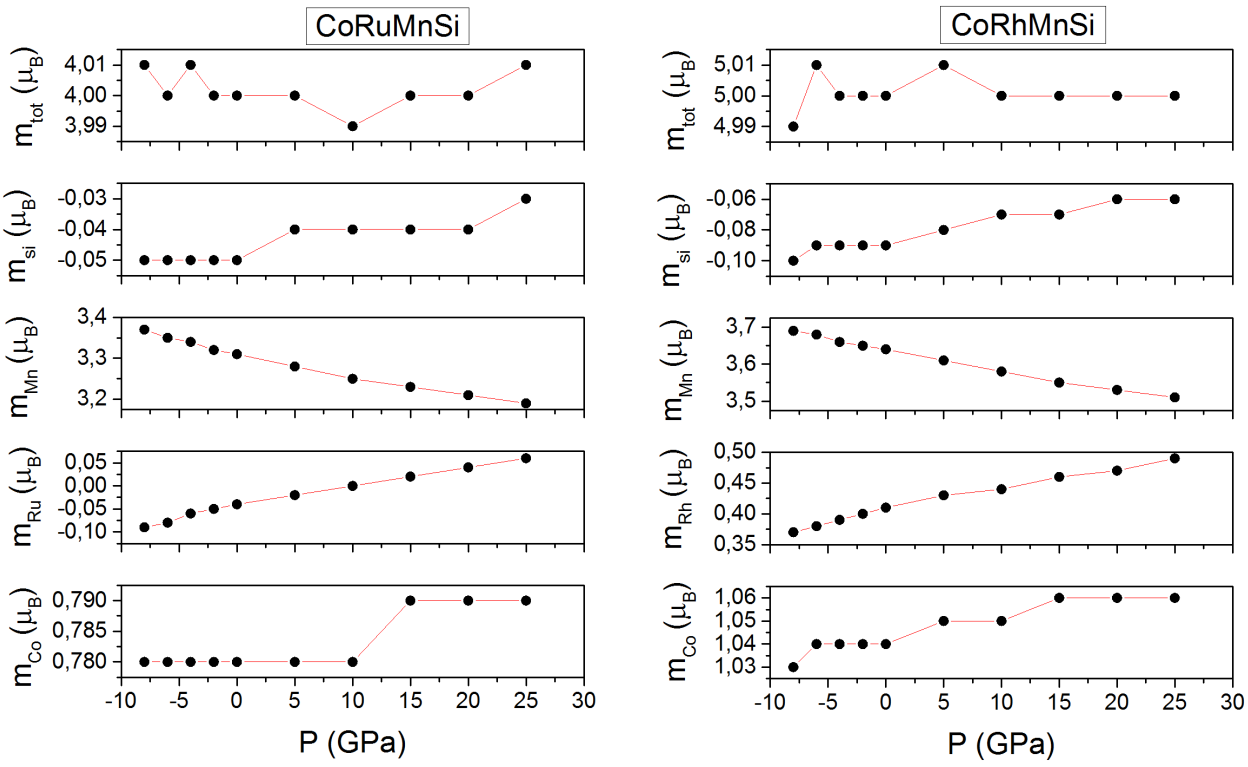


Fig. III.9 – Effet de la pression sur les moments magnétiques

Pour $CoRuMnSi$ et $CoRhMnSi$, les m_{tot} restent constants en changeant la pression de -8 GPa jusqu'à 25 GPa. Ces valeurs sont $4\mu_B$ et $5\mu_B$ respectivement pour les deux composés. Elles sont en très bon accord avec d'autres calculs [1,4,5]. Noter que, le moment magnétique de l'atome Mn diminue, tandis que ceux de Co et $X' = Ru, Rh$ augmentent avec la pression pour atteindre les valeurs des m_{tot} des deux composés.

III.4.2 Polarisation en spin

La polarisation en spin est une grandeur importante en spintronique, elle mesure l'asymétrie entre les deux états de spin. Son évolution en fonction de la pression hydrostatique est montrée sur la figure III.10 :

Pour le premier composé $CoRuMnSi$: dans la partie de dilatation, qui est entre -8 et 0 GPa, on voit que la polarisation $P(\%)$ augmente de 92% à $P = -8$ GPa jusqu'à 95% au point d'équilibre. Dans la partie compression, qui est dans l'intervalle $[0, 25]$ GPa, la $P(\%)$ augmente

encore d'environ 1% (96%) et reste constante pour une gamme de pressions entre 5 GPa et 15 GPa, ensuite, elle se diminue pour atteindre une valeur de 94% à $P = 25$ GPa.

Pour le deuxième composé $CoRhMnSi$: on voit que la pression n'affecte pas la polarisation $P(\%)$ la partie décrivant l'effet de la dilatation, elle est égale à 89% jusqu'au point d'équilibre. Quand, la pression dépasse 0 GPa (la partie de compression), la polarisation diminue linéairement et atteint sa valeur minimale de 66%.

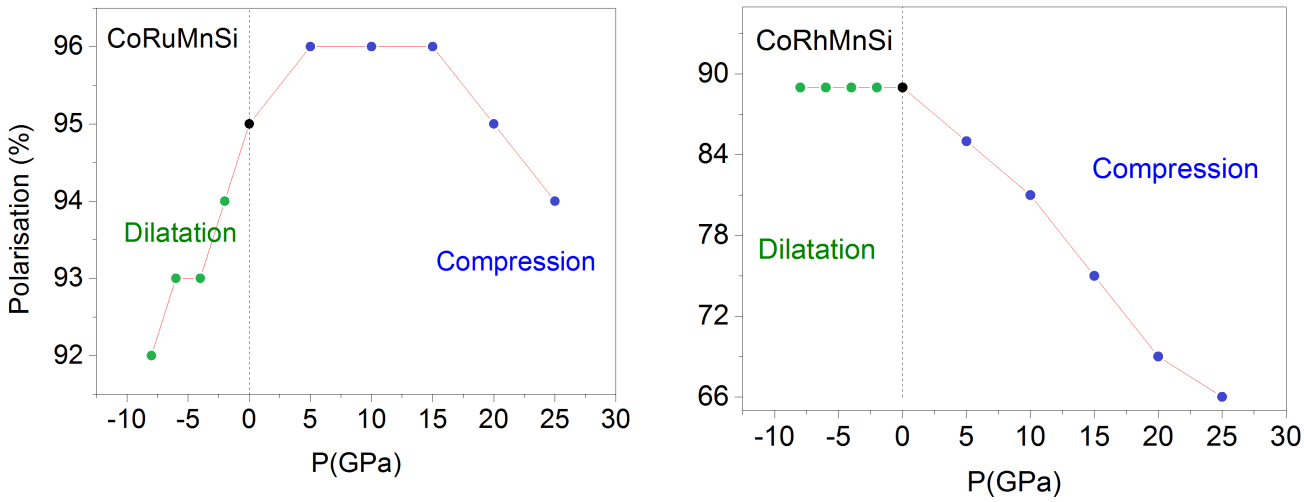


Fig. III.10 – Effet de la pression sur la polarisation en spin

Les résultats de la polarisation en spin $P(\%)$ à $P = 0$ GPa pour les deux composés $CoX'MnSi$ sont proches aux valeurs reportées dans d'autres travaux de recherches [1, 5]. Le tableau III.4 montre une comparaison entre nos résultats et ceux reportés dans ces références.

	Résultats obtenus pour $P(\%)$	Comparaison
$CoRuMnSi$	95 %	97 % [1]
$CoRhMnSi$	89 %	100 % [5]

Tab. III.4 – Comparaison des résultats de $P(\%)$ à P=0 GPa

Bibliographie

[1] A. Kundu, S. Ghosh, R. Banerjee, S. Ghosh, B. Sanyal, *New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures*, Scientifique Reports 15, (2016).

[2] F. D. Murnaghan,*The Compressibility of Media under Extreme Pressures*, Proc N.A.S. 30, 244 (1944).

[3] F. Birch, *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*, Phys. Rev. 71, 809 (1947).

[4] Kh. Jafari, F. Ahmadian, *First-Principles Study of Magnetism and Half-Metallic Properties for the Quaternary Heusler Alloys CoRhYZ (Y = Sc, Ti, Cr, and Mn ; Z = Al, Si, and P)*, J. Supercond. Nov. Magn. 30, 2655 (2017).

[5] M. Benkabou, H. Rached, A. Abdellaoui, D. Rached, R. Khenata, M. H. Elahmar, B. Abidri, N. Benkhettou, S. Bin-Omran, *Electronic structure and magnetic properties of quaternary Heusler alloys CoRhMnZ (Z = Al, Ga, Ge and Si) via first-principle calculations*, Journal of Alloys and Compounds 647, 276 (2015).

Conclusion C.

Conclusion générale

Dans ce mémoire de master, nous avons présenté une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$ de type Heusler, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été effectués avec le code CASTEP, qui est basé sur la méthode des pseudopotentiels-ondes planes (PP-PW). L'effet d'échange-corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation GGA-PBEsol avec inclusion des deux états de spin (haut et bas). Les résultats obtenus de notre étude peuvent être résumés comme suit :

(i) Propriétés structurales :

En tenant compte des trois types d'arrangement atomique, l'optimisation géométrique a permet de déduire que les composés $CoX'MnSi$ sont plus stables dans la structure de type Y_I. Les valeurs du paramètre de maille a et volume V ont été évalués à l'état d'équilibre et sous pression hydrostatique. Les grandeurs à l'équilibre telles que V, a, B et B' des composés étudiés sont en très bon accord avec les résultats des autres travaux scientifiques. Le module de compression B dépasse 200 GPa, montrant que les composés $CoX'MnSi(X' = Ru, Rh)$ présentent une forte résistance aux changements du volume induit par des contraintes externes.

(ii) Propriétés électroniques :

L'analyse de la structure électronique montre que ces matériaux sont des semi-métaux ferromagnétiques, avec des polarisations en spin égales à 95% (X'=Ru) et 89% (X'=Rh) à 0 GPa. Les structures de bandes obtenus à -8 et 25 GPa possèdent presque la même topologie que celle des spectres obtenus à 0 GPa. La première bande de conduction se déplace vers le bas ce qui conduit à une diminution (respectivement augmentation) de la largeur de bande interdite pour les états minoritaires dans le composé $CoRuMnSi$ ($CoRhMnSi$). Les états minoritaires de $CoRhMnSi$ subissent une transition de type semi-métal ferromagnétique $\leftrightarrows$ semi-conducteur ferromagnétique à $P = -96$ GPa. L'analyse de TDOS et PDOS indique des fortes hybridations entre les orbitales d de Co, X' et Mn, résultant en la présence des gaps énergétiques pour l'état bas du spin. Les valeurs de E_g à pression nulle sont : 0,45eV ($X' = Ru$) et 0,48 eV ($X' = Rh$). Dans l'autre direction de spin (haut), les deux matériaux présentent un comportement métallique.

(iii) Propriétés magnétiques :

Le moment magnétique total m_{tot} de $CoX'MnSi$ calculé, est presque un nombre entier, en bon accord avec la règle de Slater-Pauling. Ces valeurs sont $4\mu_B$ (X'=Ru) et $5\mu_B$ (X'=Rh). L'effet de pression (-8 à 25 GPa) était négligeable sur m_{tot} des deux composés. Noter que m_{tot} résulte principalement du moment magnétique de l'atome Mn. Ce dernier diminue, tandis que ceux de Co et $X' = Ru, Rh$ augmentent avec la pression pour atteindre les valeurs de m_{tot} dans les deux Heusler. La demi-métallicité des deux composés a été analysée en calculant la polarisation $P(\%)$. Les valeurs obtenues sont proches de 100% à $P = 0$ GPa. Elle est principalement originaire des hybridations de type $d-d$. Sous l'effet d'une pression uniforme, nous avons constaté qu'elle peut être robuste pour des pressions proches de 0 GPa pour les deux matériaux $CoRuMnSi$, $CoRhMnSi$.

Enfin, le caractère semi-métal ferromagnétique pour des composés $CoX'MnSi$ ($X' = Ru, Rh$) peut se maintenir à des grandes valeurs de pression, ce qui les rendrait des candidats potentiels pour les futures applications en spintronique.

Annexe A

Notions fondamentales relatives à l'utilisation du code CASTEP

Sommaire

A.1 Le code CASTEP 45
A.2 Optimisation géométrique 45
A.3 Structure de bandes 45
A.4 Densité d'états 46
A.5 Population électronique 46
Bibliographie 47

A.1 Le code CASTEP

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est développé pour la première fois en 1988 par Payne et ses collaborateurs [1]. Il s'agit d'un code de calcul ab-initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Matériel Studio (MS), et est commercialisé par Accelrys. La méthode des pseudopotentiels est implantée dans ce programme pour simuler les différents types des matériaux [2] : solides, surfaces, molécules, nano-structures, ...etc. Les propriétés physiques de tout matériau sont principalement dérivées des configurations électroniques de ses éléments constitutifs . Des procédures de minimisation de l'énergie sont utilisées pour obtenir les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante (résolution des équations de Kohn-Sham). Par conséquent, l'accès aux diverses propriétés physiques.
Dans ce qui suit, nous allons présenter brièvement certaines notions et étapes fondamentales à suivre au cours du calcul de propriétés physiques au moyen du code CASTEP.

A.2 Optimisation géométrique

L'optimisation de la géométrie d'équilibre ($P = 0GPa, T = 0K$) constitue souvent la première étape du calcul. Celle-ci correspond à la minimisation des forces qui s'appliquent sur chacun des atomes constituent le cristal solide. CASTEP permet aussi à optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique [3, 4].

A.3 Structure de bandes

La structure électronique de bandes des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valences suivant des directions spécifiques dans la zone Brillouin d'un cristal. A partir de ces structures, on peut déterminer le caractère électronique du matériau : un isolant, un semi-conducteur, un semi-métal ou un métal ; Cela est effectué en calculant le gap énergétique, qui est la différence entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence [5]. Dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de k (relation de dispersion, $E = f(k)$). Les Minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. La structure de bandes électroniques est obtenue en reliant pour chaque point-k de la ZB, la valeur propre associée. La nature électronique ($E = f(k)$) des matériaux est une information importante, qui va classer le matériau pour une éventuelle application technologique [6].

A.4 Densité d'états

Un deuxième outil d'analyse des résultats électroniques est constitué des courbes de densité d'états totale (TDOS, Total Densité of States) ou de densités d'états partielles (PDOS, Partial density of states) [7]. La TDOS présente le nombre des états mono-électroniques en fonction de l'énergie. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [8], et réalisées par projection des orbitales mono-électroniques sur une base des orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative des types d'orbitales constituant chaque bande, ou en termes d'orbitales (s, p, d, ou f) des atomes constitutifs du système à étudier [9].

A.5 Population électronique

En sciences de la matière, le calcul des charges atomiques ou du transfert de charges électroniques est une donnée très utile. En effet, il permet de déterminer les différentes liaisons chimiques. Avec l'utilisation de bases de projection, le calcul des charges se fait généralement par une analyse de la population électronique dite de Mulliken [9]. Dans le code CASTEP, l'analyse de la population électronique est effectuée en utilisant une projection des états ondes planes sur une base localisée en utilisant la technique décrite par Sanchez-Portail et ses collaborateurs en 1995 [10]. La population des états projetés résultante est ensuite effectuée en utilisant le formalisme de Mulliken.

Bibliographie

[1] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients*, Mod. Phys. 64, 1045 (1992).

[2] C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer, Verlag (2003).

[3] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Ensemble Density-Functional Theory for Ab Initio Molecular Dynamics of Metals and Finite-Temperature Insulators*, Phys. Rev. Lett. 79, 1337(1997).

[4] G. Kresse, J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Phys. Rev. B54, 11169 (1996).

[5] J. F. Nye, *Propriétés Physiques Des Cristaux*, Dunod, Paris (1961).

[6] R. E. Newnham, *Properties of Materials : Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford Press University, London (2005).

[7] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

[8] R. S. Mulliken, *Electronic Population Analysis on LCAOMO Molecular Wave Functions*, The Journal of Chemical Physics 23, 1833 (1955).

[9] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, *Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals*, Solid State Commun 95, 685 (1995)

[10] M. D. Segall, C. J. Pickard, R. Shah, M. C. Payne, *Population analysis in plane wave electronic structure calculations*, Molecular Physics 89, 571 (1996).

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.
Albert Einstein

