

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

KADI Fatima

Intitulé

**Etude des Propriétés Structurales, Electroniques
et Magnétiques de l'Alliage Half-Heusler CoMnTe**

Soutenu le 19/06/2016 devant le jury composé de

Dr. MESKINE Mohammed

MCB Université de Saïda **Président**

Dr. SAHABI Toufik

MCB Université de Saida **Examinateur**

Dr. SAADAOUI Fatiha

MCB Université de Saida **Examinateur**

Sous la direction de :

Dr. DJAAFRI Tayeb

MCB Université de Saïda

Année Universitaire 2015 – 2016

Dédicaces

A mes Chers Parents,

A mes Chers Enfants,

A toute Ma Famille,

Je dédie ce modeste travail.

Remerciements

Ce mémoire de master a été réalisé à l'universitaire Docteur Moulay Tahar de SAIDA (ALGERIE).

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur DJAAFRI Tayeb rapporteur de ce mémoire, maître de conférences B à l'université de Saïda, pour ces conseils, et les encouragements. Je ne saurai le remercier pour son esprit scientifique, sa compréhension, sa disponibilité, et la patience qu'il m'a témoignée pendant toute la période de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et ma grande estime.

Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur Dr.MESKINE Mohammed , Dr.SAHABI Toufike, et Dr. SAADAOUYI Fatiha qui m'ont fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour l'examen de ce mémoire.

Sommaire

Bibliographie	4
Chapitre I :	
La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)	
« DFT »	6
I-1. Les approximations de base	6
I-1.1. Hamiltonien exact du cristal [4, 5].....	6
I-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	7
I-1.3. Approximation de Hartree	7
I-1.4. Approximation de Hartree-Fock	9
I-2. Présentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	10
I-2.1. Introduction	10
II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	11
Théorème 1	11
Théorème 2	12
I-2.3. L'idée de Kohn et Sham	12
I-2.4. Equations de Kohn et Sham	13
I-2.5. Approximation de la densité locale (LDA)	15
I-2.6. Approximation du gradient généralisé (GGA)	17
I-3. Procédure d'auto cohérence du calcul du potentiel	17
Bibliographie	20
Chapitre II :	
Etude structurale, électronique et magnétiques de l'alliage Half Heusler CoMnTe	22
II.1 Introduction	22

II-2. L'électronique de spin (spintronique)	23
II-3. Définition d'un matériau half-métallique	24
II.4 Les structures cristallines	25
II. 5 Les détails de calcul	26
II.6 Résultats et discussion	26
a. L'énergie Totale et la structure électronique	26
b. L'origine de l'écart semi-métallique	28
II.7 Conclusion	33
Bibliographie	34

Résumé

Les propriétés électroniques et le comportement magnétique de la semi-Heusler CoMnTe ont été étudiés par la méthode des premiers principes. Les calculs ont été effectués en utilisant l'onde linéarisée au plan augmentée à plein-potentiel (FP-LAPW) au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité de spin polarisé et approximation du gradient généralisé (GGA). Les structures de bandes électroniques calculées et la densité des états sont discutées en termes de la forte hybridation entre les états de la transition de valence inférieure et les atomes métalliques de valence supérieure. La densité partielle des états et les moments magnétiques de spin ont également été calculés. Les résultats révèlent que CoMnTe ont l'état fondamental ferromagnétique stable. Il est idéal ferromagnétique semi-métallique à sa constante d'équilibre du réseau. Le moment magnétique total calculé de spin est $4\mu_B$ pour CoMnTe par cellule de l'unité, qui est en accord avec la règle de $\mu_{tot} = Z_t - 18$. Les états au sommet de la bande de valence dans le sens minorité-spin se partageront sous l'influence de l'interaction spin-orbite en plusieurs sous-niveaux et le comportement d'arrêt métallique disparaîtra.

Abstract

The electronic properties and the magnetic behavior of the Half-HeuslerCoMnTe were studied by the method of the first principles. Calculations were performed using the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) within the functional theory of polarized spin density and Generalized Gradient Approximation (GGA). The calculated electronic band structures and density of states are discussed in terms of the strong hybridization between the states of the lower valent transition and higher valent metallic atoms. The partial density of states and magnetic moments of spin were also calculated. The results reveal that CoMnTe have stable ferromagnetic ground state. It is an ideal Half-metallic ferromagnetic at its established network of balance. The total magnetic moment calculated spin is $4\mu_B$ for CoMnTe per cell unit, which is consistent with the rule of $\mu_{tot} = Z_t - 18$. The states at the top of the valence band in the direction minority-spin will split under the influence of spin-orbit interaction into several sub-levels and the metal barrier behavior disappear.

ملخص

تم دراسة الخصائص الإلكترونية والسلوك المغناطيسي للشبكة هوسلر CoMnTe بطريقة المبادى الأولية. أجريت العمليات الحاسوبية باستخدام الموجة الخطية للسطح المضاد ذات الإمكانيات الكاملة (FP-LAPW) ضمن النظرية الوظيفية لكثافة الدوران المستقطب و الميل التقريري المعمم (GGA). و تناقضها كل الحزمة الإلكترونية المحسوبة وكثافة الحالات من جانب التهجين القويين الحالات ذات أقل ذرات المعدن منكافئ الانتقالية وأعلى منكافئ الانتقالية. كما تم حساب الكثافة الجزئية للحالات العزوم المغناطيسية للدوران. بينت النتائج أن CoMnTe لديه حالة أساسية مستقرة للمغناطيسية. و هو شبيه معدن مغناطيسي مثالي مع شبكة التوازن المنشأة. مجموع العزم المغناطيسي المحسوب يعادل $4\mu_B$ لكل وحدة خلية، وهو ما يتطابق مع مبدأ $\mu_{tot} = Z_t - 18$. فإن الحالات في الجزء العلوي من بنية التكافؤ في اتجاه أقلية الدوران تقسم تحت تأثير التفاعل بين الدوران و محيط الدوران في عدة مستويات فرعية و يختفي سلوك الحاجز المعدني.

Introduction générale

L'électronique consiste à utiliser des charges électriques pour capter, transmettre et exploiter de l'information, mais au-delà de sa charge, chaque électron possède un moment magnétique (le spin). Cette caractéristique n'est pas utilisée en électronique classique puisque les porteurs de charge ont un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants. L'électronique de spin (ou spintronique) [1] se propose d'utiliser cette propriété supplémentaire de spin de l'électron en plus de sa charge pour guider les électrons et créer des courants afin d'améliorer la performance des dispositifs de stockage informatique [2].

Dans les années 30, sir Nevill Mott, prix Nobel de physique, a émis l'idée que le spin de l'électron intervient dans la conduction électrique. Cette idée fut reprise par Albert Fert, directeur scientifique au CNRS/Thalès, dans les années 70. Il montra l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans des métaux magnétiques comme le fer et le nickel. Mais les chercheurs se heurtaient à un problème dans tels matériaux; le spin de l'électron ne reste stable que sur une distance de l'ordre de 0,1 \AA en moyenne et au-delà il s'inverse. Cette distance est appelée distance de relaxation du spin. C'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [3]. Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique (Grünberg, Schreiber et al. 1986), et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay [4], et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne (Baibich, Broto et al. 1988; Binash, Grünberg et al. 1989).

La révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semi-conducteurs. La possibilité de combiner, la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique), à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur) [1, 5, 6], devrait ouvrir la voie à une génération de composants électroniques ou optoélectroniques « intelligents » combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce.

Les matériaux magnétiques à base de la phase cristallographique $C1_b$ particulièrement les alliages semi-Heusler ont un grand intérêt pour les théoriciens et les expérimentateurs, car ils ont d'abord été considérés par Heusler [1.25]. Les alliages plein et semi Heusler ont exposés un effet de mémoire de forme magnétique, la super-élasticité induite par le champ magnétique et les changements à l'aimantation induite par la grande tension, ont récemment fait l'objet très attractif de recherches actuelles [2-18]. Dans le présent travail, nous étudions les propriétés électroniques et le comportement magnétique de CoMnTe par la méthode des premiers principes. L'importance de ce matériau a été donnée par les caractéristiques de la structure de bande électronique et le comportement magnétique de NiMnSb. La plus grande différence entre les deux composés étant le moment inférieur de Mn dans CoMnTe, alors que le moment de Co est supérieur au moment de Ni dans NiMnSb [3,19]. Selon la structure $C1_b$ et le nombre total des électrons de valence, le composé CoMnTe avéré être un ferromagnétique semi-métallique. La structure de bande électronique de ce composé peut être caractérisée comme métallique pour le spin-up et en même temps que semi-conducteur pour l'autre sens de spin.

Nous avons utilisé dans nos calculs le code WIEN2K, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [15], l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé GGA [16].

Notre travail comporte deux chapitres. Le premier chapitre illustre la théorie de la fonctionnelle de la densité (densityfunctionaltheory) DFT. Premièrement on discute les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de

l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques [17]. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitalaire", qui en Hartree-Foch se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques. Ensuite on passe à la présentation de la DFT, qui a été élaborée dans les années soixante par Hünenberg et Kuhn [18], dont l'idée est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle $F[\rho]$ de la densité, cette fonctionnelle est universelle, à condition de connaître $F[\rho]$, ou du moins une bonne approximation de celle-ci. Nous pouvons donc obtenir l'énergie de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque, et par conséquent, les propriétés de l'état fondamental peuvent être obtenues. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude structurale, électronique et magnétique de l'alliage Half-Heusler CoMnTe.

Bibliographie

- [1] S.A. Wolf, et al., *Science* 294,1488 (2001).
- [2] GA Prinz, *Science*, 282 (5394), 1660-1663 (1998)
- [3] Parkin S, Jiang X, Kaiser C, Panchula A, *Proceedings of the IEEE*, 91(5), 661-680 (2003)
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich, and J. Chazelas, *Phys.Rev. Lett.*, 61, 2472 (1988).
- [5] H. Ohno, *Science* 281, 951 (1998).
- [6] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76, 323 (2004).
- [7] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, and G. Landwehr, *J. Appl. Phys.* 80, 792, (1996)
- [8] W.-H. Xie, B.-G. Liu, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 3559.
- [9] Y. Liu, B.-G. Liu, *J. Phys. D:Appl. Phys.* 40 (2007) 6791.
- [10] Li, J., Xu, X., Zhou, Y., Zhang, M., Luo, X.: *J. AlloysCompd.* 575,190 (2013)
- [11] Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Djedid, A., Yakoubi, A., Barkat, Y., OuldKada, M., Sayede, A., Hamada, L.: *J. Supercond. Nov. Magn.* 27, 293 (2014)
- [12] M. Sajjad, S. Manzoor, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, R. Khenata, *J. Magn. Magn. Mater.* 379, 63 (2015)
- [13] Noor, N.A., Alay-e-Abbas, S.M., Saeed, Y., Ghulam Abbas, S.M., Shaukat, A.: *J. Magn. Magn. Mater.* 339,11 (2013)
- [14] Alay-e-Abbas, S.M., Wong, K.M., Noor, N.A., Shaukat, A., Lei, Y.: *Solid State Sci.* 14,1525 (2012)

- [15] ShiwuGao, Computer Physics Communications 153,190 (2003)
- [16] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [17] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 864,136 (1964).
- [19] P. Blaha, K. Sehwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnieka, J. Luitz, An augmented plane wave plus local orbital's program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)

Chapitre I :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctionalTheory) « DFT »

I-1. Les approximations de base :

I-1.1. Hamiltonien exact du cristal: [4, 5]

On considère un système en mécanique quantique possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons), l'Hamiltonien total (\hat{H}) associé à ce système, est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T} , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad \dots \quad (I.1)$$

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \dots \quad (I.2)$$

Dans laquelle les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{ne} , \hat{V}_{ee} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_n^2} \quad : \text{Energie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_e^2} \quad : \text{Energie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{ne} = -\frac{e}{\pi \epsilon} \sum \frac{e}{r_{nj}} \quad : \text{Interaction coulombienne attractive noyau - électron}$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{\pi \epsilon} \sum \frac{e}{r_{jj'}} \quad : \text{Interaction coulombienne répulsive électron - électron}$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{e^2}{\pi \epsilon} \sum \frac{e}{r_{nn'}} \quad : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau - noyau}$$

Soit :

$$= - \sum \frac{\nabla^2}{\pi\varepsilon} \sum \frac{\nabla^2}{\pi\varepsilon} \sum_{,j} \frac{e}{\varepsilon_j} + \frac{1}{\pi\varepsilon} \sum_{,j} \frac{e}{\varepsilon_j} + \frac{1}{\pi\varepsilon} \sum_{,j} \frac{e}{\varepsilon_j} \dots \quad (I.3)$$

I-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport $M_n / m_e \approx 1800$, cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale du système $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ peut, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\psi_n(\mathbf{r})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $\psi_e(\mathbf{r})$ [6].

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{r}) \psi_e(\mathbf{r}) \dots \quad (I.4)$$

Dans le cadre de cette approximation nous pouvons alors considérer les électrons qui seront traités de façon adiabatique [1]. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_e(\mathbf{r})$, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies. Les conséquences de cette double simplification peuvent mesurer l'évolution des termes contenus dans l'Hamiltonien total du système (équation I.2 et I.3) et le nouvel Hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation I.5 et I.6) [5, 7, 8].

$$= e + e^+ e^- e \dots \quad (I.5)$$

$$= - \sum \frac{\nabla^2}{\pi\varepsilon} \sum_{,j} \frac{e}{\varepsilon_j} + \frac{1}{\pi\varepsilon} \sum_{,j} \frac{e}{\varepsilon_j} \dots \quad (I.6)$$

I-1.3. Approximation de Hartree :

Cette approximation est due à DOUGLAS HARTREE en 1928 [9,10], qui consiste à supposer que chaque électron du système poly-électronique peut être décrit par

sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale (r, r, \dots, r) est ainsi décomposée en un produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [11]:

$$(r, r, \dots, r) = (r) (r) \dots (r) \dots \text{ (I.7)}$$

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun d'eux se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger relative à une particule, appelée équation de Hartree [12], s'écrit sous la forme :

$$= \dots \text{ (I.8)}$$

$$\text{où : } = -\Delta + \text{ext}(r) + (r) \dots \text{ (I.9)}$$

$\text{ext}(r)$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, (r) est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [13]. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons ρ_j associée à chaque électron. Cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron.

$$(r) = r \frac{\rho}{\rho} \dots \text{ (I.10)}$$

La densité d'électrons $\rho(r)$ dans l'équation (I.10) est donnée par

$$\rho(r) = \sum_j r_j^{-2} \dots \text{ (I.11)}$$

Somme étendue aux N_e états mono-électroniques occupés.

En substituant les équations (I.9), (I.10) et (I.11) dans (I.08), s'obtient l'équation de Hartree pour un système mono-électronique:

$$-\Delta_{ext} r = \sum_j r_j^2 \dots \quad (I.12)$$

Le potentiel de Hartree r , donné par la relation (I.10), qui en détermine les fonctions d'onde mono électronique r est exprimé en termes de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (I.11). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent [11].

Pour trouver une solution auto cohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono électroniques occupés N_e mis en jeu est très grand, la densité mono électronique $\rho(r)$ est supposée égale à la densité électronique totale $\rho(r)$.

$$\rho(r) = \rho(r) = \sum_j r_j^2 \dots \quad (I.13)$$

I-1.4. Approximation de Hartree-Fock :

En 1930 Fock [14] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (I.09) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de PAULI, car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_n) = - (r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_n) \dots \quad (I.14)$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock [15] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée « déterminant de Slater » [16].

$$(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{r_1 r_2 \dots r_n}{e_1 e_2 \dots e_n} \dots \quad (I.15)$$

Où σ représente le spin.

La fonction ψ donnée par l'équation (I.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [2] :

$$-\Delta \psi_{ext}(r) = \sum_j \frac{1}{|r-r_j|} \psi_j(r) - \sum_j \frac{1}{|r-r_j|} \sum_{j' \neq j} \frac{1}{|r-r_{j'}|} \psi_{j'}(r) \dots \quad (I.16)$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [17].

I-2. Présentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

I-2.1. Introduction :

Une autre manière de formuler et de résoudre le problème de la structure électronique du solide est d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (DensityFunctionalTheory) de Hohenberg et Kohn [3] qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique. La DFT est définie comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons [18].

La détermination des propriétés électroniques d'un système à N électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, où r_i représente la position de chaque électron i . La fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\Psi = E\Psi \dots \quad (I.17)$$

Où l'hamiltonien H du système d'électrons (de masse m_e et charge e) en interaction dans un potentiel externe $ext(r)$, les noyaux étant considérés comme fixes, est la somme de trois termes :

$$H = -\sum T - \sum \underbrace{r}_{V_{ext}(r)} - \sum \underbrace{\sum_j \frac{e}{r}}_{V_{ee}} \dots \quad (I.18)$$

Dans l'équation (I.18), T désigne l'énergie cinétique du système et V_{ee} , le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe, $V_{ext}(r)$ est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérés par un indice α):

$$r = \frac{\alpha e}{r^\alpha}$$

La résolution de l'équation (I.17) devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons, V_{ee} . La DFT constitue donc, en quelque sorte, une alternative à ce problème.

II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et dont l'état fondamental (appelé GS pour grounds-state) est non dégénéré.

Théorème I:

La densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(r) = \sum_s \delta(r - r_s) \dots \quad (I.19)$$

détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(r)$.

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans I.19), et par conséquent la densité de charge, n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [19].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [20, 21] découle du premier théorème et reconstruit le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$, indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$, qui s'écrit :

$$\rho \quad | \quad | \quad e \not \in \quad | \quad | \quad \rho \quad ee \rho \dots \quad (I.20)$$

Où ρ et $Vee[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$\rho \quad \rho \quad r_{ext} \quad r \quad \rho \quad r \dots \quad (I.21)$$

et dont les propriétés sont :

- a) La valeur minimale de $E[\rho]$, où $\rho(r)$ est normalisée par $r \rho(r)$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (EqI.19). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$ [3, 22].
- b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (EqI.17). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$.

I-2.3. L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [23], de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales Ψ des électrons,

et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales Ψ :

$$\rho(r) = \sum |r|^2 \dots \quad (I.22)$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales Ψ :

$$r = \sum r^* r \dots \quad (I.23)$$

(L'indice s fait référence à une seule particule)

A partir de la densité (I.22), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$\rho = \frac{e}{\pi \epsilon} \frac{1}{|r|} \dots \quad (I.24)$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \dots \quad (I.25)$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (Eq. I.25) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$\rho] = \rho_s + \rho_c \rho^* r^{\text{ext}} r \dots \quad (I.26)$$

où la densité électronique est définie par l'expression (I.22).

I-2.4. Equations de Kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (I.26), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par

rapport à $\rho(r)$, mais par rapport aux orbitales [24]. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'aurai pas la même forme). Il faut donc contraindre :

$$^* r_j r_j \dots \text{ (I.27)}$$

On définit alors la fonctionnelle

$$= E[\rho - \sum_j \rho_j \delta(r_j)]$$

Où les coefficients ρ_j sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de $E(\rho)$ avec les contraintes (Eq. I.27) est ensuite donné par la solution :

$$= - \sum_j \frac{e}{r_j} \dots \text{ (I.28)}$$

Avec :

$$e_r = \frac{e}{\pi \epsilon} \frac{1}{|r|} \dots \text{ (I.29)}$$

Comme le potentiel $V^{\text{eff}}(r)$, appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont toutes deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (I.28) est hermitique. Donc la matrice \mathbf{H} est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [25]:

$$= - \sum_j \frac{e}{r_j} \dots \text{ (I.30)}$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. I.30). Ce sont des équations de type Schrodinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques. Après résolution des équations (I.30), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [30]:

$$s = - \frac{e}{4} \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} \frac{1}{rr} - c \rho - \rho(r) \frac{c \rho}{\rho r} \frac{1}{r}$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (I.29) qui apparaît sous la forme :

$$c r \quad \text{---} \dots \quad (I.31)$$

$V_{xc}(r)$: est le potentiel d'échange et de corrélation

I-2.5. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ [37,11] (Eq. I.25 et I.29) :

$$c \rho \quad \rho r \quad c \rho \quad r \dots \quad (I.32)$$

Où $c \rho$, désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. I.31) devient :

$$c r \quad \frac{c \rho}{\rho r} \quad c \rho \quad \rho r \quad \frac{c \rho}{\rho}$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$- \quad \frac{ext}{\pi \epsilon} r \quad \frac{e}{\pi \epsilon} \quad | \quad r \quad c r \quad \dots \quad (I.33)$$

La résolution auto cohérente des équations (I.33) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

La fonction $c \rho$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$c \rho \quad \rho \quad c \rho$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [22] :

$$c \rho \quad - - \frac{1}{\pi} \rho r \quad / \quad \dots \quad (I.34)$$

Des valeurs précises de $c \rho$ sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [27]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique, de $c \rho$ [22]. Il existe ainsi différentes paramétrisations, numériques ou analytiques, de $c \rho$. L'une d'elles est plus connue des utilisateurs de programmes de diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [26].

Utiliser l'approximation de la densité locale (Eq. I.32) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune $c \rho$ électrons, puis étendue sur tout l'espace les contributions individuelles $c \rho \rho(r) r$.

On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [28, 29] et ceux de Moruzzi et al. (1978) [30] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

N.B : Bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [31] proposa la méthode α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$-\frac{e^2}{\pi \epsilon} \frac{1}{|r|} \alpha(r) \dots \quad (I.35)$$

avec le potentiel local α

$$\alpha(r) = \frac{1}{\pi} \rho(r) \quad \dots \quad (I.36)$$

Dans l'expression (I.36), α désigne un paramètre initialement égal à 1, qui par la suite, a été évalué de façon autocohérente pour tous les atomes neutres (Schwarz, 1972 [32]). Kohn et Sham ont réalisé que l'équation α était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si $\alpha = 2/3$. La méthode α peut donc être

vue comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$\rho \quad - - \quad - \quad / \quad \rho \ r \quad / \quad r \dots \text{ (I.37)}$$

La dérivée fonctionnelle de (I.37) donne le potentiel de l'équation (I.36).

I-2.6. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [12]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction c qui dépend de la densité en r , et du gradient de la densité en r :

$$c \ \rho \quad \rho \ r \quad \rho \ r \ , \quad \rho r \quad \dots \text{ (I.38)}$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [21,11]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

I-3. Procédure d'auto cohérence du calcul du potentiel :

Le calcul d'un potentiel auto cohérent, ou d'une densité électronique auto cohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente (Self Consistent Field « SCF ») [23]. La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure (I.1).

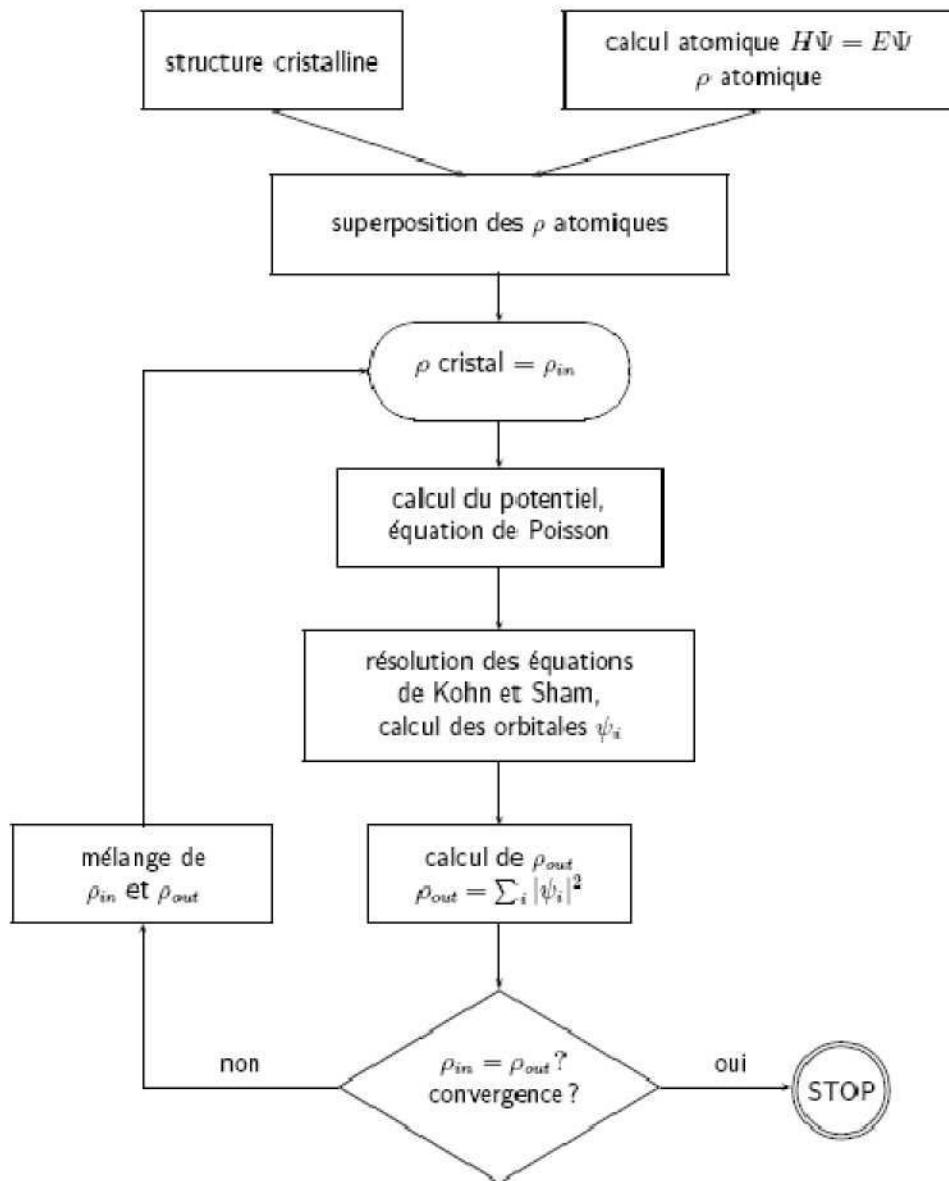


Figure I-01: schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle ρ , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de ρ_0 , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq.II.30), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales Ψ de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_1 (Eq. II.22). On compare ensuite ρ_1 à ρ_0 . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau ρ_2 en mélangeant ρ_1 et ρ_0 et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{t+1} = \rho_t + (1 - \alpha) \rho_0$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où α est un paramètre de mélange, quidoit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand ρ_{t+1} est égal à ρ_t . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

N.B: Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas auto-cohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

Bibliographie

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457 (1927).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [4] JenoSolyom, " Fundamentals of the Physics of Solids", Volume 1 Structure and Dynamics, Translated by Attila Piroth, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [5] Ulrich Rossler, Solid State Theory "An Introduction", Springer (2004).
- [6] Yves Quéré, physique des matériaux, paris (1988).
- [7] Jens P Dahl, Introduction to the Quantum World of Atoms and Molecules, World Scientific (2001).
- [8] Michael Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics", Dover Publications (2003).
- [9] Hans A. BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin, (1964).
- [10] John C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1. McGrawHill, (1960).
- [11] M. Lannoo, J. Phys, 44,1355. (1983).
- [12] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [13] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, edition ellipse, Paris (1986).
- [14] V.A. Fock, Z. Phys., 15,126 (1930).
- [15] V. Fock, Z. Phys. 61,126 (1930); 62, 795 (1930).
- [16] J. C Slater, Phys. Rev, 34,1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [17] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc, 34, 678 (1938).

- [18] LeventeVitos, Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers, "The EMTO Method and Applications", Springer London (2007).
- [19] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory and applications. *Solid State Physics*, 38:135-221, (1984).
- [20] J. P. PerdewY.Wang, in *Electronic Structure of Solid* 91 ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, (1991).
- [21] A. D. Bercke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648, (1993).
- [22] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford university press New-York, (1989).
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140: A1133-A1138, (1965).
- [24] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 137, N°6, (1965).
- [25] D. J. Singh. *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [26] L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys. C: Solid state Phys.*, 4:2064-2083, (1971).
- [27] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566-569, (1980).
- [28] A. Zunger and A. J. Freeman. *Ground- and excited-state properties of Lif in the local-density formalism*. *Phys. Rev. B*, 16:2901-2926, (1977).
- [29] A. Zunger and A. J. Freeman. *Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism*. *Phys. Rev. B*, 15:5049-5065, (1977).
- [30] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon, New York (1978).
- [31] J. C. Slater. *A simplification of the Hartree-Fock method*. *Phys. Rev.*, 81:385-390, (1951).
- [32] K. Schwarz. *Optimization of the statistical exchange parameter a for the free atoms H to Nb*. *Phys. Rev. B*, 5:2466-2468, (1972).

Chapitre II :

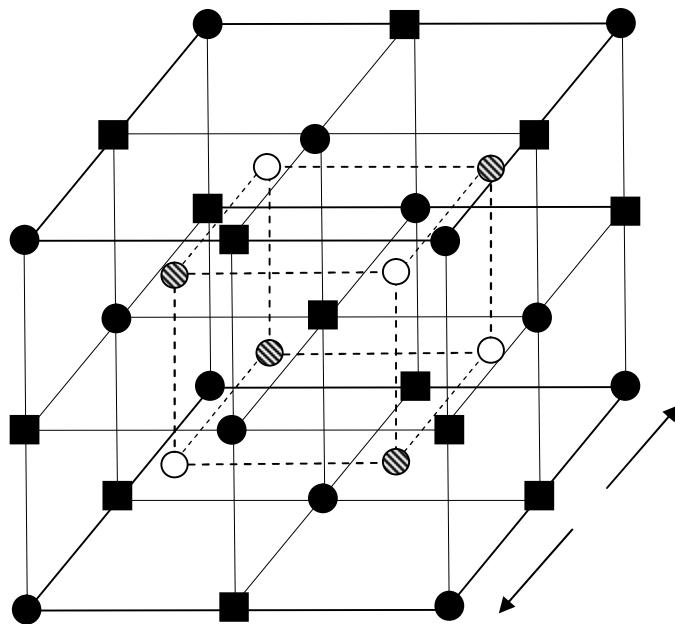
Etude structurale, électronique et magnétiques de l’alliage HalfHeusler CoMnTe

II.1 Introduction

Les matériaux magnétiques à base de la phase cristallographique C1_b particulièrement les alliages semi-Heusler ont un grand intérêt pour les théoriciens et les expérimentateurs, car ils ont d'abord été considérés par Heusler [1.25]. Les alliages plein et semi Heusler ont exposés un effet de mémoire de forme magnétique, la super-élasticité induite par le champ magnétique et les changements à l'aimantation induite par la grande tension, ont récemment fait l'objet très attractif de recherches actuelles [2-18].

Dans le présent travail, nous étudions les propriétés électroniques et le comportement magnétique de CoMnTe par la méthode des premiers principes. L'importance de ce matériau a été donnée par les caractéristiques de la structure de bande électronique et le comportement magnétique de NiMnSb. La plus grande différence entre les deux composés étant le moment inférieur de Mn dans CoMnTe, alors que le moment de Co est supérieur au moment de Ni dans NiMnSb [3,19]. Selon la structure C1_b et le nombre total des électrons de valence, le composé CoMnTe avéré être un ferromagnétique semi-métallique.

La structure de bande électronique de ce composé peut être caractérisée comme métallique pour le spin-up et en même temps que semi-conducteur pour l'autre sens de spin.



full-Heusler X_2YZ

■ X ○ Y

● X Ⓡ Z

Half-Heusler XYZ

■ Vide ○ Y

● X Ⓡ Z

FIG.II.1.Les structures $C1_b$ et $L2_1$ adaptées par les alliages semi et plein Heusler. Le réseau est constitué de 4 réseaux f.c.c. interpénétrés. Dans le cas des alliages semi-Heusler (XYZ), un des quatre sous-réseaux est inoccupé [20].

II-2. L'électronique de spin (spintronique) :

L'électronique de spin est une discipline récente née de la rencontre de l'électronique et du magnétisme [4]. Elle permet d'améliorer les performances des dispositifs électroniques actuels mais surtout d'ouvrir de nouvelles possibilités. Pour l'instant, les recherches dans ce domaine ont surtout permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [5]. Les applications de l'électronique de spin nécessitent des

matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique.

Cette combinaison demande la plupart du temps d’associer plusieurs matériaux dans une seule structure ayant les propriétés désirées. C’est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l’essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [6].

Ce domaine de l’électronique a émergé dans les années 1988-1989 (Baibich88-Binash89) avec la découverte d’un effet résistif dépendant de l’aimantation dans un système multicouche : la magnétorésistance géante (GMR) (giant magnéto Resistance). L’intérêt pour ce phénomène physique a pris une ampleur considérable une dizaine d’années plus tard avec son exploitation progressive pour la réalisation de capteurs magnétiques dans les dispositifs commerciaux très courants comme les têtes de lecture des disques durs. D’autres voies sont possibles pour créer des matériaux aux propriétés utiles en électronique de spin.

Les premières études ont porté sur les semi-conducteurs II-VI comme le CdTe ou le HgTe dopés par du Mn. L’effort de recherche s’est ensuite orienté sur les III-V suite à l’observation du ferromagnétisme dans le $\text{In}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x \approx 0, 18$) et dans le $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ ($0, 015 \leq x \leq 0,07$) [7]. Depuis 1996, le $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ est le semi-conducteur ferromagnétique le plus étudié, son ferromagnétisme ainsi que celui des autres DMS III-V et II-VI est en grande partie compris. Beaucoup d’expériences d’injection d’un courant polarisé en spin à partir de $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ dans GaAs ont été réalisées avec succès.

II-3. Définition d'un matériau semi-métallique :

Dans les années 1980, De Groot et al [16] sont les premiers qui ont postulé l’existence de ce nouveau type de matériau demi-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de Fermi à l’intérieur de l’intervalle d’énergie de la densité d’états pour une orientation de spin mais possèdent un caractère métallique pour l’autre orientation de

spin, cela signifie qu’une polarisation entre les spins se produit au niveau de Fermi. Cette polarisation (P) peut être définie comme suit:

$$P = \frac{\downarrow \quad \uparrow}{\downarrow \quad \uparrow} \dots \text{ (II.1)}$$

Depuis son introduction par De Groot et ses collègues, la notion de demi-métallique ferromagnétique a suscité un grand intérêt. Un semi-métallique ferromagnétique idéale n’a qu’une seule direction de spin pour la conduction : la structure de bande en spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l’autre présente un gap au niveau de Fermi. En raison du gap pour un sens de spin, théoriquement la densité d’états à une polarisation en spin égale à 100 % au niveau de Fermi. Ce gap est observé pour la densité d’états dans une direction des spins au niveau de Fermi, par exemple les spins majoritaires, de sorte que $N^\downarrow E_F = 0$, mais dans l’autre direction des spins minoritaires $N^\uparrow E_F = 1$ (Figure I.3). Cela provoque également une polarisation en spin égale à 100%.

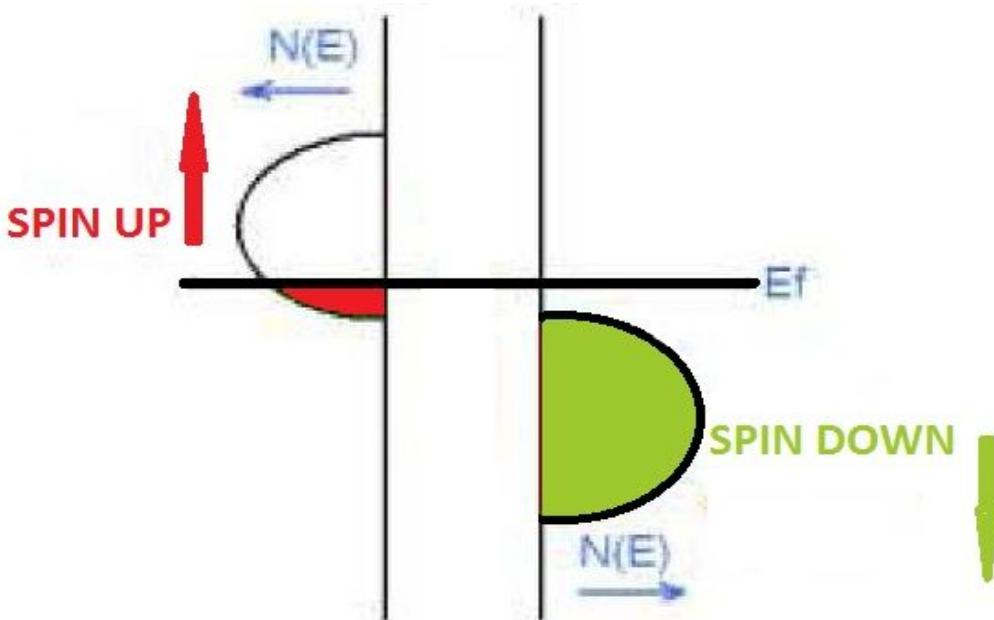


Figure II.2 : schéma d’un matériau semi-métallique ferromagnétique.

II.4 Les structures cristallines

Les alliages de Heusler sont définis comme étant des composés intermétalliques ternaires[1]. À la composition stœchiométrique, les alliages semi-Heusler (XYZ) cristallisent dans la structure C1_b comme le montre la Fig.1. Les éléments associés

à X,Y et Z sont Co, Mn et Te, respectivement. La cellule de l’unité se compose de quatre sous-réseaux cubiques de centrés dans la face avec les positions (0,0,0) pour Co, (-,-,-) pour Mn et (-,-,-) pour Te. Le site (-,-,-) est inoccupé dans les composés semi-Heusler.

II. 5 Les détails de calcul

L’optimisation de la géométrie, les calculs de structure électronique et les propriétés magnétiques sont réalisées en utilisant la méthode FP-LAPW mis en œuvre dans le package WIEN2K [21]. L’approximation du gradient généralisé (GGA) en fonction du paramétrage Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22] est utilisée pour la corrélation d’échange fonctionnel, et les effets relativistes sont pris en compte dans l’approximation scalaire. Nous n’avons pas inclus dans le travail présenté dans la première partie de l’effet de couplage spin-orbite. Nous prenons $R_{mt}K_{max}$ égal à 8,0 et faire l’expansion jusqu’à $l=10$ dans les moules à muffins. Nous avons choisi le rayon RMT proportionnel aux rayons ioniques correspondants et est aussi grand que possible à la condition que les sphères ne se chevauchent pas. Un test de convergence de l’énergie totale par rapport au nombre de points k dans la première partie de la zone de Brillouin montrent que 3000 points k sont suffisants pour obtenir la précision de l’énergie de 10^{-5} Ry par unité de formule.

II.6 Résultats et discussion

a. L’énergie Totale et la structure électronique

On calcule d’abord l’énergie totale comme fonction du volume par unité de formule pour les états ferromagnétiques et paramagnétiques du composé ZB CoMnTe. Nous constatons que, pour ce système, la phase ferromagnétique possède une énergie inférieure à la phase paramagnétique. Le tableau I présente la constante d’équilibre du réseau calculée a_0 , le volume V_0 , l’énergie E_0 et le module total B pour la phase ferromagnétique qui sont déterminés en ajustant l’énergie totale comme fonction du volume à l’équation d’état de Murnaghan [23] comme représenté sur la Fig. 2. Les structures de bandes polarisées de spin de CoMnTe ferromagnétique à l’équilibre,

constante de réseau sont présentées sur la Fig. 3 et Fig. 4. La majorité des électrons de spin présentent le caractère métallique alors que le canal de spin minoritaire, il y a un écart d'énergie autour du niveau de Fermi d'environ 0,70224 eV.

En conséquence, ce système est à moitié métallique ferromagnétique. Le caractère métallique du canal de spin majoritaire et semi-conducteur du canal minoritaire de spin est similaire à la ferromagnétisme HM de NiMnSb et FeMnSb [24].

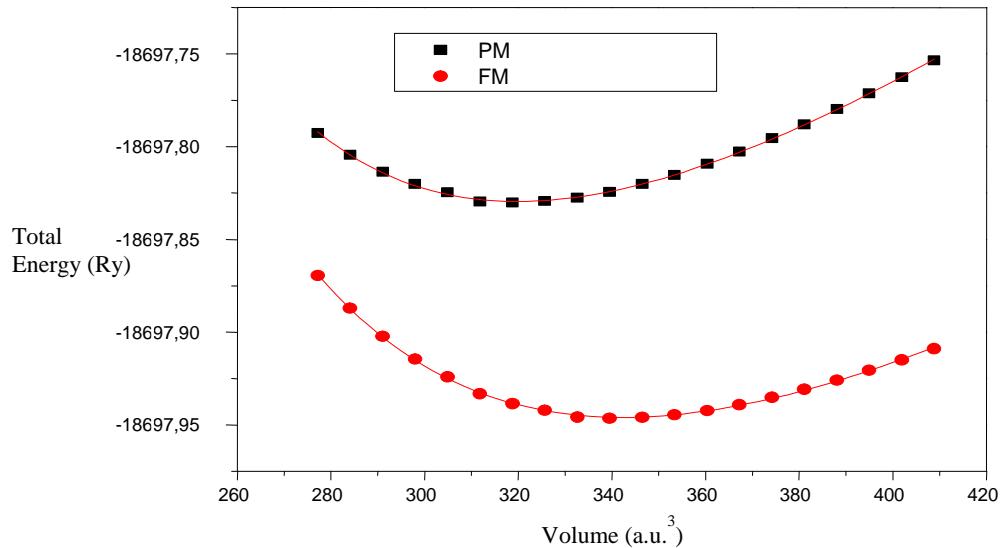


FIG.II.3L'énergie totale comme une fonction du volume par unité de formule pour les états paramagnétiques (PM) et ferromagnétiques (FM) de ZB de CoMnTe.

Table 1. La constante de réseau d'équilibre prévue a_0 , volume V_0 , l'énergie E_0 et le module total B.

	$a_0(\text{\AA})$	$V_0(\text{a.u.}^3)$	$B(\text{GPa})$	BP	$E_0(\text{Ry})$
CoMnTe	5.8765	342.3739	119.4161	4.7640	-8697.945894

Table 2. L'écart HM (Eg), le moment magnétique total par unité de formule (μ_{tot}), M (M=Co, Mn et Te) le moment magnétique (μ_M) et le moment magnétique dans la région interstitielle (μ_{int}).

	$\mu_{\text{tot}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{Co}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{Mn}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{Te}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{int}}(\mu_B)$	$E_g(\text{eV})$
CoMnTe	4.00002	0.40575	3.42284	-0.00959	0.18101	0.70224

b. L'origine de l'écart semi-métallique

En 1983, Groot et al. [25,26] ont découvert le ferromagnétisme semi-métallique dans les composés semi-Heusler le NiMnSb et le PtMnSb. Depuis lors, plusieurs efforts ont été consacrés à l'étude des propriétés électroniques et le comportement magnétique de ces systèmes sur la base des calculs de la structure de bande [20].

L'interaction des divers éléments sont responsables des particularités du magnétisme semi-métallique de CoMnTe; ces éléments principaux sont essentiellement la symétrie de la structure cristalline C1_b; le comptage de l'électron de valence, et la liaison covalente; et la grande division d'échange des états de bande d'électron Mn-3d [25]. Il y a six Te voisins les plus proches pour chaque Mn.

Comme cela est décrit par Galanakis et al. [28] La forte répulsion électrostatique des états e_g , par exemple le point sur les atomes Te conduire à la séparation des états Mn-3d dans un triplet de faible altitude des états T_{2g} ; Ce phénomène est le résultat de l'interaction de Mn avec les états Te-P. L'écart de bande (E_F) séparant les états anti-liaites d'inoccupées des états d de liaison occupés est le résultat du décalage des états Mn-3d à des énergies plus élevées dans la bande minoritaire comme représenté schématiquement sur la FIG.6., tandis que dans le groupe majoritaire les états Mn-3d sont décalées vers les basses énergies et forment une bande 3d commune avec les états Co-3d. Ainsi CoMnTe est un demi-métal dans la bande minoritaire avec un écart à E_F et un métal dans la bande majoritaire. Dans la FIG.5., nous représentons le plot DOS total et partiel pour le spin-projeté calculé CoMnTe.

Le moment magnétique total et partiel calculé pour CoMnTe sont répertoriés dans le tableau 2. μ_{tot} est $4\mu_B$ par cellule unitaire et situés principalement en atome Mn. Le moment total des alliages demiHeuslersemi-métalliques peut être estimé par la règle simple $\mu_{\text{tot}} = Z_t - 18$; étant donné que Z_t est le nombre total d'électrons de valence, sa valeur est la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down $Z_t = N\uparrow + N\downarrow$, tandis que le moment total μ_{tot} est la différence $\mu_{\text{tot}} = N\uparrow - N\downarrow$. Depuis 9 bandes minoritaires d'alliages semi Heusler sont entièrement occupés, nous obtenons la règle simple de 18 pour la semi-métallicité dans la structure C1_b. Dans les alliages plein Heusler avec la structure L2₁ il y a 12 groupes minoritaires entièrement occupés et le moment total μ_{tot} est estimé par la règle $\mu_{\text{tot}} = Z_t - 24$ [28-34]. CoMnTe a 22 électrons de valence par unité de cellule, 9 de Co, 7 de Mn, et 6 de Te. Le moment magnétique total calculé est dans la ligne de la règle de $\mu_{\text{tot}} = Z_t - 18$.

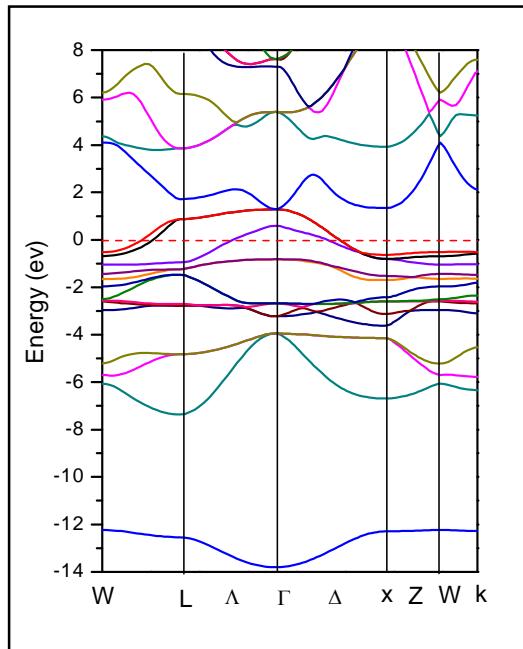


FIG. 3. La structure de bande électronique pour les électrons de spin majoritaires dans CoMnTe

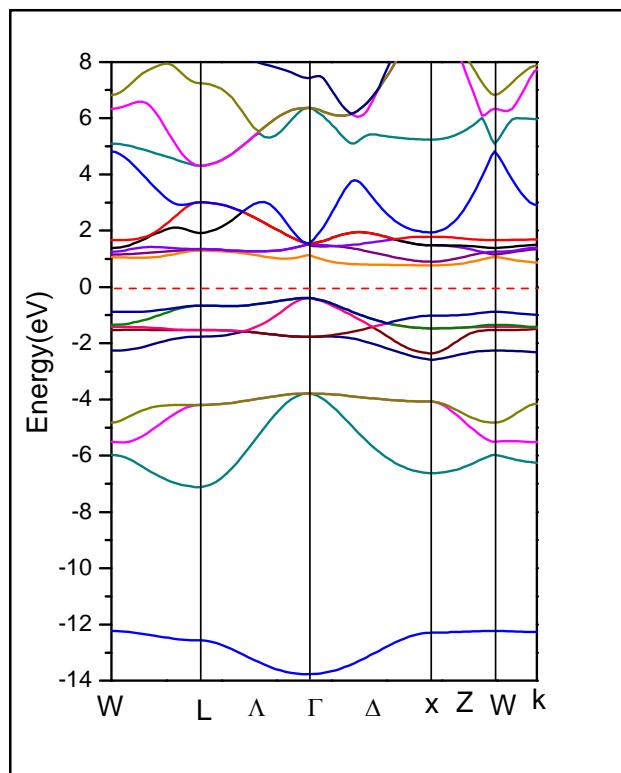


FIG. 4. La structure de bande électronique pour les électrons de spin minoritaires dans CoMnTe.

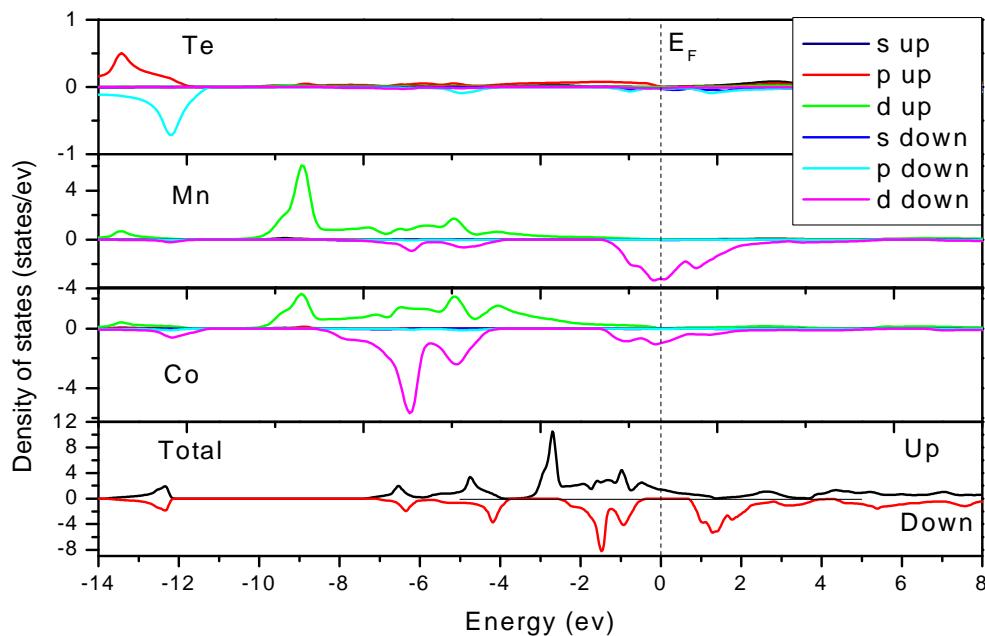


FIG. 5. Le plot DOS partiel et total de la projection du spin calculée pour CoMnTe.

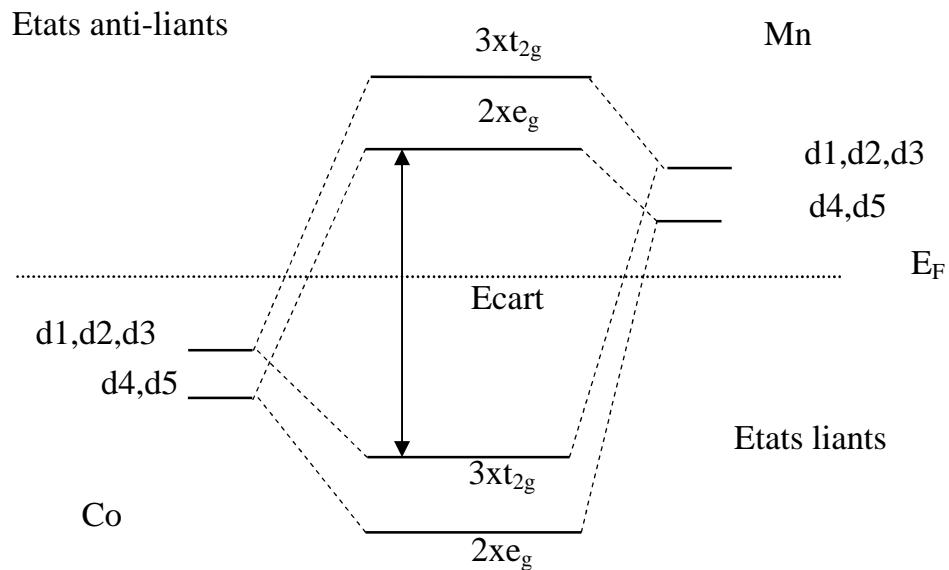


FIG.6.Schéma illustratif de l’origine de l’écart dans la bande minoritaire dans CoMnTe [28].

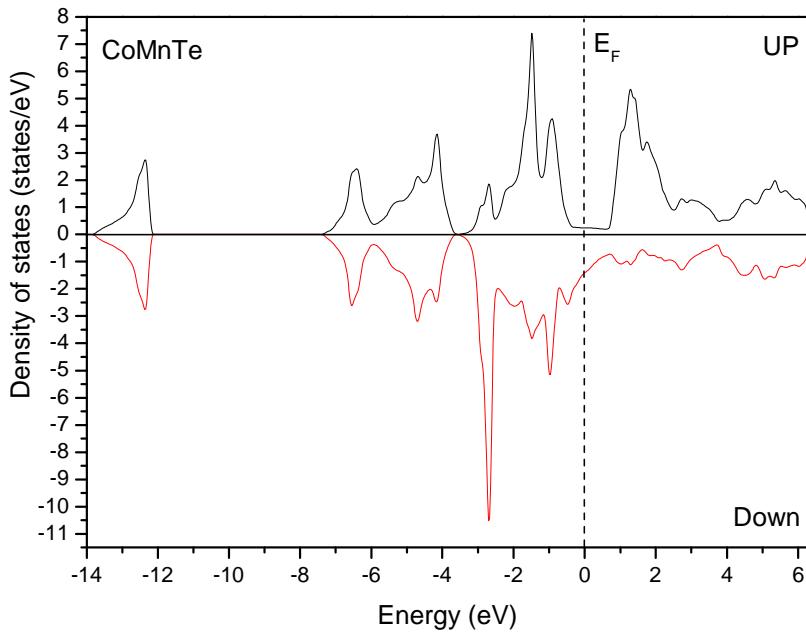


FIG.7. Le DOS total de spin-projeté calculé de CoMnTe sous l'influence de l'interaction spin-orbite.

Les états au sommet de la bande de valence dans le sens de rotation minoritaire se partageront sous l'influence de l'interaction spin-orbite en plusieurs sous-niveaux comme indiqué dans la Fig.7. Estimation de la division spin-orbite à partir des valeurs atomiques [35] nous constatons que NiMnSb restera un semi-conducteur dans le sens de rotation minoritaire, alors que dans la bande de maillot de séparation de PtMnSb traversera le niveau de Fermi [36,37].

II.7 Conclusion

CoMnTe est un matériau ferromagnétique half--métallique; il se comporte comme métal pour les bandes de spin majoritaire et comme semi-conducteur pour les bandes de spin minoritaire. L'écart provient de la forte hybridation entre les états d de l'atome Mn et l'atome métallique Co. L'élément sp est très important pour les propriétés physiques des alliages Half-Heusler il assure la stabilité structurelle C1_b. Le moment magnétique total μ_{tot} est $4\mu_B$ par unité et est situé principalement en atome Mn. Le μ_{tot} calculé est dans la ligne de la règle de $\mu_{\text{tot}} = Z_t - 18$. Le couplage spin-orbite détruit le comportement semi-métallique dans la bande minoritaire.

Bibliographie

- [1] F.Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [2] K. Endo, T. Phayama and R. Kitamura: J. Phys. Soc. Jpn. 19 (1964) 1494-1495.
- [3] J.Kubler: Physica B 127 (1984) 257-263.
- [4] R. Dunlap, G. Stroink and K. Dini: J. Phys. F.: Met. Phys. 16 (1986) 1083-1092.
- [5] W.Zukowski, A. Andrejezuk, L. Dobrzeski, M. J. Cooper, M. A. G. Dixon, S. Gardelis, P. K. Lawson, T. Buslaps, S. Kaprzyk, K. U. Neumann and K. R. Ziebeck: J. Phys.: condens. Matter 9 (1997) 10993-11005.
- [6] J.Worgull *et al.*: Phys. Rev. B 54 (1996) 15695-15699.
- [7] S.Plogmann, T. Schlatholter, J. Braun and M. Neumann: Phys. Rev. B 60 (1999) 6428- 6438.
- [8] S.Ishada, J. Ishada, S. Asano and J. Yamashita: J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1978) 1239-1243.
- [9] J.Kubler, A. R. Williams and C. B. Sommers: Phys. Rev. B 28 (1983) 1745-1755.
- [10] S.Fujii, S. Ishida and S. Asano: J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 3657-3665.
- [11] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck: J. Phys. Chem. Solids. 34 (1973) 1647-1656.
- [12] A. A. Aquela, J. Enkovaara, K. Uliakko and R. E. Nieminen : J. Phys.:Condens. Matter 11 (1999) 2017-2026.
- [13] A. Deb and Y. Sakurai: J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 2997-3012.
- [14] k. Kakeshita and K. ullakko: MRS Bulletin 27 (2002) 105-108.

- [15] R. Mullner, V. A. Chermenko and G. Kostorz: Ser. Mater. 49 (2003) 129-133
- [16] V. A. Chernenko, V. A. L'vov, R. Mullner, G. Kostorz and T. Takagi: Phys. Rev. B 69 (2004) 134410.
- [17] S. E. Kulkova. S. V. Eremeev and S. S. Kulkov: Solid State commun. 130 (2004) 793-797.
- [18] S.E.Kulkova, S.V.Eremeev, T.Kakeshita, S.S.Kulkov and G.E.Rudenski, Materials Transactions, Vol. 47, N°.3 (2006) 599-606
- [19] R. A. de Groot, A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow: J. Magn. Magn. Mater. 61 (1986) 330-336.
- [20] I. Galanakis, P. H. Dederichs: J. Phys.: Condens. Matter. 676 (2005) 1-39.
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, computer code WIEN2K (Vienna University of Technology, 2002), improved and updated Unix version of the original [P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990)].
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [23] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944) 244.
- [24] E. U. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra (Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, 1959).
- [25] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.
- [26] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: Appl. Phys. 55 (1984) 2151.
- [27] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou : Phys. Rev. B 66 (2002) 134428.

- [28] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou : Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [29] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi and S. Asano: J. Phys. Soc. Japan 64 (1995) 2152.
- [30] S. Fujii, S. Ishida and S. Asano: J. Phys. Soc. Japan 64 (1995) 185.
- [31] M. Zhang, Z. H. Liu, H. N. Hu, G. D. Liu, Y. T. Cui, G. H. Wu, R. Brek, F. R. de Boer and Y. X. Li : J. Appl. Phys. 95 (2004) 7219.
- [32] M. Zhang, X. Dai, H. Hu, G. Lui, Y. Cui, J. Chen, J. Wang and G. Wu: J. Phys.:Condens. Matter 15 (2003) 7891.
- [33] B. R. K. Nanda and I. Dasgupta :J. Phys. :Condens. Matter 15 (2003) 7307.
- [34] D. Jung, H. J. Koo and M. J. Whangbo: J. Mol. Struct. (Theochem) 527 (2000) 113.
- [35] F. U. Condon and G. H. Shortley, The theory of Atomic spectra (Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, 1959).
- [36] T. Jarlborg and A. J. Freeman, Phys. Lett. A 74 (1979) 349.
- [37] D. Glötzel, B. Segall, and O. K. Anderson, Solid State Commun. 36 (1980) 403.