

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

MORSLI Amaria

Spécialité : Sciences Physiques

Option : Physique des matériaux

Intitulée

**Contribution à l'étude théorique des alliages
Heulser à base des matériaux lourds.**

Soutenue le.....

Devant le jury composé de :

Président : *Mr BOUHAFS Bachir* *prof* *UDL-SBA*

Examineurs :

Boufadi Fatima Zohra *MCA* *UDL-SBA*

BELKHARROUBI Fadila *MCA* *USTO-ORAN*

BOUDIA Keltouma *Prof* *Université de Tissemsilt*

Directeur de thèse : *AMERI Mohammed* *Prof* *UDL-SBA*

Co-Directeur de thèse: */*

/2021

Remerciements

Tout d'abord je remercie **ALLAH** le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience, la persévérance pour accomplir ce modeste travail. C'est par sa bénédiction que j'ai pu aboutir à mon but.

Ce travail a été réalisé au laboratoire «physico-chimie des matériaux avancés», faculté des sciences Exactes de l'université Djillali Liabés de Sidi Bel abbés sous la direction de Monsieur le professeur Mohammed AMERI.

. Je présente tout d'abord mes remerciements les plus sincères, mon respect le plus profond et ma reconnaissance à M^r le professeur **AMERI mohammed** pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, qui a suivi avec intérêt mon sujet de recherche. Son aide permanente, ses conseils judicieux, sa rigueur scientifique et ses qualités humaines m'ont permis l'achèvement de ce travail

Je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude à notre honorable professeur **BOUHAFS Bachir** de l'université Djillali Liabés de Sidi bel abbés , d'avoir accepté de présider le jury.

Mes vifs remerciements vont aussi à M^{me} **Belkharroubi Fadila** de l'université d'oran (USTO), à M^{me} **Boudia Keltouma** de l'université de Tissemsilt, , pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail

Je tiens a remercier sincèrement et presenter ma reconnaissance à M^r **Bentouaf Ali** pour son aide,sa disponibilité qu'il a manifesté a mon égard et pour ses précieux conseils .

Enfin, ces remerciements ne peuvent s'achever sans une pensée pour toute ma famille surtout ma sœur aineé, ma sœur et fille sabah , mes amis qui, par leur encouragements et leur assistance morale, m'ont permis de réaliser cette thèse dans de bonnes conditions.

Merci à tous !

Dédicaces

❖ Je dédie ce travail : à la mémoire de ma défunte mère à qui je dois toutes ces années d'études.

- A toute ma famille surtout ma sœur ainée
- A mes sœurs Sabah, Amel ,Nadia, mes fils Moncif,Mohamed Khalil,et wassim ainsi que les petits poussins ishak et sirine
- A mes frères Djilali et Mourad
- A ma chère amie et sœur Amina
- A toutes mes amies du laboratoire physico-chimie des matériaux avancés

Table des matières

Liste des tableaux.....	v
Liste des figures.....	vi
Introduction générale	1
Références.....	4

Cadre théorique

Chap I : Théorie de la Fonctionnelle de Densité

I.1 Introduction	5
I.2. Equation de Schrödinger.....	5
I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	6
I.2.2 Approximation des électrons libres (Hartree).....	7
I.2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	8
I.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	9
I.3.1 Introduction.....	9
I-3.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	12
I-3.3. Les équations de Kohn-Sham.....	13
I.4. La Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	14
I.5 Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation.....	15
I.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	15
I.5.2 Introduction du spin (LSDA).....	17
I.5.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	17
I.6. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	18
Références	21

Chap II : La méthode FP-LMTO

II.1. Introduction	23
II.2. L'approximation Muffin-Tin (MT).....	24
II.3. Instruction de base.....	24
II.3.1 Fonction de base.....	25
II-3.2 Sphères Muffin-tin.....	26

Table des matières

II.4. Transformée de Fourier du pseudo LMTOs.....	27
II.5 Fonctions lisses de Hankel de base «Smooth Hankel functions».....	29
II.5.1. Propriétés de base	29
II.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	31
II.5.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	32
II.6. Augmentation dans la méthode	34
II.6.1 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD).....	34
II.6.2 La contribution d'échange et de corrélation.....	35
II.6.3 Les fonctions d'onde.....	36
II.6.4 Calcul de la densité de charge.....	36
II-6.5 Harmoniques sphériques.....	37
II-6.6 Augmentation LAPW et LMTO.....	37
II.6.7 Le cycle auto-cohérent.....	39
II.6.8 Avantage et inconvénients de la méthode LMTO.....	41
II.7 Le code de calcul Mstudio Mindlab.....	42
Références.....	43

Chap III : Généralités sur les composés Heusler

III.1. Introduction.....	44
III.2. Nomenclature des alliages Heusler.....	47
III.2.1. Alliages semi-Heusler	47
III.2.2 Alliage Heusler.....	47
III.3. structure cristalline.....	48
III.3.1.composés Half Heusler.....	48
III.3.2 Composés Full-Heusler.....	50
III.3.2 .1 Composés Full Heusler inverse.....	51
III.3.2.2 La distorsion tétragonale des Composés Heusler.....	52
III.4. Le magnétisme et alliages Heusler.....	55

Table des matières

III.5 La règle Slater-Pauling.....	56
III.6. applications des Heusler.....	59
Références.....	61

Chap IV : Résultats et discussions

IV .1 Introduction.....	66
.IV .2 Détail de calcul	66
IV.3 Résultats et discussions.....	67
IV .3.1. Propriétés structurales des composés Heusler Mn_2LuZ ($Z=B,Al,Ga,In$).....	67
IV.3.2 Energie de formation.....	71
IV.3.3 Propriétés élastiques.....	72
IV.3.3.1 Introduction.....	72
IV.3.3.2 Stabilité mécanique.....	76
IV.3.4 Propriétés thermodynamiques.....	78
IV.3.4.1 Introduction	78
IV.3.4.2 Influence de la température sur le module de compressibilité.....	80
IV.3.4.3 Influence de la température et de la pression sur les capacités calorifiques... ..	82
IV.3.4.4. Influence de la température sur le module de la dilatation thermique.....	87
IV.3.4.5. Influence de la température sur la température de Debye.....	89
IV.3.4.6..Influence de la température sur l'énergie de gibbs.....	91
IV.3.5 Propriétés électroniques.....	93
IV.3.5.1 Structures de bandes.....	94
IV.3.5.2 Densités d'états (DOS).....	96
IV.3.6 Propriétés magnétiques.....	98
Références.....	100

Table des matières

Liste des figures

Figure I.1 : Indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » (Nombre d'enregistrements, récupérés à partir des bases de données par INSPEC de la recherche pour les mots clés "Density", "Fonctionnel" et "Theory"), comparé avec une recherche similaire pour mot-clé « Hartree » et « Fock ».....	11
Figure I.2 : Nombre de publications où l'expression "density/functional/theory" apparaît dans le titre ou le résumé (tiré du ISI Web de La science juillet 2014).....	11
Figure I.3 : Interdépendance des équations de Kohn et sham.....	18
Figure I.4 : Diagramme des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.....	20
Figure II.1 : Potentiel Muffin-Tin.....	24
Figure II.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.....	30
Figure II.3 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine.....	33
Figure II.4 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.....	38
Figure II.5 : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO.....	40
Figure II.6 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.....	42
Figure III.1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	45
Figure III.2 Représentation schématique des différentes structures des composés semi et full-Heusler. Dans tous les cas, la structure est caractérisée par l'interpénétration des sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc).....	46
Figure III.3 (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).....	49
Figure III.4 : Structure inverse et régulière des composés Heusler à base de Mn_2	51
Figure III.5 : structure quaternaire LiMgPdSn.....	52
Figure III.6 : Structures de Heusler régulières (a) et inverses (b) et leurs cellules unitaires déformées tétraгонаlement.....	54

Liste des figures

- Figure III.7:** (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.....56
- Figure III.8:** (a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de Co_2 . (b). Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d et leurs alliages sont indiquées pour la comparaison..... .57
- Figure III.9:** Diagramme d'orbitale moléculaire pour Co_2MnSi 58
- Figure IV.1:** Mailles conventionnelles des composés full Heusler dans la structure Cu_2MnAl68
- Figure IV.2** Energies totales en fonction du volume pour l'alliage Mn_2LuB dans la structure Cu_2MnAl en utilisant GGA ,GGA_{SP}..... 69
- Figure IV.3** Energies totales en fonction du volume pour l'alliage Mn_2LuAl dans la structure Cu_2MnAl en utilisant GGA ,GGA_{SP}.....70
- Figure IV.4** Energies totales en fonction du volume pour l'alliage Mn_2LuGa dans la structure Cu_2MnAl en utilisant GGA ,GGA_{SP}.....70
- Figure IV.5** Energies totales en fonction du volume pour l'alliage Mn_2LuIn dans la structure Cu_2MnAl en utilisant GGA ,GGA_{SP}.....71
- Figure IV-6:** Schématisation des trois types de contraintes mécaniques .les forces agissantes sont représentées par les flèches : (A) une contrainte monodimensionnelle (compression) , (B) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (C) une contrainte de cisaillement.....73
- Figure IV.7:** Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à Mn_2LuB , Mn_2LuAl 77
- Figure IV.8:** Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à Mn_2LuGa , Mn_2LuIn 78
- Figure IV.9:** Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn_2LuB 81

Liste des figures

Figure IV.10: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ LuAl.....	81
Figure IV.11: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ LuGa.....	82
Figure IV.12: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ LuIn.....	82
Figure IV.13: Capacité thermique isochore C _v en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ LuB.....	84
Figure IV.14: Capacité thermique isochore C _v en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ LuAl.....	85
Figure IV.15: Capacité thermique isochore C _v en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ LuGa.....	85
Figure IV.16: Capacité thermique isochore C _v en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ LuIn.....	86
Figure IV.17 : La variation de la capacité Cp calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour les composés Mn ₂ LuN,Mn ₂ LuAl,Mn ₂ LuGa,et Mn ₂ LuIn.....	87
Figure IV.18: Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ LuB.....	88
Figure IV.19: Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ LuAl.....	88
Figure IV.20: Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ LuGa.....	89
Figure IV.21: Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ LuIn.....	89
Figure IV.22 : variation de température de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes pour Mn ₂ LuB.....	90
Figure IV.23 : variation de température de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes pour Mn ₂ LuAl.....	90
Figure IV.24 : variation de température de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes pour Mn ₂ LuGa.....	91
Figure IV.25 : variation de température de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes pour Mn ₂ LuIn.....	91

Liste des figures

Figure IV.26 :variation de l'énergie de gibbs en fonction de la pression et de la température pour Mn_2LuB	92
Figure IV.27 :variation de l'énergie de gibbs en fonction de la pression et de la température pour Mn_2LuAl	92
Figure IV.28 :variation de l'énergie de gibbs en fonction de la pression et de la température pour Mn_2LuGa	93
Figure IV.29 :variation de l'énergie de gibbs en fonction de la pression et de la température pour Mn_2LuIn	93
Figure IV.30 : Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Mn_2LuB avec le paramètre de maille d'équilibre.....	94
Figure IV.31 : Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Mn_2LuAl avec le paramètre de maille d'équilibre.....	95
Figure IV.32 : Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Mn_2LuGa avec le paramètre de maille d'équilibre.....	95
Figure IV.33 : Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Mn_2LuIn avec le paramètre de maille d'équilibre.....	96
Figure IV.34 : Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires des alliages Full-Heusler Mn_2LuB , Mn_2LuAl avec le paramètre de maille d'équilibre.....	97
Figure IV.35 : Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires des alliages Full-Heusler Mn_2LuGa , Mn_2LuIn avec le paramètre de maille d'équilibre....	98

Liste des figures

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.....	48
Tableau IV.1 rayons muffin-tin $R_{MT}(a.u)$ utilisés dans nos calculs.....	68
Tableau IV.2 Propriétés structurales des alliages Mn_2LuZ ($Z=B,Al,Ga,In$) (paramètre de réseau d'équilibre a_0 , module de compressibilité B_0 , dérivée B' , et l'énergie de l'état fondamental structural).....	69
Tableau IV.3 Les valeurs des énergies de formation (E_{form}).....	72
Tableau IV.4: Constantes élastiques , C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), module de compressibilité (en GPa), module de Young et module de cisaillement E , G (en GPa), coefficient de Poisson, et le paramètre anisotrope A pour les composés Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn	76
Tableau IV.5 : Moments magnétiques totaux et partiels en μB des alliages Mn_2LuZ ($Z=B,Al,Ga,In$).....	98

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux innovants aux propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement biomatériaux, énergie etc.). Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, L'évolution de la physique des particules élémentaires apparaît comme une espèce de compétition spectaculaire entre l'activité technologique, expérimentale et théorique.

La Physique des Matériaux est une science qui s'est avérée indispensable, son but est de fournir une compréhension avisée des principales propriétés qui caractérisent les matériaux de l'échelle atomique vers l'échelle microscopique (macro vers micro). Elle joue un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques : l'électronique, le stockage de données, les capteurs, les communications, les semi-conducteurs, les supraconducteurs etc.....

Ces derniers requièrent l'utilisation des matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction qui répond au besoin de l'industrie.

L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées. Même s'ils peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées, les matériaux sont tous constitués d'atomes. Au début, l'étude de leurs propriétés décrivait le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment l'agencement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir confèrent à l'ensemble de ses propriétés particulières.

Au cours des deux dernières décennies, des progrès substantiels ont cependant été réalisés et combinés à l'avènement de l'informatique, permettent maintenant la fabrication des matériaux avec de nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

Introduction générale

Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum à redonner naissance à la science des matériaux qui s'intéresse en réalité à la matière condensée des solides qui s'avère de plus en plus prometteuse.

Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Il est ainsi possible de calculer ab initio avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus larges des grandeurs aussi diverses que les coefficients élastiques, le spectre d'absorption optique ou encore la caractéristique courant-tension d'une diode moléculaire. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale.

Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques.

Une classe prometteuse parmi ces matériaux sont les composés Heusler qui sont une famille extraordinaire de matériaux intermétalliques comprenant plus de 1500 membres démontrant divers phénomènes magnétiques, tels que le magnétisme itinérant et localisé, l'anti-ferromagnétisme, l'hélimagnétisme, le para-magnétisme de Pauli ou le comportement fermionique lourd [1,2].

Ces nouvelles caractéristiques et propriétés ouvrent donc des possibilités à divers domaines potentiels d'applications. De façon remarquable, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites directement via le comptage d'électrons de valence.

Introduction générale

La large gamme de caractéristiques multifonctionnelles des composés Heusler comprend des propriétés magnéto-optiques, magnéto-électroniques et magnéto-caloriques[9, 10]

L'addition du degré de liberté –spin- aux dispositifs électroniques conventionnels à base de semi-conducteurs présente plusieurs avantages tels que la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement de données, diminution de la consommation d'énergie électrique et les densités d'intégration accrues [3-5].

Parmi les alliages Heusler de type Mn_2YZ , nous avons Mn_2VAl qui fut le premier à être proposé comme un semi-métal ferrimagnétique (HMF) et a été étudié en détail expérimentalement et théoriquement [6]. Plus tard, les structures de bandes ont été étudiées dans la série d'alliages de type Mn_2VZ ($Z = Al, Ga, In, Si, Ge, \text{ et } Sn$) [7]

Dans cette thèse on a utilisé une des méthodes ab-initio, la méthode linéaire des orbitales maffin_tin (FPLMTO) qui s'avère très intéressante et efficace actuellement pour le calcul de la structure électronique et les propriétés structurales des solides, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans sa version GGA, approximation du gradient généralisé,. [8]

Notre manuscrit est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Dans le second chapitre, nous voyons de manière assez détaillée la méthode FP-LMTO. Dans le troisième chapitre, nous avons fait une bibliographique succincte sur généralités sur les composé Heusler.
- Dans le quatrième chapitre, est consacré aux résultats obtenus pour les différents composés étudiés . telles que les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn , et enfin on terminera par une conclusion générale.

Introduction générale

Références

- [1] J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelievre-Berna, J. Alloys Comp. 1997,262,101 .
- [2] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R.V. Skolozdra, M.A. Kouacou, J. Phys. Condens. Matter 1998, 10, 1013 .
- [3] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D. Treger, Spintronics: a spin-based electronics vision for the future, Science 294(5546) (2001) 1488-1495.
- [4] G.A. Prinz, Magnetoelectronics, Science 282(5394) (1998) 1660-1663.
- [5] G.A. Prinz, Magnetoelectronics applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 200(1-3) (1999) 57-68.
- [6] S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, J. Phys. Soc. Jap. 53 (1984) 2718.
- [7] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 2905
- [8] O.K.Andersen, Phys.Rev.B12,3060(1975).

CHAPITRE I

Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1 Introduction :

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce « problème à plusieurs corps » en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

I.2 Equation de Schrödinger d'un cristal :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés des particules (ions+électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger, [1]: cette dernière. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas,

L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple).

L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction Ψ (t) à valeurs complexes, appelée fonction d'onde. Cette fonction satisfait l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{I-1})$$

Avec :

E est l'énergie totale du système

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)

H son hamiltonien.

Théorie de la fonctionnelle de densité

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.)[2].

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

Ou :

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{ L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{ l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} : \text{ l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$V_{n-e} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - R_I|} : \text{ l'énergie potentielle d'attraction noyaux _ électrons}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{ l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\hat{H} \Psi = \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{I-3})$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause de l'existence de terme d'interaction électron-électron .Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par les approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation de Hartree et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-3) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans tous les autres cas (système poly-électroniques), il faut faire des approximations.

I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [3] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons ont toujours dans leur état fondamental et ce, quelque soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe donc d'un système de $N_e + N_n$ particules en interaction à un système de N_e

Théorie de la fonctionnelle de densité

électrons en interaction dans un potentiel extérieur génère par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [3] :

$$\mathbf{H}_T = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{n-e} + \mathbf{V}_{e-e} \quad (\text{I-4})$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$\mathbf{H} \psi_e = E \psi_e \quad (\text{I-5})$$

Avec ψ_e et E_e l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

Et l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$\mathbf{E}_{TOT} = \mathbf{E}_e + \mathbf{E}_{noy} \quad (\text{I-6})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (I-5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe vibrationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

I.2.2 Approximation des électrons libres (Hartree) :

L'approximation de Hartree [4] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I-7})$$

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

- La répulsion coulombienne totale \mathbf{V}_{ee} du système électronique est surestimée
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de (Hartree-Fock » [5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

Théorie de la fonctionnelle de densité

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{I-8})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(\mathbf{r})$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne (H), être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-9})$$

Le premier terme potentiel $W(\mathbf{r})$ de cette équation est issu directement du hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme potentiel de l'équation (II-9) $U(\mathbf{r})$, appelé potentiel moyen auto cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad (\text{I-10})$$

Où :

$$\rho(\mathbf{r})' = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I-11})$$

pour chaque densité électronique au point \mathbf{r}' Il existe N équations de la forme (I-9), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées

I.2.3 Approximation de Hartree-Fock :

Pour résoudre le problème de l'approximation de Hartree, Fock [9] a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie du au principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree- Fock (HF) [9], [10] , la fonction d'onde est écrite sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron :

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1\sigma_1) & \Psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_1(r_N\sigma_N) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1) & \Psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_2(r_N\sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(r_1\sigma_1) & \Psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix}$$

Donc l'équation de Hartree Fock peut être comme des équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par le noyau et les autres électrons :

$$H_{HF} \psi_I = E \psi_I$$

- ❖ La carence majeure de la méthode de Hartree Fock est le manque de la corrélation ;
- ❖ Les répulsions inter électroniques sont moyennées et non instantanées ;
- ❖ L'énergie de corrélation peut être définie pour les méthodes ab initio comme la différence entre l'énergie exacte non relative et l'énergie donnée par l'approximation Hartree-Fock

I.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

I.3.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe, de manière exacte. Actuellement, en raison de son application possible à des systèmes quantiques de tailles très variées allant de quelques atomes à plusieurs centaines, DFT est l'une des méthodes les plus utilisées, et aussi la plus prometteuse approche, pour les calculs "ab initio" de la structure des atomes, des molécules, des cristaux et des surfaces [26].

Dans sa formulation originale, la théorie de la fonctionnelle de la densité fournit les propriétés de l'état fondamental d'un système, dont la densité électronique joue un rôle primordial.

Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère le spin) avec le paramètre « densité électronique ρ » en tant qu'une quantité de base pour les calculs des structures électroniques dans le matériau au lieu de la fonction d'onde multi-électronique utilisée dans la théorie de Hartree-Fock.

La DFT a été principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-

Théorie de la fonctionnelle de densité

Oppenheimer [27] et fut, par la suite, généralisée pour faire face à de nombreux différents situations: systèmes spin polarisés, phénomènes dépendants du temps pour les états excités (TDDFT), énergie libre à température finie, les supraconducteurs, électrons relativistes, thermodynamique des fluides classiques, dynamique moléculaire,...etc.

La théorie DFT a été souvent dévisagée à être inclus dans divers programmes, mais le développement récent des fonctionnelles d'échange et de corrélation d'une part, et les progrès considérables des outils et méthodes informatiques d'autre part, ont rendu la théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes, qui en découlent, plus performante et incontournable pour l'étude des propriétés physiques des matériaux.

La Théorie de la fonctionnelle de la densité, D'un point de vu chronologique, les premiers qui ont exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L. H. Thomas (1927)[28], E. Fermi (1927)[29] et P. A. Dirac (1930) [30], en se basant dans leurs théories, sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant.

Au milieu des années 60, que la théorie de la fonctionnelle de la densité a été introduite dans deux articles fondateurs HohenbergKohn (1964) [31] et Kohn-Sham (1965) [32] qui permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT. Et en particulier avec l'apparition de la fonctionnelle B3LYP dans les années 1990,

l'application généralisée de formalisme de DFT en chimie et en science des matériaux est devenue une réalité et la demande sur cette théorie a augmenté de manière impressionnante[33].

Les figures suivantes (Figure I.1 et Figure I.2) montrent l'indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » et le nombre de publications, respectivement,

l'expression «Density/ Functional/Theory » apparaît dans le titre ou le résumé. Figure I.1 : Indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » (Nombre d'enregistrements, récupérés à partir des bases de données par INSPEC de la recherche pour les mots clés "Density", "Fonctionnel" et "Theory"), comparé avec une recherche similaire pour mot-clé « Hartree » et «Fock »"[26].

Théorie de la fonctionnelle de la densité [33] Figure I.2 :Nombre de publications où l'expression "density/functional/theory" apparaît dans le titre ou le résumé(tiré du ISI Web de La science juillet 2014)[34].

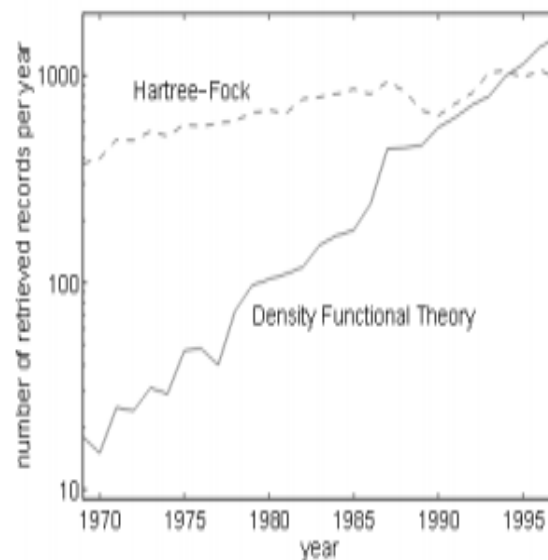


Figure I.1 : Indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » (Nombre d'enregistrements, récupérés à partir des bases de données par INSPEC de la recherche pour les mots clés "Density", "Fonctionnel" et "Theory"), comparé avec une recherche similaire pour mot-clé « Hartree » et «Fock »"[26].

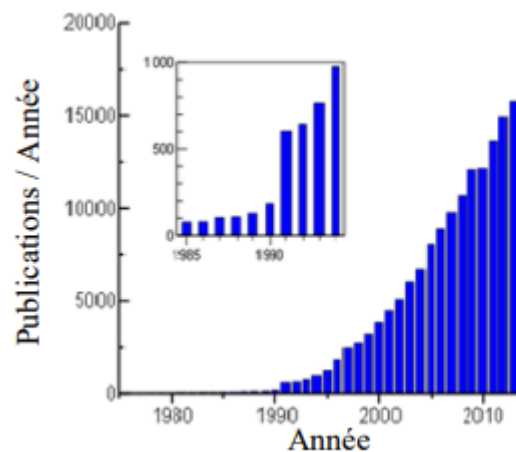


Figure I.2 :Nombre de publications où l'expression "density/functional/theory" apparaît dans le titre ou le résumé(tiré du ISI Web de La science juillet 2014)[34].

C'est pour trouver ce minimum d'énergie que les techniques de calcul ab initio diffèrent. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock décrivent l'énergie comme une

Théorie de la fonctionnelle de densité

fonctionnelle d'une fonction d'onde à Ne électrons, définie sur un espace à $3Ne$ dimensions, tandis que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en r . On a :

$$\rho(r) \geq 0 \quad \text{avec} \quad \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad \text{(I-12)}$$

Et :

$$\int_{R^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \quad \text{(I-13)}$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, à été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998) [28].

I-3.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'étude de Hohenberg-Kohn [6] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

1. Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental. En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état Fondamental ρ^{fond} . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.
2. Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ^{fond} . Ce deuxième 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, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{(I-14)}$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{I-15})$$

Avec $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho]$ l'énergie cinétique et $V[\rho]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système de N_e électrons interagissant.

I-3.3. Les équations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [7] de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee}=0$) dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par N orbitales ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham [8] qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique $\rho(\mathbf{r}) = \sum \psi_i(\mathbf{r})^2$. Couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ à travers un cycle auto-cohérent. Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-16})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i \text{ occup}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I-17})$$

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (\text{I-18})$$

Avec $V_{XC}(\mathbf{r})$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I-19})$$

Et :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{I-20})$$

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante:

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I-21})$$

I.4. La Fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie de la détermination de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de **Hartree-Fock**.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de :

La correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des

Théorie de la fonctionnelle de densité

fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et de potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximation.

I.5 Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélacion :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées [9], parmi lesquelles on cite les suivantes :

I.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom LDA) [10,11] permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte, en une théorie approchée mais très utile. Dans l'approximation de la densité locale, il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous forme d'un gaz uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes:

- 1- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- 2- La densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange corrélacion LDA suppose que la partie d'échange corrélacion de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut s'écrire selon l'expression [12]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) d\vec{r} \quad (\text{I-22})$$

Où ε_{XC} est l'énergie d'échange et de corrélacion par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ . et Le potentiel d'échange-corrélacion correspondant (II .19) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho)}{\delta \rho} \quad (\text{I-23})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(r) + V_{XC}^{LDA}(r) + V_{Hartree}(r) \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I-24})$$

Théorie de la fonctionnelle de densité

La fonction $\varepsilon_{XC}(\rho_e)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (\text{I-25})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [13]:

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{I-26})$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_C(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [14]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_C(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [15].

En utilisant la LDA (II-22) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho)$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [16,17], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978) [18].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [19] où il proposa la méthode $X\alpha$ comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(r) + V_{X\alpha}^{LDA}(r) + V_{Hartree}(r) \right\} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I-27})$$

Avec le potentiel local $V_{X\alpha}$:

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{I-28})$$

Dans l'équation (II-28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [20]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation $X\alpha$ était équivalente à la LDA, si la

Théorie de la fonctionnelle de densité

corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4}\right]^{1/3} \int \rho(r)^{1/3} dr \quad (\text{I-29})$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II-28).

I.5.2 Introduction du spin (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ϵ_{xc} sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [21,22]:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \epsilon_{XC}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) \rho(r) dr \quad (\text{I-30})$$

Où $\epsilon_{xc}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

I.5.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [23,24] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange corrélation ne dépend de \mathbf{r} qu'à travers la densité $\rho(r)$.

Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{I-31})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA.

I.6. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* (II-20) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I-32})$$

Où les $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

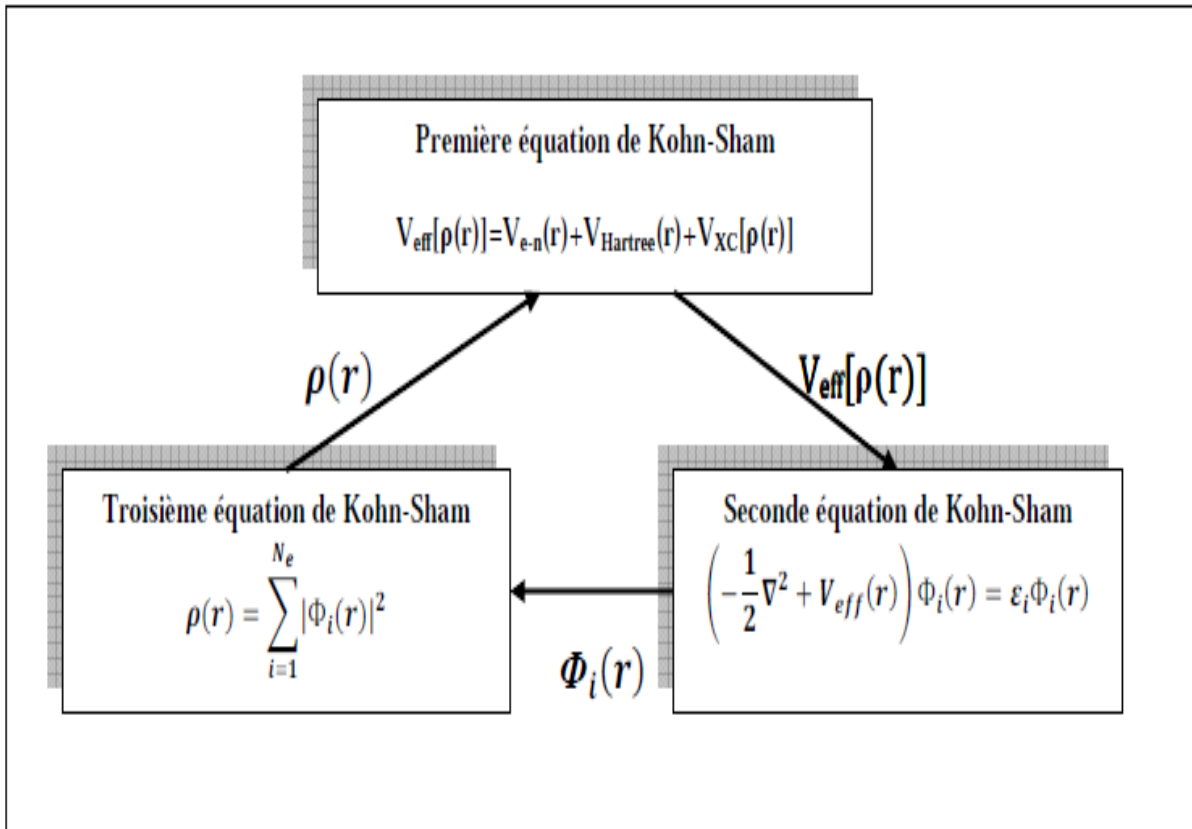


Figure I.3 : Interdépendance des équations de Kohn et sham.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure (II.2)**. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{I-33})$$

Théorie de la fonctionnelle de densité

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+n} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\mathbf{I-34})$$

i représente la $i_{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

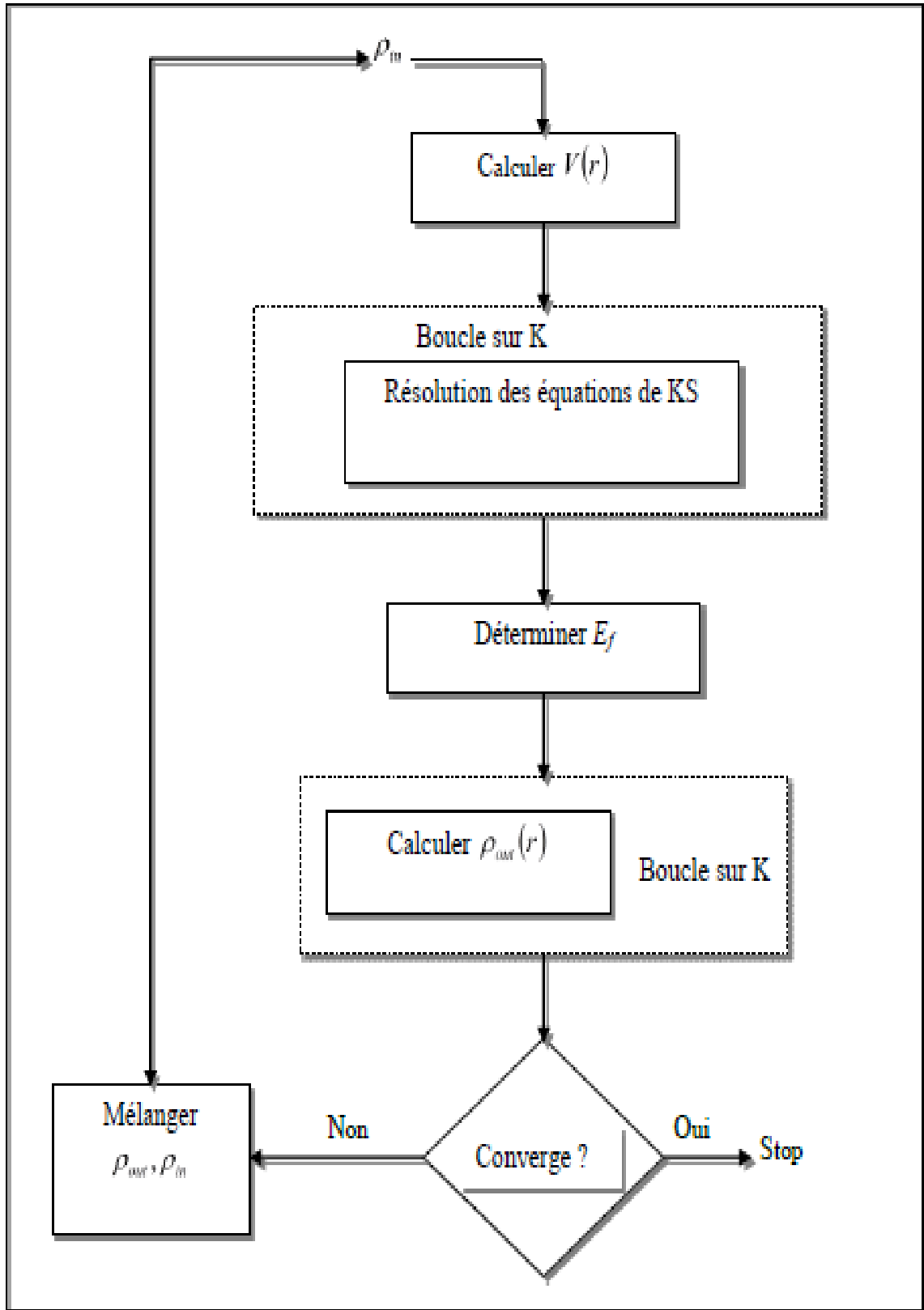


Figure I.4: Diagramme des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité. [25]

Références

- [1].L. de Broglie, Ann. Physik3, 22 (1925).
- [2].E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [3].M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, (1927) 457.
- [4].D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos . Soc. 24, 89 (1928).
- [5].V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62,795 (1930).
- [6].P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864 .
- [7].W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A1133 (1965) .
- [8].J.C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [9].C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [10].A. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 15 (1977)5049 .
- [11].R.G. Parr and W.Yang, “Density Functional Theory of atoms and molecules”, Oxford University Press, New York (1989).
- [12] .L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145, (1966) 561 .
- [13].P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542.
- [14].D. M. Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett. 45, (1980) 566.
- [15].L .Heldin and B .I .Lundqvist . J .Phys. C: Solid state Phys. 4, (1971) 2064.
- [16].A. Zunger and A. J. Freeman Phys. Rev. B 16, (1977) 2901.
- [17].A.Zunger and A. J.Freeman, Phys.Rev. B 15, (1977) 4716.
- [18].V .L .Moruzzi, J .F .Janak, and A.R .Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, New York (1978).
- [19].J .C .Slater, Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- [20].K .Schwarz,Phys. Rev. B 5, (1972) 2466 .
- [21].P.M.Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp.1, (1967) 567.
- [22].N. Elyashar and D.D. koelling, Phys. Rev. B13, (1976) 5362.
- [23].J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett 55, (1985) 1665

[24].J. P. Perdew, *Physica B* 172, (1991) 1.

[25].C.G.Broyden.*Math.Comp*,19,577(1965)

[26] N. Argaman, G. Makov, *Density functional theory: An introduction*, *American Journal of Physics* 68(1) (2000) 69-79.

[27] M. Born, R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*, *Annalen der physik* 389(20) (1927) 457-484.

[28] L.H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1927, pp. 542-548.

[29] E. Fermi, *Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome*, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6(602-607) (1927) 32.

[30] P.A. Dirac, *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge Univ Press, 1930, pp. 376-385.

[31] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Physical Review* 136(3B) (1964) B864-B871.

[32] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Physical Review* 140(4A) (1965) A1133-A1138.

[33] S.F. Sousa, P.A. Fernandes, M.J. Ramos, *General performance of density functionals*, *The Journal of Physical Chemistry A* 111(42) (2007) 10439-10452.

[34] R.O. Jones, *Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future*, *Reviews of Modern Physics* 87(3) (2015) 897

CHAPITRE II

II.1. Introduction :

La méthode linéaire de l'orbitale muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [1] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

1. L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
2. L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début.

Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs.

Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [2] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions

La Méthode FP-LMTO

de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

D'une façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

II.2. L'approximation Muffin-Tin (MT)

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- ✓ Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [23], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- ✓ Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement

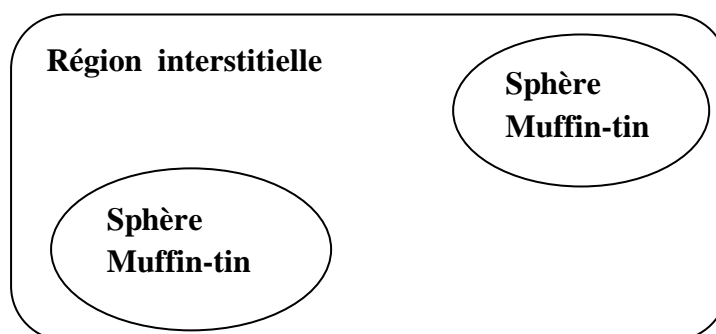


Figure II.1 : Potentiel Muffin-Tin

II.3. Instruction de base

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-tin qui suppose que L'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région Interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques Sphériques à l'intérieur des sphères : [22]

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II-1})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II-2})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes de principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II-3})$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{lkt} A_{klt}^{k\lambda} \chi_{lkt}^k(r) \quad (\text{II-4})$$

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{lkt} \langle \chi_{lkt}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{lkt}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{l'k't'}^k | \chi_{lkt}^k \rangle A_{lkt}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{II-5})$$

II.3.1 Fonction de base :

L'espace est divisé en sphère muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_V . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz :

$$(-\nabla^2 - \varepsilon_V) f(\mathbf{r}, \varepsilon_V) = 0 \quad \text{Avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne.}$$

$$\varepsilon_V = k_V^2.$$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_V^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier. [22]

La Méthode FP-LMTO

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lkt}(r_t) = \phi_{Lkt}^H(r_t) \quad r_t < s_t \quad (\text{II-6})$$

$$\chi_{Lkt}(r_t) = H_{Lkt}(r_t) \quad r_t > S \quad (\text{II-7})$$

Ou ϕ_{Lkt}^H est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et ϕ'_v avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II-3.2 Sphères Muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles : [22]

$$\chi_{Llt}^k(r) = \sum e^{ikR} \chi_{Lkt}(r - R - \tau) = \phi_{Lkt}^H(r_t) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkt}(r - R - \tau) \quad (\text{II-8})$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lkt}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k't'}(r_{\tau'}) \gamma_{L't'} S_{L't'}^k(k) \quad (\text{II-9})$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'k't'}^k$ se stabilisent et la valeur De $\gamma_{L't'} = \frac{1}{S_t(2l+1)}$

$$\text{on obtient : } \chi_{Lkt}^k(r_{t'}) = \phi_{Lkt}^H(r_t) \delta_{tt'} - \sum_{L'} J_{L'kt'}(r_{t'}) \gamma_{L't'} S_{L'k't'}^k(k) \quad (\text{II-10})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{L'kt'}(r_{t'}) \rightarrow \phi_{Lkt}^H(r_t)$, ou $\phi_{Lkt}^H(r_t)$ est une combinaison linéaire de ϕ_v et ϕ'_v avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lkt}^k(r_{t'}) = \phi_{Lkt}^H(r_t) \delta_{tt'} - \sum_{L'} \phi_{L'kt'}^H(r_t) \gamma_{L't'} S_{L'k't'}^k(k) \quad (\text{II-11})$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lkt}^k(r_{t'}) = H_{Lkt}(r_t) \delta_{tt'} - \sum_{L'} \phi_{L'kt'}^H(r_t) \gamma_{L't'} S_{L'k't'}^k(k) \quad (\text{II-12})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\phi_{Lkt}^H(r_t) = a_{Lkt}^H \phi_{Lkt}(r_t, E_v) + b_{Lkt}^H \phi'_{Lkt}(r_t, E_v) \quad (\text{II-13})$$

$$\phi_{Lkt}^t(r_t) = a_{Lkt}^J \phi_{Lkt}(r_t, E_v) + b_{Lkt}^J \phi'_{Lkt}(r_t, E_v) \quad (\text{II-14})$$

Ou

La Méthode FP-LMTO

$$a_{lkt}^H = +W\{\phi_{vlkt}H_{lkt}\} \quad (\text{II-15})$$

$$b_{lkt}^H = -W\{\phi_{vlkt}H_{lkt}\} \quad (\text{II-16})$$

$$a_{lkt}^J = +W\{\phi'_{vlkt}J_{lkt}\} \quad (\text{II-17})$$

$$b_{lkt}^J = -W\{\phi'_{vlkt}J_{lkt}\} \quad (\text{II-18})$$

Avec $W_{f,g} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficients a_{lkt} et b_{lkt} fournissent un lissage similaire avec ϕ_{lkt} . Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_t} \phi_{lkt}^2(r) r_t^2 dr_t = W\{\phi'_{vlkt}\phi_{vlkt}\} = 1 \quad (\text{II-19})$$

$$\int_0^{S_t} \phi'_{vlkt}(r_t)\phi_{vlkt}(r_t)r_t^2 dr_t = 0 \quad (\text{II-20})$$

II.4 Transformée de Fourier du pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < r_S$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{KRL} [3]. La représentation du pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{\text{KRL}}^{\text{K}}$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{\chi}_{\text{KRL}}^{\text{K}}(r) &= \sum_R e^{iKR} \hat{H}_{\text{IK}\tau}(r_\tau - R) \\ &= \sum_G \hat{\chi}_{\text{IK}\tau}(K + G) e^{i(r_\tau - R)G} \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle. La fonction de Hankel considérée est $H_{\text{KL}}(r) = H_{\text{KL}}(r) i^L Y_{\text{im}}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{\text{KL}}(\mathbf{K})$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{\text{KL}}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full potential LMTO) de Weyrich [4], la fonction augmentée est une combinaison linéaire de la fonction de Bessel J_{KL} et sa dérivée par rapport à l'énergie J_{KL} lissées tous les deux avec la dérivée radiale du premier ordre et la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La Méthode FP-LMTO

La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées par rapport aux énergies $J_{KL}^{(n)}$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [4]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y a une augmentation de la valeur $(2l + 2n + 3)!!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills[5]. Par contre S. Savrasov[6] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [7]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - K^2) \hat{H}_{KL}(r) = a_l \left(\frac{r}{s}\right)^l e^{-r^2 - n^2 + K^2/n^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{II-22})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que

$$a_l = \sqrt{2/\pi} (2n^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$$

Le paramètre le plus important est n . Il est choisi de telle sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . La solution $K_{KL}(r)$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\hat{H}_{KL}(r)$ peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale

$$\hat{H}_{LK\tau}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi} (2l-1)!!} r^l \int_0^n \varepsilon^{2l} e^{-r^2 \varepsilon^2 + K^2/4\varepsilon^2} d\varepsilon \quad (\text{II-23})$$

Quand $n \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier $\hat{H}_{LK\tau}(r)$ qui décroît exponentiellement. Elle est donnée

$$\hat{H}_{KL\tau}(r) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^\infty K^2 dk J_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2 - k^2)/4n^2}}{K^2 - k^2} \quad (\text{II-24})$$

Le pseudo LMTO $\hat{X}_{KRL}^K(r)$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier $X_{KRL}^K(K+G)$ sont donnés par :

$$\hat{\chi}_{KRL}(K+G) = \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{S_R^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|K+G|^l}{|K+G|^2 - k^2} \times e^{(k^2 - |K+G|^2)/4n^2 R l} Y_L(K+G) \quad (\text{II-25})$$

Où $\Omega\tau$ est le volume de la cellule unitaire. Dans les calculs pratiques, le paramètre n_{RL} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire $\tilde{H}_{KL}(s_R)/\tilde{H}_{KL}(s_R) = 1 + \delta$ l'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l = 2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit. Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

II.5 Fonctions lisses de Hankel de base «Smooth Hankel functions» :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (ou doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale [8] Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grace au comportement de la

- 1- La base peut être plus petite

- 2- l'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II.5.1 Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [9,10] peut être prise de la figure (II.1). Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante,

La Méthode FP-LMTO

Qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à e^{-ikr} , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction et courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r=0$. Une fois multiplier par l'harmonique sphérique $Y_L(r)$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que les fonctions standard de Hankel et sa variante lisse sont égales ou le gaussien e^{-r^2/R_{sm}^2} est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$ quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r = 0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r . Leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

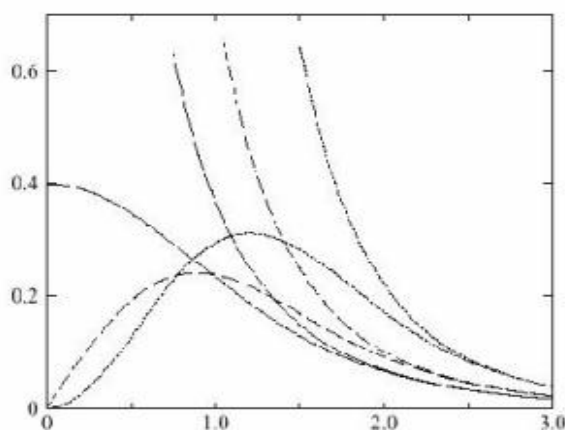


Figure II.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\epsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la

fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$ [11,12,13,14].

II.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(\mathbf{r}) = e^{-kr}/r$ ou k définit la décroissance à des grandes rayons. Comme une fonction de $r = |\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II-26})$$

Où $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta + \varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $\mathbf{r} = \mathbf{0}$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ la réponse de l'opérateur $\Delta + \varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{II-27})$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(\mathbf{r}) = C \exp(-r^2/R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(\mathbf{r})$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^l pour $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}$.

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moment angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, d etc. Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^l Y_L$ est un polynôme en $x, y, \text{ et } z$, par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial x, \partial y \text{ et } \partial z$ pour $x, y, \text{ et } z$ respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonction lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = Y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II-28})$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [15].

II.5.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel :

Le paramètre raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (II.2), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est courbée en égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, Cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal.

Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelle peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états **d** dans un atome **s**, **p** peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

La Méthode FP-LMTO

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice [16] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivant :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{iR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II-29})$$

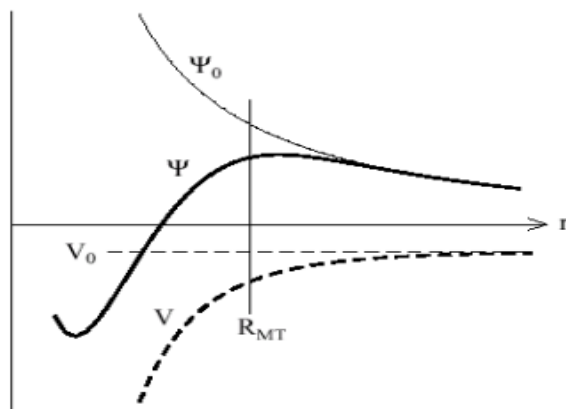


Figure II.3 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai *potentiel* V commence à sentir le *potentiel nucléaire attractif*, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel [8].

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complétée en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr.

Pour la base LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au-dessus à l'extérieur de la sphère

MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II.6 Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [16], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [17] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II-6.1 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k't'lkt}^k = H_{L'k't'lkt}^{k,MT} + H_{L'k't'lkt}^{k,NMT} + k^2 O_{L'k't'lkt}^{k,INT} + V_{L'k't'lkt}^{k,INT} \quad (\text{II-30})$$

$$O_{L'k't'lkt}^k = O_{L'k't'lkt}^{k,MT} + O_{L'k't'lkt}^{k,NMT} \quad (\text{II-31})$$

Où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes [22]: :

$$H_{L'k't'lkt}^{k,MT} = \langle X_{L'k't'lkt}^k | -\nabla^2 - V^{MT} | X_{Lkt}^k \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II-32})$$

$$O_{L'k't'lkt}^k = \langle X_{L'k't'lkt}^k | X_{lkt}^k \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II-33})$$

- L'Hamiltonien de la partie NMT est donnée par :

$$H_{L'k't'lkt}^{k,NMT} = \langle X_{L'k't'lkt}^k | V^{NMT} | X_{lkt}^k \rangle \Omega_{MT}$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L'k't'lkt}^k = \langle X_{L'k't'lkt}^k | X_{Lkt}^k \rangle \Omega_{MT}$$

II-6.2 La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_t(r_t) = \rho_{L=0t}(r_t) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{Lt}(r_t) i^L Y_L(\hat{r}_t) = \rho_t^{sph}(r_t) + \delta \rho_t(r_t) \quad (\text{II-34})$$

Alors

$$V^{xc}[\rho_t(r_t)] = V^{xc}[\rho_t^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta \rho_t(r_t)]^2 \quad (\text{II-35})$$

Ou''

$$[\delta \rho_t(r_t)]^2 = \delta^2 \rho_t(r_t) = \sum_L \delta^2 \rho_{Lt}(r_t) i^L Y_L(\hat{r}_t) \quad (\text{II-36})$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_t^{xc}(r_t) = \sum_L V_{L_t}^{xc}(r_t) i^l Y_L(\hat{r}_t) \quad (\text{II-37})$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.[22]

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} ; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} ; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} . \quad (\text{II-38})$$

II.6.3 Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II.64) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre. [22]

$$\psi_{k\lambda}(r_t) = \sum_{Lk} A_{lkt}^{k\lambda} \phi_{lkt}^H(r_t) - \sum_{Lk} S_{lkt}^{k\lambda} \gamma_{lt} \phi_{lkt}^J(r_t) \quad (\text{II-39})$$

Et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivant :

$$\psi_{k\lambda}(r_t) = \sum_{Lk} A_{lkt}^{k\lambda} H_{lkt}(r_t) - \sum_{Lk} S_{lkt}^{k\lambda} \gamma_{lt} J_{lkt}(r_t) \quad (\text{II-40})$$

Ou $A_{Lkt}^{k\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et $S_{Lkt}^{k\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{Lkt}^{k\lambda} = \sum_{l'k'} S_{L'l'k't'}^k(k) A_{L'l'k't'}^{k\lambda} \quad (\text{II-41})$$

II.6.4 Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_t(r_t) = \sum_{L'l'} \rho_{L'l't}(r_t) i^{l'} Y_{L'l'}(\hat{r}_t) \quad (\text{II-42})$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{l'k'lk}^{t(i)}$

en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'Lk}^{t(i)} = \sum_{k\lambda} 2f_{k\lambda} A_{L'k't}^{k\lambda*} B_{Lkt}^{k\lambda} \quad (\text{II-43})$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{lm'kl}^{t(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{lm_1 k m_2 k}^{\tilde{g}^{-1(i)}} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II-44})$$

II-6.5 Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit : [22]

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II-45})$$

Qui est ortho normalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{II-46})$$

Et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{l'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II-47})$$

Ou

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II-48})$$

$$C_{lm'lm}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lm'l'm'}^{l''m'-m} \quad (\text{II-49})$$

II-6.6 Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans sphère muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base,

La Méthode FP-LMTO

le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-électron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\theta, \phi)$ se composant d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, ou il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (II.4).

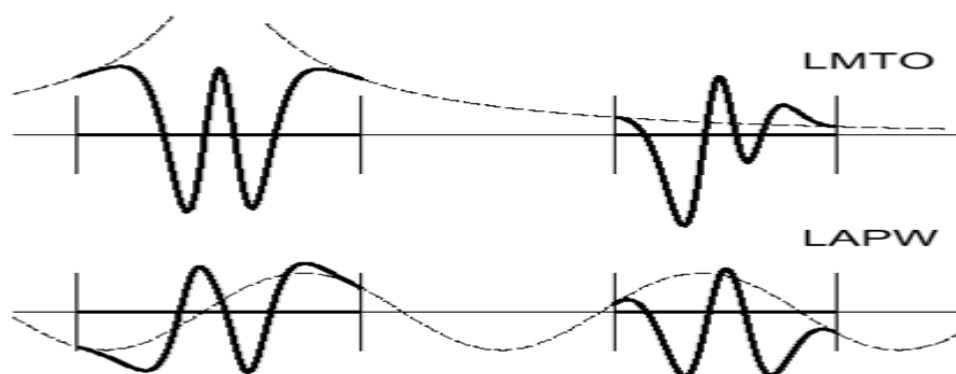


Figure II.4 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère. .[18,19,20,21]

II.6.7 Le cycle auto-cohérent :

Nous avons utilisés dans nos calculs le code LMTART [23] basé sur la méthode FP-LMTO Développée par Anderson [25].

L'algorithme de la figure II.5 Résume les différentes étapes du cycle itératif. La première étape consiste à utiliser une densité et des fonctions d'ondes d'essai, issues de la superposition de potentiels atomiques.

Le cycle auto cohérent peut alors commencer. A partir de cette densité de départ à l'intérieur des sphères MT et dans les ZI, le potentiel est construit par le calcul du potentiel de Hartree VH que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation Vxc par une des approximations choisie. L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de cœur. Le code résoud ensuite le problème aux valeurs propres pour obtenir les vecteurs propres et les énergies de bandes.

Le calcul du niveau de Fermi permet d'obtenir les nombres d'occupation partielle et d'en déduire la nouvelle densité de charge notée ρ_{out} . La nouvelle énergie totale est comparée avec celle de l'itération précédente, si cette énergie ne vérifie pas le critère de convergence, le calcul se poursuit avec la nouvelle densité, sinon le calcul s'arrête. La procédure de mélange la plus simple des densités électroniques est le mélange linéaire :

$$\rho_{in}^{m+1} = (1-\alpha) \rho_{in}^m + \alpha \rho_{out}^m \quad (\text{II-50})$$

m est le nombre de l'itération et α est choisie selon la précision recherchée des calculs. Si la méthode de convergence est lente en utilisant la procédure du mélange linéaire, on peut adopter la méthode de Broyden [Broyden] qui consiste à utiliser les densités de charge ρ_{in} pour un nombre d'itérations précédentes donné, pour construire la nouvelle densité optimale

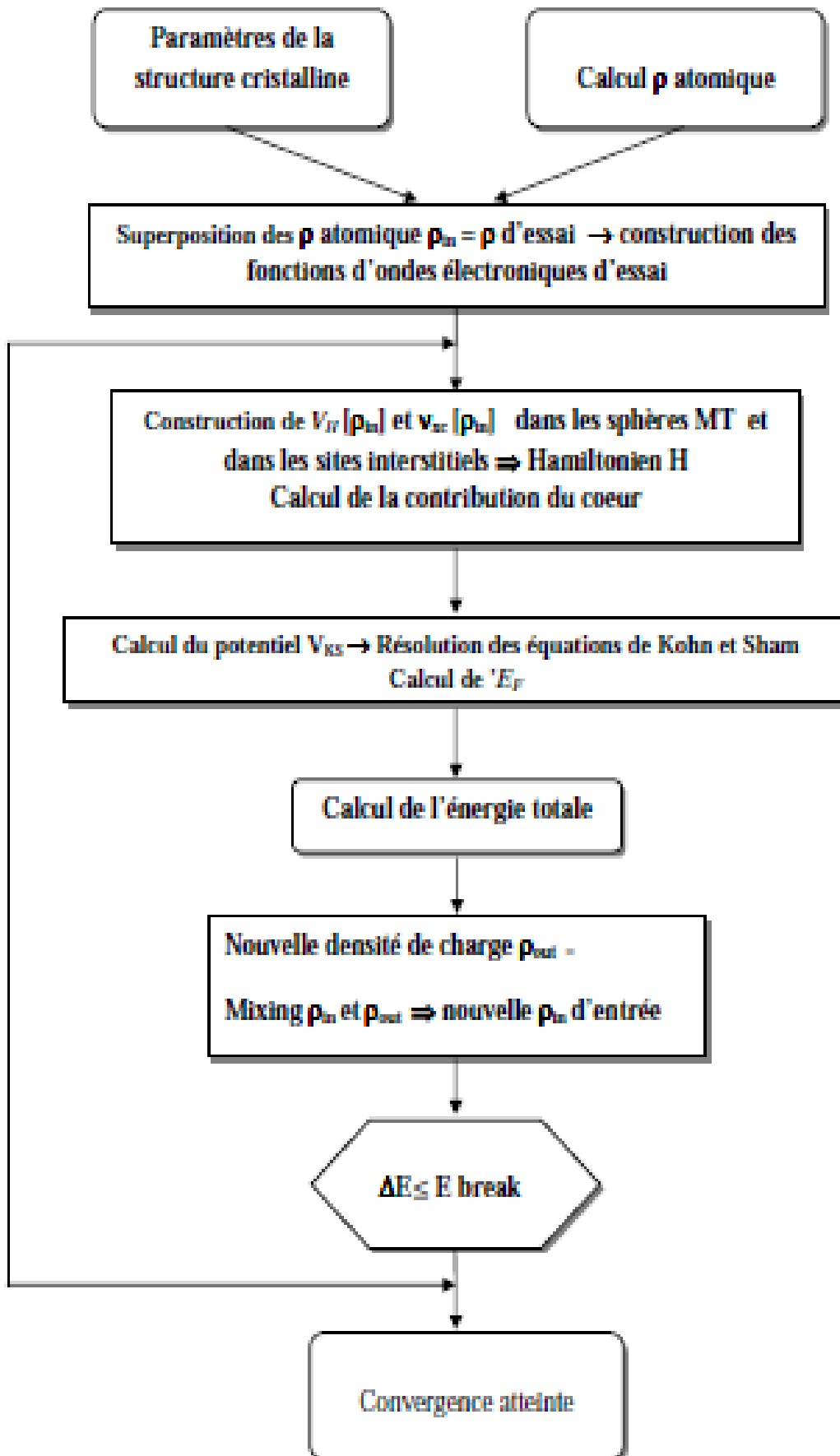


Figure II.5 : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO [23-24-25]

II.6.8 Avantage et inconvénients de la méthode LMTO :

- ✓ Premier avantage de code LMTO il peut être installé dans le logiciel Windows.
- ✓ La méthode FP-LMTO n'est numériquement exacte, mais pas vraiment rapide et intelligible.
- ✓ La méthode LMTO est l'une des plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides
- ✓ Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- ✓ Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- ✓ Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- ✓ Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- ✓ L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- ✓ Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournies dans une formulation pseudo-potentielle.
- ✓ Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur sont directement calculées comme une différence de l'énergie totale. En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- ✓ En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.
- ✓ Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient ∇ entre deux fonctions d'onde. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

II.7 Le code de calcul Mstudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [21]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ». Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.

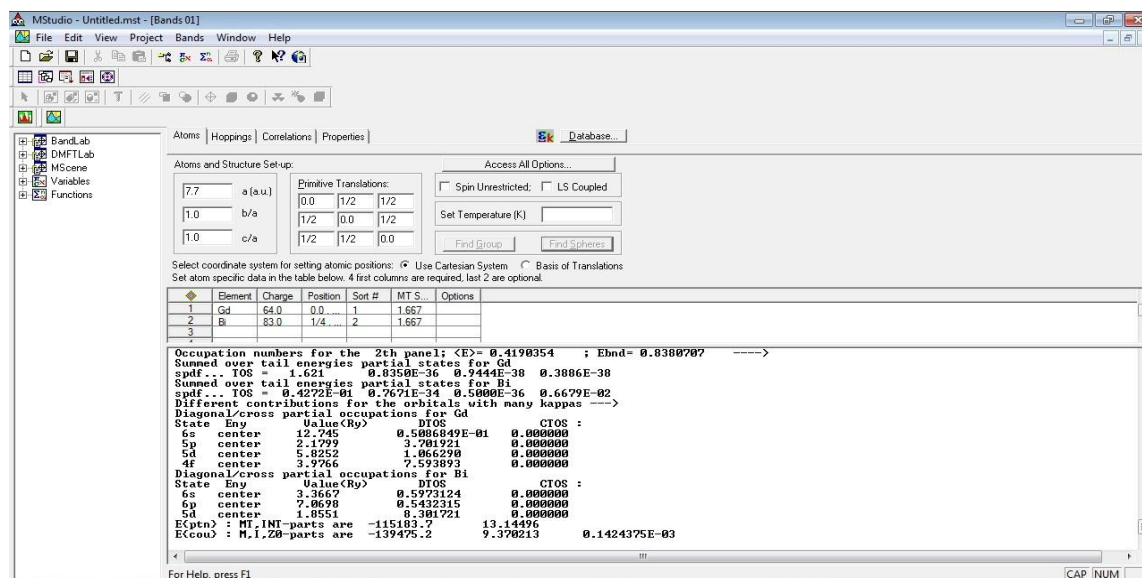


Figure II.6: Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab[21].

références

- [1] J. P. Perdew, A. Zunge. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)..and J. W. Wilkins, “Quasiparticle Calculations in solids,” Solid State Physics, 54:1-218, 2000.
- [2] . M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [3]. Bachelet, G.B.; Hamann,D.R.; Schuler,M., Phys. Rev. B 26, (1982) 4199.
- [4] M. Methfessel, PhD thesis, Katholiek Universiteit Nijmegen (1986)
- [5]M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [6] S.YSavrasov,phys.rev,B54,164705(1996).
- [7] G.Bastared. phys.rev ,B30,5693,(1981).
- [8] M.Methfessel, M.van Schilfgaarde, R.A.Casali “A Full-Potential LMTO Method Based on Smoth Hankel Functions”, Vol. 535 of the series Lecture Notes in Physics pp 114-147,2000.
- [9] K. H. Weyrich, Phys. Rev. B, 37, 1988, p 10269.
- [10]. E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997); E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982)
- [11] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).
- [12] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).
- [13] Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).
- [14] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982)
- [15] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [16]. O. K. Andersen, Phys. Rev B12, 3060 (1975).
- [17]. G. B.Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [18] O.K.Andersen,PRB 12,3060,(1975).
- [19] C. G. Broyden, Math. Comp. L9,577 (1965).
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [21] www.physics.ucdavis.edu/~mindlab/.
- [22]<http://savrasov.physics.ucdavis.edu/mindlab/MaterialResearch/MINDLab/Help/DMFTLab.htm>
- [23].S.YSavrasov,phys.rev,B54,164705(1996).
- [24].Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).
- [25].O.K.Andersen,PRB 12,3060,(1975).

CHAPITRE III

III.1. Introduction

les Heuslers font encore l'objet de recherches et occupent une place intéressante en physique des matériaux à cause de leurs diverses propriétés magnétiques et électroniques. L'histoire de cette classe des matériaux peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule du type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique [1].

C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [2]. Après un répit médiatique,

cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallicité pour le demi-Heusler NiMnSb [3]. Cette propriété électronique, caractérisée par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins, est intensément recherchée dans la communauté de l'électronique de spin. Aujourd'hui, d'innombrables composés Heusler sont connus et présentant une grande variété de propriétés magnétiques [4] (plus de 1000 composés identifiés).

En plus du ferromagnétisme dans Cu_2MnAl , les alliages Heusler présentent toutes sortes de magnétisme: Co_2MnSi est ferromagnétique demi-métallique [5], Mn_2VAl est ferrimagnétique demi métallique [6] et Ru_2MnGe est demi-métal antiferromagnétique [7, 8], ainsi que de nombreuses autres propriétés intéressantes ont été trouvées comme la semiconductivité. dans l'alliage Fe_2TiSi , la supraconductivité dans Ni_2ZrGa [9], systèmes de fermion lourds comme Cu_2CeIn et effet mémoire de forme Ni_2MnGa [10]. Même les isolants topologiques ont été récemment prédits dans V_2YBi [11, 12]. Cette classe de matériaux attirent potentiellement l'attention des physiciens grâce à des calculs ab-initio prédisant la demi-métallicité de nombreux membres de ladite sous-famille [13–16].

Dans ce chapitre, nous prévoyons de donner une description détaillée de toutes les règles de base connues à propos de alliages Heusler et nous essayons de fournir un aperçu général de cette classe exceptionnelle des matériaux,

Généralités sur les composés Heusler

Connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01. La figure III.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

X₂YZ Heusler compounds

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

Figure III.1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [3]. Par exemple, les composés Heusler non magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

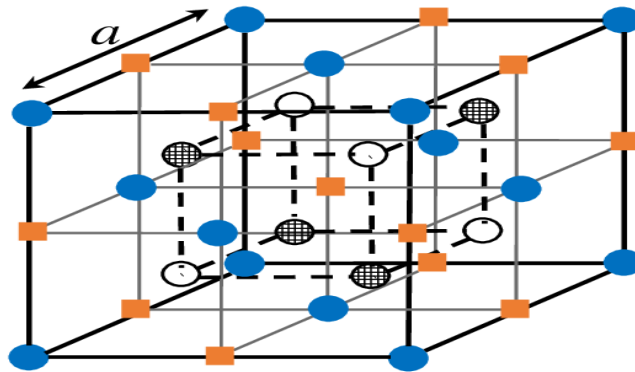
Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs largeurs de bande peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois.

Généralités sur les composés Heusler

En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [17]. Sur la base de leur structures de bandes électroniques calculées une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [18-19].

La grande classe de composés X_2YZ magnétiques montre tous les types de comportement magnétique et propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [20], magnétocaloriques [21] et magnéto-structurales [22].

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [23]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [24].



	●	○	■	⊗
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Semi Heusler ($C1_b$): XYZ	<i>X</i>	<i>Y</i>		<i>Z</i>
Semi Heusler ($L2_1$): X_2YZ	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>X</i>	<i>Z</i>
Quaternary Heuslers: $(XX')YZ$	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>X'</i>	<i>Z</i>
Inversey Heuslers: X_2YZ	<i>X</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>

Figure III.2 Représentation schématique des différentes structures des composés semi et full-Heusler. Dans tous les cas, la structure est caractérisée par l'interpénétration des sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc).

III.2. Nomenclature des alliages Heusler

III.2.1. Alliages semi-Heusler

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans cette thèse, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète l'électronégativité.

L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [25-27]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

III.2.2 Alliage Heusler

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique.

Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [28,29]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [30]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC)

III.3. structure cristalline

Il existe deux familles distinctes d'alliages Heusler, l'une avec la composition 01:01:01 et l'autre avec la composition de 02:01:01

III.3.1.composés Half Heusler

Les alliages de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F43m, C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure III.3). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [31]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure tels que résumés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés. Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau I.1) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl [32]. Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [33].

Généralités sur les composés Heusler

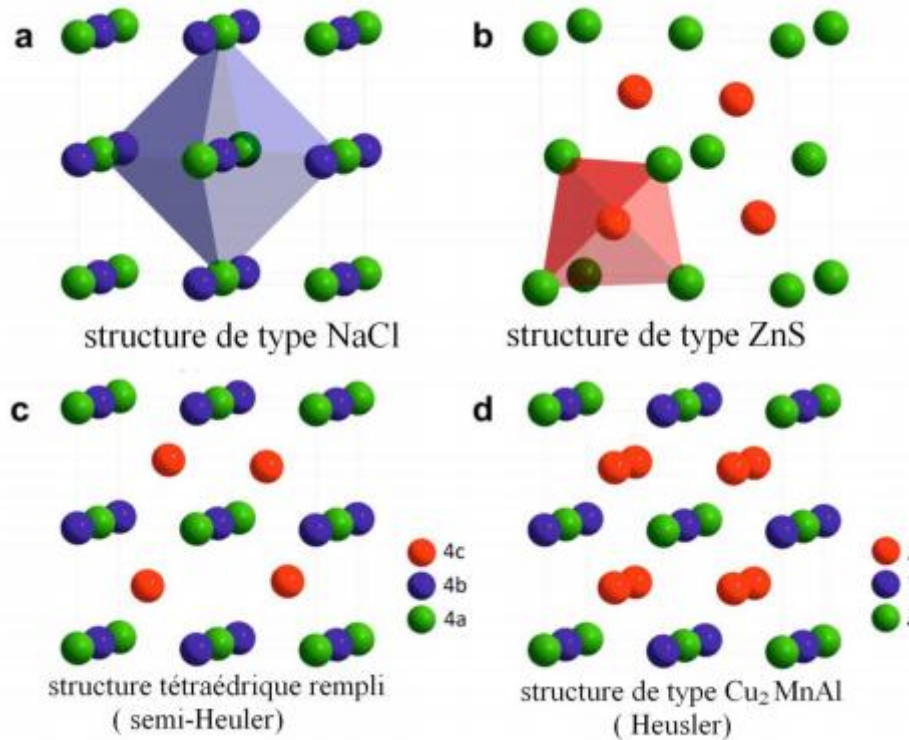


Figure III.3 (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception! MgCuSb est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des alliages semi-Heusler [74-76], ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous réseau ZnS, et le Mg (électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions.

Il est bien connu que certains métaux présentent une forte tendance à former des liaisons covalentes, par exemple Mg, Ag ou Li. Cette propriété conduit à la formation d'une maille covalente de type ZnS

Enfin Le plus stable arrangement atomique dépend à la fois de la différence de taille entre les atomes et de l'interaction interatomique [34]. En général, on peut affirmer que la structure de type ZnS est formée par les deux atomes les plus électronégatifs: cependant, il

Généralités sur les composés Heusler

faut faire très attention à la détermination des atomes de la structure NaCl, car il existe deux possibilités en dernier Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et un soin particulier doit être pris lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects. différentes.

III.3.2 Composés Full-Heusler

Les Heusler cristallisent dans une maille cubique. Les trois différents éléments chimiques X, Y, et Z s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents. L'atome X se trouve sur les sites c que l'on peut différencier en deux autres sites c1 et c2 qui s'alternent périodiquement (le site c2 est présent uniquement pour les Full-Heusler, il est vacant pour les Half-Heusler), l'atome Y sur les sites b et l'atome Z sur les sites a de la structure L21 qui correspond à la structure plus ordonnée (pour Half-Heusler, on parle de structure cristallographique C1b). Il s'agit de quatre réseaux cubiques faces centrées interpénétrés occupés chacun par un élément chimique. Elle peut être également vue comme une maille cubique centrée, dont le paramètre de maille est deux fois plus petit que la maille globale, formée par des atomes X et en son centre, on y trouve, une fois sur deux, l'élément Y ou Z

Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement.

Les alliages full Heusler ont été les premiers composés synthétisés [35-37]. Dans un article pionnier, Kübler et al ont étudié les mécanismes stabilisant le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme de ces composés [38]. Les groupes de recherche japonais ont été les premiers qui prédisent l'existence de la demi-métallicité des composés full-Heusler en utilisant les calculs ab-initio de la structure électronique: Ishida et ses collaborateurs ont étudié les composés Co_2MnZ , où Z représente Si et Ge [39-41], et Fujii et ses collaborateurs ont étudié les composés Fe_2MnZ [42]. Mais Brown et al [43], en utilisant des mesures de diffraction de neutrons polarisées, ont montré qu'il existe une petite densité d'états dans la

Généralités sur les composés Heusler

voie de spin minoritaire au niveau de Fermi au lieu d'un gap absolu qui est en accord avec les calculs ab-initio de Kübler et al pour les composés Co_2MnAl et Co_2MnSn [44].

III.3.2 .1 Composés Full Heusler inverse

Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(\text{XY})\text{X}'\text{Z}$. Les inverses Heusler sont du groupe d'espace cubique $F\bar{3}m$ (N° 216) avec Hg_2MnAl (XA) comme prototype, dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b ($1/4, 1/4, 1/4$) et 4c(0, 0, 0), respectivement. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn avec $Z(\text{Y}) > Z(\text{Mn})$ [45-46]

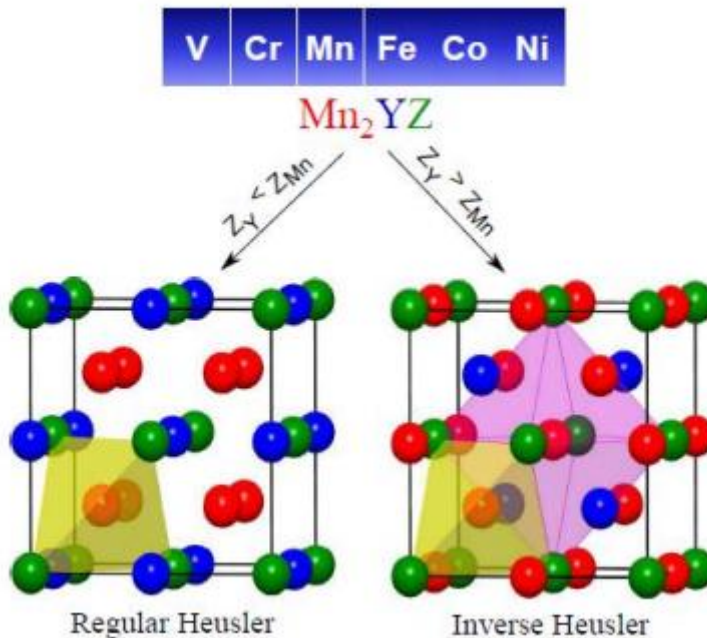


Figure III.4 : Structure inverse et régulière des composés Heusler à base de Mn_2 .

Les deux structures inverse et régulière peuvent être formées pour les composés Heusler à base de Mn_2 en fonction du numéro atomique de l'élément sur la position Y

Dans le cas de composés Heusler quaternaires, il y a deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les

Généralités sur les composés Heusler

positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn. Une illustration de la structure Heusler inverse et l'alliage Heusler quaternaire est donné dans la figure III.5.

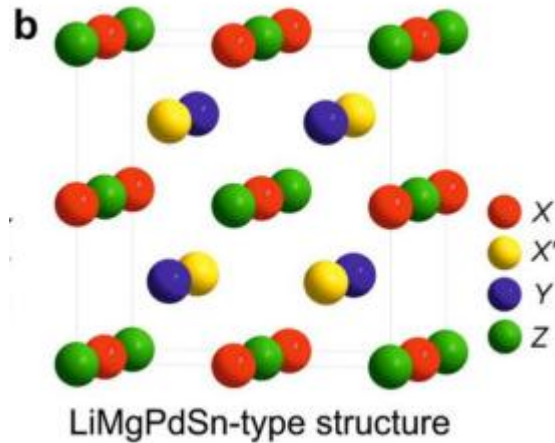


Figure III.5 : structure quaternaire LiMgPdSn

III.3.2.2 La distorsion tétragonale des Composés Heusler :

D'autres structures liées à Heusler [47] sont les dérivés tétragonaux des phases mères cubiques, qui ont été largement traités dans le contexte des alliages à mémoire de forme magnétique. Rh_2YSn ($Y = V, Cr, Fe$ ou Co) [48] et $Mn_{3-x}Ga$ [49, 50] représentent un exemple plus important sur les Heuslers qui sont étudiés pendant la déformation tétragonale. La distorsion tétragonale était observée pour les composés de Mn_2YZ qui sont cristallisés dans la structure inverse de Heusler. Dans cette structure, les atomes de Mn occupent deux sites différents du réseau, l'un à tétragonal et l'autre à coordination octaédrique. Kübler a montré que l'atome de Mn sur le site octaédrique possède un état d'oxydation de +3 (Mn^{3+}, d^4) [4]. Selon la théorie du champ cristallin, les orbitales t_{2g} à triple dégénérescence et l'une des orbitales à double dégénérescence e_g sont occupées par un seul électron pour un seul ion de spin élevé d^4 dans un environnement octaédrique. Cette configuration électronique n'est pas favorisée sur le plan énergétique et une énergie peut être gagnée par une distorsion de l'octaèdre.

Un allongement et une compression sont possibles. Ces distorsions entraînent une diminution des niveaux d'énergie des orbitales occupées. Ce phénomène est souvent appelé distorsion de Jahn-Teller. Les rapports c/a pour les alliages Heusler indiquent généralement

Généralités sur les composés Heusler

une distorsion qui est comparable ou supérieure à celle observée dans les spinelles tétraogonales contenant les ions de Jahn-Teller Mn^{3+} et Cu^{2+} [51].

L'apparition de cette distorsion tétraogonale est attribuée à une instabilité électronique de l'effet de la bande Jahn-Teller. Dans le type de bande à effet Jahn-Teller, les bandes dégénérées dans le système cubique ne le sont plus dans le système tétraogonal, ce qui permet une repopulation des électrons vers les bandes d'énergie inférieure.

Contrairement à l'effet Jahn-Teller habituel, qui montre une scission des niveaux d'énergie, l'effet principal dans l'effet Jahn-Teller est une modification de la largeur des niveaux d'énergie - un rétrécissement des bandes dérivées d'orbitales qui se chevauchent dans la direction de l'élongation cristalline et l'élargissement des bandes qui se chevauchent dans la direction de la contraction. Par exemple, les orbitales à bande étroite 3d-eg sont dégénérées dans la structure cubique, mais dans la structure tétraogonale, pour $c/a > 1$, la bande se rétrécira et la bande s'élargira respectivement en raison du chevauchement réduit de l'orbite [48]. Cela permet un transfert net d'électrons 3d vers la bande $d_{x^2-y^2}$.

La cellule unitaire cubique subit un allongement suivant l'axe c, dans le cas des composés Mn_2YZ . Par conséquent, similaires à la structure cubique de Heusler, deux types différents de structures sont connus pour la cellule tétraogonale (voir Figure III.2). Comme le montre la figure 3.5, une cellule tétraogonale régulière (figure III.2 (a)) dérivée de la structure de type Cu_2MnAl (régulier structure de Heusler) et une cellule tétraogonale inverse (figure III.2 (b)) dérivée de la structure de type $CuHg_2Ti$ (inverse Structure de Heusler).

La symétrie de la structure tétraogonale régulière est de $14/mmm$ (groupe d'espace n° 139). Dans cette structure, les atomes X occupent la position de Wyckoff 4d (0, 1/2, 1/4), les atomes Y et Z sont situés en 2b (0, 0, 1/2) et 2a (0, 0, 0), respectivement. Si $X = Y$, comme le cas Mn_3Ga , la symétrie devient DO_{22} (prototype Al_3Ti) [49].

Dans la structure tétraogonale inverse (, groupe d'espace n° 119), deux atomes de Mn occupent deux sites de réseau différents, l'un avec une coordination tétraogonale et l'autre avec coordination octaédrique. Le premier atome de Mn est situé à la position de Wyckoff 2b (0, 0, 1/2), tandis que le deuxième atome de Mn et l'atome de Y sont placés à la position de Wyckoff 4d (0, 1/2, 1/4). Enfin, l'atome de Z occupe la position 2a (0, 0, 0). Expérimentalement, sur le diagramme DRX, la distorsion tétraogonale devient évidente par une

Généralités sur les composés Heusler

division de la réflexion cubique (220) en réflexion (112) et (200). En fonction de la direction de la distorsion (allongement ou compression),

les réflexions se déplacent vers des angles de diffusion plus petits ou plus grands par rapport au réflexion cubique (220). Par conséquent, la distance entre les réflexions (112) et (200) est une mesure du degré de distorsion. A partir de la série des réflexions (112) et (200), on peut décider si $c/a > 1$ ou $c/a < 1$ et qu'un allongement est survenu dans la cellule et si la réflexion (200) apparaît avant la réflexion (112) signifie que la compression est produite dans la cellule et $c < a$.

Les composés Mn_2YZ sont des matériaux intéressants, car on y trouve à la fois des phases tétragonale et cubique. Les systèmes tétragonaux Mn_2YZ sont particulièrement intéressants en raison de leur anisotropie magnétique perpendiculaire qui peut être obtenue dans des films minces qui ouvert la porte vers les dispositifs de spin couple. Par conséquent, il est essentiel de concevoir de nouveaux matériaux qui remplissent les critères correspondants, à savoir une polarisation de spin élevée et une haute température de Curie, mais une magnétisation et un amortissement magnétique faible.

Les systèmes cubiques Mn_2YZ attirent également beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés semi-métalliques. Il semble que les alliages cubiques Mn_2YZ soient la deuxième plus grande famille d'alliages de Heusler après les composés Co_2YZ qui présentent des matériaux (ou demi-métaux) polarisés en spin à 100% et respecte la règle de Slater-Pauling.

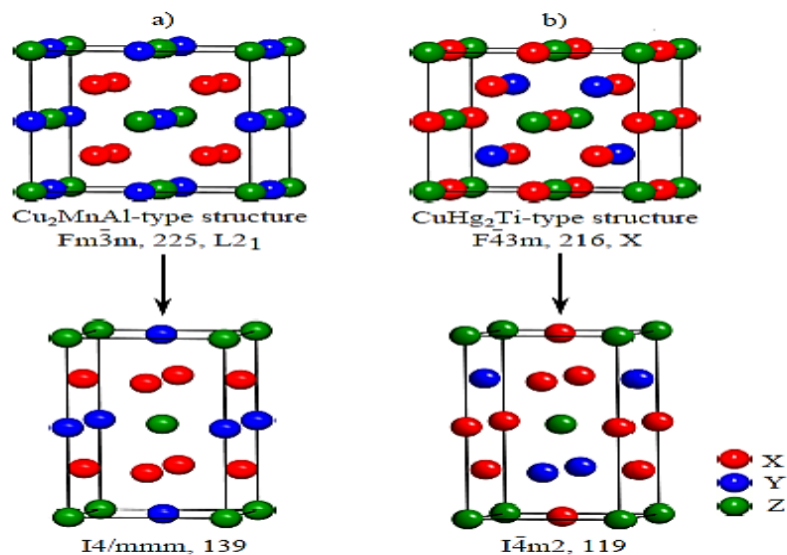


Figure III.6: Structures de Heusler régulières (a) et inverses (b) et leurs cellules unitaires déformées tétragonalement

III.4. Le magnétisme et alliages Heusler

En 1903, F. Heusler a constaté que le composé Cu_2MnAl devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne sont pas ferromagnétiques [52-53]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée à être cubique à faces centrées [54-55]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seulement peu de rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été édités dans les années 70 [56-57]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans MnNiSb par de Groot et al. [58] et dans Co_2MnSn par Kübler et al. [59] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la figure I.13. Dans la section I.4.2, il a été déjà mentionné que les matériaux semi-Heusler magnétiques de formule XYZ n'existent que pour $X=\text{Mn}$ et Re. Ceci résulte de la nature localisée des quatre électrons 3d de Mn^{3+} et des électrons 4f, respectivement, qui portent le moment magnétique.

Expérimentalement, un petit moment magnétique induit se retrouve également dans le nickel et aussi dans les métaux de transition qui se trouvent dans la fin de la liste. En effet, cette circonstance ne peut être négligée du point de vue des règles simples. Parmi les composés Heusler contenant Re connus dans la littérature la plupart des composés semi-conducteurs ou des systèmes métalloïdes sont antiferrimagnétiques, ayant une faible température de Néel [60,61]. Étant donné que les ions magnétiques occupent le sous-réseau NaCl, la distance est grande ce qui suggère une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super-échange. Seuls quelques composés semi-Heusler ferromagnétiques sont décrits dans la littérature, par exemple NdNiSb et VCoSb [62,63].

Les composés semi-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques semimétalliques à haute température de Curie. Dans les composés Heusler X_2YZ la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure I.13). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler X_2YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique .

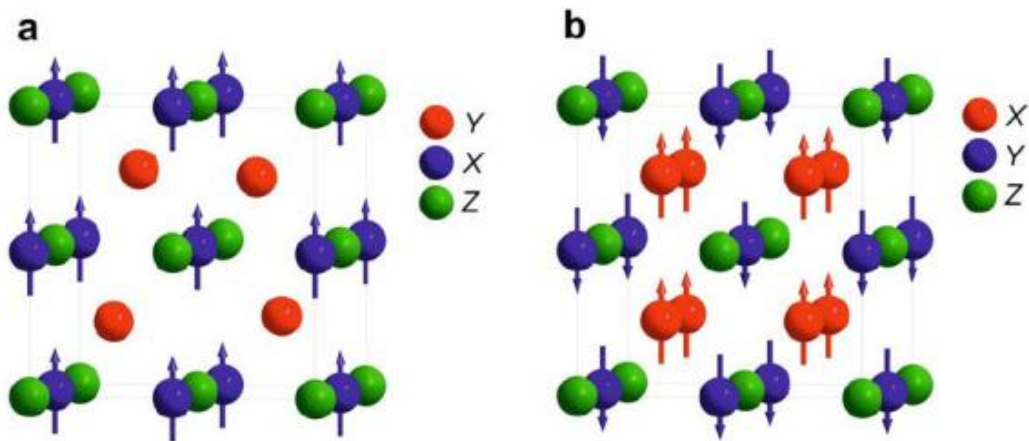


Figure III.7: (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

III.5 La règle Slater-Pauling

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique m des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence (NV) par atome [64-65]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de m (NV). La première zone de la courbe Slater-Pauling est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($NV \leq 8$) et du magnétisme localisé. Ici, les structures liées principalement trouvées sont les bcc.

Le second domaine est le domaine de concentrations élevées d'électrons de valence ($NV \geq 8$) et du magnétisme itinérant. Dans ce domaine, des systèmes avec des structures fermées sont trouvés (cfc et hcp). Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant. La figure I.15 (b) montre la courbe Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette partie de la courbe. Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$m = NV - 2n_{\downarrow}$$

Où $2n_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la bande d minoritaire d'être

Généralités sur les composés Heusler

environ trois. En négligeant les électrons s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater-Pauling peut être calculé selon :

$$m \cong Nv - 6$$

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas $m=Nv-6$ [66--67]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule. Pour les composés semi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$m_{xyz} = Nv - 18$$

Dans le cas des alliages Heusler X_2YZ , il ya quatre atomes par maille conduisant à la formule :

$$m_{x_2yz} = Nv - 24$$

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est représenté dans la **Figure III.7**

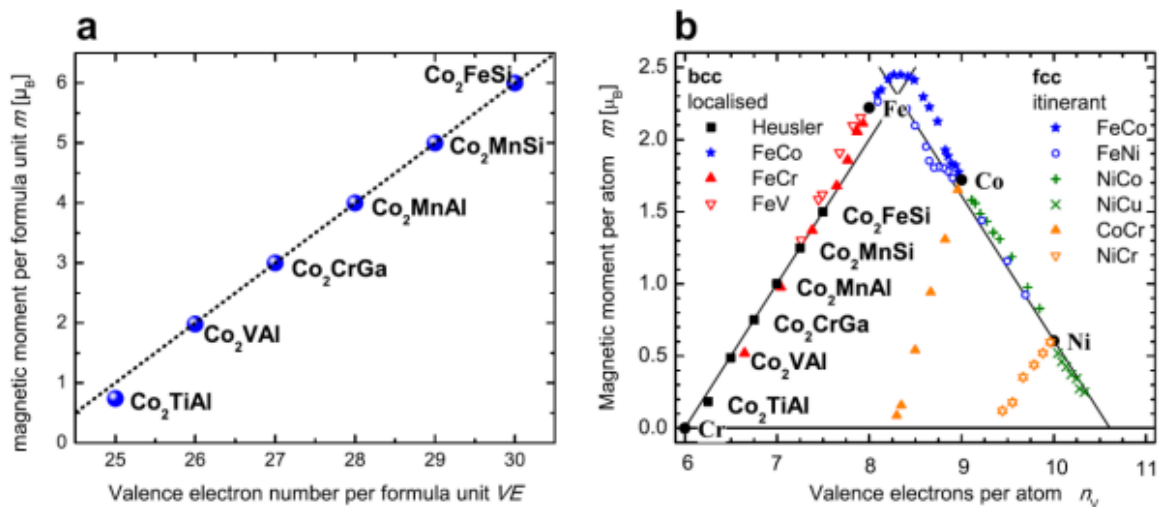


Figure III.8: (a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de Co₂. (b). Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d et leurs alliages sont indiquées pour la comparaison.

Généralités sur les composés Heusler

Pour les composés Heusler de type X_2YZ et à titre d'exemple nous discuterons Co_2MnSi ($NV=29$). Ici le schéma d'hybridation (**Figure III.8**) ressemble à celui du semi-conducteur Fe_2VAl ($NV=24$) (Co et Si, qui sont situés dans le sous réseau zinc blende forment deux ensembles d'orbitales liantes t_2 et antiliantes a_1 . Les orbitales atomiques d de sous-structure $[CoSi]$ et le second atome de Co construisent deux ensembles d'orbitales hybrides t_{2g} et e . Le Mn qui est situé sur le site du réseau octaédrique, insère ses états d entre ces états hybrides. Ces orbitales moléculaires sont remplies avec 29 électrons de valence selon la règle de Hund et le principe de Pauli.

Les orbitales sont doublement occupées, résultant en une configuration électronique identique à celle du semi-conducteur Fe_2VAl . Il faut noter que la différence d'énergie entre les orbitales ci-dessus est si petite qu'une occupation à électron unique avec l'orientation du spin parallèle est énergétiquement favorable, entraînant un état semi-métallique et un moment magnétique de $5 \mu_B$ par unité de formule. Cette similarité entre les Fe_2VAl et Co_2MnSi a été récemment confirmée par des calculs de structure de bande, révélant que la structure de bande minoritaire change à peine lorsqu'on passe d'un composé de Heusler semi-conducteur à un ferromagnétique semi-métallique [68].

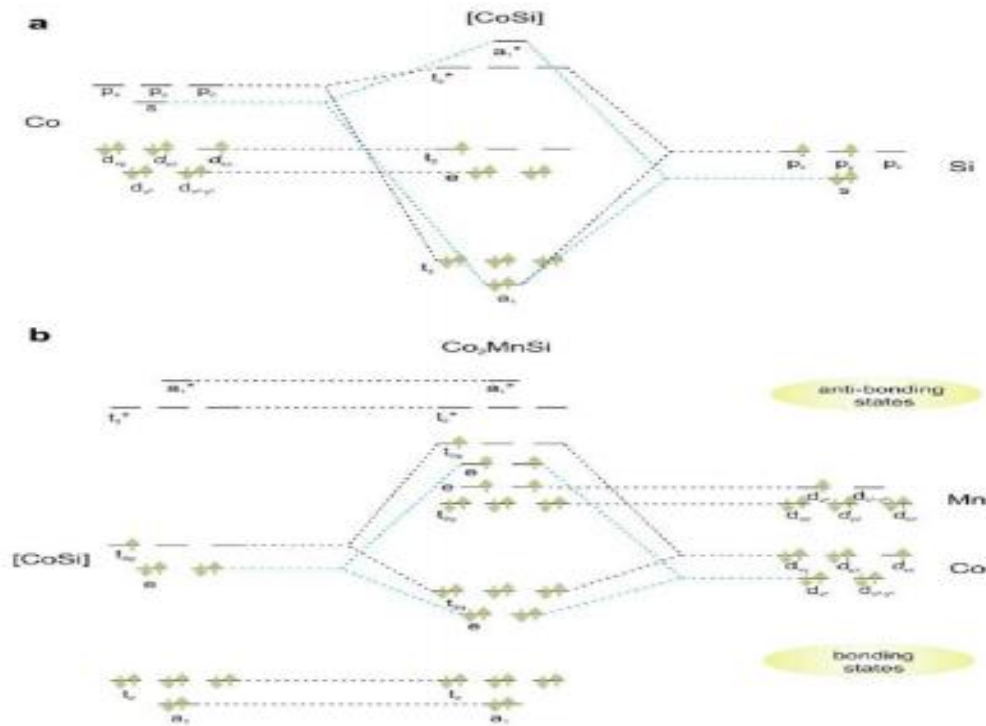


Figure III.9: Diagramme d'orbitale moléculaire pour Co_2MnSi .

Généralités sur les composés Heusler

Par conséquent, le moment magnétique des matériaux Heusler semi-métalliques change de façon linéaire avec le nombre d'électrons de valence selon la loi $M=V_E-24$ comme indiqué dans la Figure I.15. Seuls quelques-uns d'entre eux avec $VE \leq 24$ sont connus, nous prendrons l'exemple de Mn_2VAl qui est un ferromagnétique semi-métallique avec 22 électrons de valence [69]. En remplaçant l'atome Co dans la moitié des atomes de Mn dans la position X, $(Co_{0.5}Mn_{0.5})_2VAl$ devient non magnétique avec 24 électrons de valence [87]. Cet exemple montre que la règle Slater-Pauling est également valable pour les composés Heusler quaternaires.

III.6. applications des Heusler

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi -métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et al. En 1983, pour les Half Heuslers.

Plus tard, en 2002, Galanakis et al. ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ [70] permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl , et Ishikawa et al. Une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO .

Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifient l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages.

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage inter atomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacants, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K [71].

Généralités sur les composés Heusler

A différence d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heusler possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible.

En effet, Liu et al ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage Co_2MnSi est de $0,6 \times 10^{-4}$. Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionnée est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originale. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique, a beaucoup été étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champs relativement faibles..

De plus, ces matériaux remarquables sont étudiés en raison de leur application potentielle dans la spintronique, tels que les cellules solaires ou thermoélectriques, les supraconducteurs [72] comme ceux à base de terres rares, et l'actionneur magnétique [73].

On récapitule les différentes quelques recherches effectuées dans le domaine des applications des alliages Heusler en 1905-1983 et 2001

1905	Matériaux magnétiques	Cu_2MnAl
1983	half métallique férromagnétique	NiMnSb
	Magnéto-optique	PtMnSb
	Superconducteur	Pd_2YSn
2001	Magnéto-électronique	Co_2FeSi
	Thermo-électrique	TiNiSn

références

- [1] Friedrich Heusler. "Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft". Über magnetische Manganlegierungen, 5(219), 1903.
- [2] A. J. Bradley, D. Sc, J. W. Rodgers, and B. Sc. "The Crystal Structure of the Heusler Alloys". Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences, 144(852): 340–359, March 1934.
- [3] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets". Physical Review Letters, 50(25): 2024–2027, June 1983.
- [4] Tanja Graf, Stuart S. P. Parkin, and Claudia Felser. "Heusler Compounds-A Material Class With Exceptional Properties". IEEE Trans. Magn, 47(02): 367–373, December 2011.
- [5] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki. "Huge Spin-Polarization of L21-Ordered Co_2MnSi Epitaxial Heusler Alloy Film". Japanese Journal of Applied Physics, 44(35): L1100–L1102, August 2005.
- [6] Markus Meinert, Manuel P. Geisler, Jan Schmalhorst, Ulrich Heinzmann, Elke Arenholz, Walid Hetaba, Michael Stöger-Pollach, Andreas Hütten, and Günter Reiss. "Experimental realization of a semiconducting full-Heusler compound: Fe_2TiSi ". Physical Review B, 90(08): 085127, March 2014.
- [7] N. Fukatania, K. Inagaki, T. Miyawaki, K. Ueda, and H. Asano. "Structural and magnetic properties in Heusler-type ferromagnet/antiferromagnet bilayers". Journal of Applied Physics, 113(17C): 103, March 2013.
- [8] Zineb Aarizou, Soumia Bahlouli, , and Mokhtar Elchikh. "Structural, electronic and magnetic properties of Ru_2CrGe and Ru_2MnGe : FP-LAPW calculations". Modern Physics Letters B, 15: 1550093, Juin 2015.
- [9] Jürgen Winterlik, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, Martin Jourdan, Kai Grube, Frédéric Hardy, Hilbert von Löhneysen, K. L. Holman, and R. J. Cava. "Ni-based superconductor: Heusler compound ZrNi_2Ga ". Physical Review B, 78(18): 184506, November 2008.
- [10] R. Lahiouel, J. Pierre, E. Siaud, R. M. Galera, and M.J. Besnus. "Kondo lattice and heavy fermions in Heusler phases: $\text{CeInAg}_{2x}\text{Cu}_x$ ". Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 67(2): 185–191, February 1987.
- [11] Antoni Planes, Lluís Mañosa, and Mehmet Acet. "Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys". Journal of Physics: Condensed Matter, 21: 233201 (pp. 29), May 2009.
- [12] C. Li, J. S. Lian, and Q. Jiang. "Antiferromagnet topological insulators with AB₂C Heusler structure". Physical Review B, 83(23): 235125, June 2011.

Généralités sur les composés Heusler

- [13] S. Fujii, S. Sugimura, Ishida, and S. Asano. "Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys Co_2MnX ($X=\text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$)". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(43): 8583–8589, September 1990.
- [14] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, and J. Ishida. "Band theory of Co_2MnSn , Co_2TiSn and Co_2TiAl ". *Journal of Physics F: Metal Physics*, 12(6): 8583, 1982.
- [15] Shoji. Ishida¹, Shinpei. Fujii¹, Shoei. Kashiwagi, and Setsuro. Asano. "Search for Half-Metallic Compounds in Co_2MnZ ($Z=\text{IIIb, IVb, Vb Element}$)". *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(6): 2152–2157, June 1995.
- [16] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida. "Magnetic properties and stability of L21 and B2 phases in the Co_2MnAl Heusler alloy". *Journal of Applied Physics*, 103(7): 07D718, 2008.
- [17] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew Chem Int Ed* 46 (2007) 668.
- [18] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl Phys Lett* 86 (2005) 082105.
- [19] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, *Nat. Mat* 9 (2010)541.
- [20] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, *Nat Mat* 9 (2010)546.
- [21] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, *Appl Phys Lett* 42 (1983)202.
- [22] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, *Nat Mat* 4 (2005) 450
- [23] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, *Nature* 439 (2006)957
- [24] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 032503.
- [25] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31 (1976)1540
- [26] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J Phys Condens Matter* 11
- [27] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* 8 (2006)560. (1999)1697.
- [28] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* 68 (2003)104330
- [29] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* 79 (1997) 1909

Généralités sur les composés Heusler

- [30] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, *Electrochim Acta* 52 (2007) 5339.
- [31] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- [32] H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde* 33 (1941) 391.
- [33] P. Villars, L.D Calvert. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society of Metals; 1991
- [34] T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in solid state chemistry* 39(1) (2011) 1-50
- [35] P. Webster, Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32(6) (1971) 1221-1231.
- [36] K. Ziebeck, P. Webster, A neutron diffraction and magnetization study of Heusler alloys containing Co and Zr, Hf, V or Nb, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 35(1) (1974) 1-7.
- [37] J.C. Suits, New magnetic compounds with Heusler and Heusler-related structures, *Physical Review B* 14(9) (1976) 4131.
- [38] J. Kübler, A. William, C. Sommers, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, *Physical Review B* 28(4) (1983) 1745.
- [39] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, J. Ishida, Band theory of Co_2MnSn , Co_2TiSn and Co_2TiAl , *Journal of Physics F: Metal Physics* 12(6) (1982) 1111
- [40] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, S. Asano, Search for half-metallic compounds in Co_2MnZ ($Z = \text{IIIb}, \text{IVb}, \text{Vb}$ element), *Journal of the Physical Society of Japan* 64(6) (1995) 2152-2157.
- [41] S. Fujii, S. Sugimura, S. Asano, Hyperfine fields and electronic structures of the heusler alloys co_2mnx ($x = \text{al}, \text{ga}, \text{si}, \text{ge}, \text{sn}$), *Journal of Physics: Condensed Matter* 2(43) (1990) 8583.
- [42] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano, A half-metallic band structure and Fe_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{P}$), *Journal of the Physical Society of Japan* 64(1) (1995) 185-191.
- [43] P. Brown, K.-U. Neumann, P. Webster, K. Ziebeck, The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12(8) (2000) 1827.
- [44] F. Yang, C. Shang, C. Chien, T. Ambrose, J. Krebs, G. Prinz, V. Nikitenko, V. Gornakov, A. Shapiro, R. Shull, Multistep magnetic switching in single-crystal (001) Co_2MnGe films, *Physical Review B* 65(17) (2002) 174410.

Généralités sur les composés Heusler

- [45] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59 (1990)469.
- [46] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25 (2002) 309.
- [47] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Springer, Berlin, 1988, pp. 75 184.
- [48] J.C. Suits. *Solid State Commun.*, 18:423, 1976.
- [49] Benjamin Balke, Gerhard H. Fecher, Jürgen Winterlik, and Claudia Felser. *Appl. Phys. Lett.*, 90:152504, 2007.
- [50] J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. M. Alves, F. Bernardi, and J. Morais. *Phys. Rev. B*, 77:054406, 2008.
- [51] J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers. *Phys. Rev. B*, 28:1745, 1983.
- [52] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [53] F. Heusler, *Verh DPG* 5(1903) 219
- [54] O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155.
- [55] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* 144 (1934) 340.
- [56] P.J Webster, *J Phys Chem Solids* 32 (1971) 1221.
- [57] S. Brooks, J.M Williams, *Phys. Stat Sol A* 32 (1975) 413
- [58] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys Rev Lett* 50 (1983) 2024.
- [59] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev B* 28 (1983) 1745.
- [60] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, *Phys Rev B* 72 (2005) 094409.
- [61] F. Casper, C. Felser, *Z Allgem Anorg Chem* 634 (2008) 2418.
- [62] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, *J Phys Condens Matter* 17 (2005) 4991
- [63] K. Hartjes, W. Jeitschko, *J Alloys Compd* 226 (1995) 81.
- [64] A. Walsh, S.H. Wei, *Phys Rev B* 76 (2007) 195208.
- [65] G.K.H. Madsen, *J Am Chem Soc* 128 (2006) 12140
- [66] J. Kübler, *Theory of itinerant electron magnetism*. Oxford: Clarendon Press; 2000.
- [67] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V Ksenofontov, C Felser, H.J. Lin, *Phys Rev B* 72 (2005) 184434

Généralités sur les composés Heusler

- [68] J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, Private communication.
- [69] I. Galanakis, P. Dederichs, *Halfmetallic alloys (lecture notes in physics)*, vol. 676. Berlin: Springer Verlag; 2005.
- [70] R. Skolozdra, L. Komarovskaya, Crystal structure and magnetic susceptibility of LuNi₂Sn, YbNi, L₂Sn and LuNi₄Sn, *Ukrainskij Fizicheskij Zhurnal* 28(7) (1983) 1093-1095.
- [71] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, *Computer Physics Communications* 59(2) (1990) 399-415.
- [72] J. Winterlik, G. H. Fecher, C. Felser, *Solid State Commun.* 2000, 145, 475.
- [73] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, R. H. Nieeminen, *J. Phys. Condens. Matter* 1999, 11, 2017.
- [74] H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde* 33 (1941) 391.
- [75] P. Villars, L.D Calvert. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society of Metals; 1991.
- [76] J. Nuss, M. Jansen, *Z Anorg Allg Chem* 628 (2002) 1152.

CHAPITRE IV

Résultats et Discussions

IV .1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs tels que les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés heusler Mn_2LuZ ($Z= B, Al, Ga ; In$)

Une étape très importante dans un calcul ab-initio réside dans la détermination des propriétés structurales d'un matériau pour acquérir le plus d'informations sur leurs propriétés du point de vue microscopique, en obtenant ces informations (paramètre d'équilibre), cela nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre et comprendre d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, thermodynamiques, magnétiques, optiques etc....)

IV .2 Détail de calcul :

Les calculs ont été effectués par le code LMTART (Mstudio Mindlab 5.0) [1]. La maille est divisées en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (MT), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères (IR). Le code utilise une base plus complète que d'autres programmes conçus pour le même objectif. Dans les régions (IR) , les fonctions de base sont présentées par des série de Fourier. l'intérieur de la sphère (MT), les fonctions de base sont développées dans des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques conduisant à une meilleure précision des valeurs propres.

Le code « Mstudio Mindlab 5.0 » permet de calculer la structure de bandes électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de bande électronique et déterminer la densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Le processus est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [2], en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA et GGA_{SP} .

Pour déterminer le potentiel d'échange de corrélation, nous avons utilisé l'approximation des gradients généralisée GGA paramétrisée par PerdewWang [3].

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin-tin, et en ondes planes dans la région interstitielle.

Résultats et Discussions

IV.3 Résultats et discussions

IV .3.1. Propriétés structurales des composés Heusler Mn_2LuZ ($Z=B,Al,Ga,In$)

. Les alliages full Heusler, avec la formule stœchiométrique X_2YZ , cristallisent dans la structure Cu_2MnAl , Pour déterminer la structure ainsi que la phase magnétique les plus stables des composés Mn_2LuZ ($Z= B,Al ;Ga,In$), nous avons effectué des optimisations structurales, pour deux phases magnétiques : la phase nonmagnétique (NM) et la phase ferromagnétique (FM), la structure de type Cu_2MnAl a les positions Wyckoff : $4c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $4a(0, 0, 0)$, et $4b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ qui correspondent aux atomes Cu, Mn, et Al, respectivement. L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale E en fonction de volume V . le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à l'obtention de la convergence imposée.

Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par la formule suivante :

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

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

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad (IV-2)$$

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

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad (IV-3)$$

Ou $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , et V_0 le volume de la cellule unité à une pression nulle, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente. Nous avons calculé automatiquement, le rayon du muffintin RMT (en unité atomique) pour chaque position

Résultats et Discussions

atomique dans la région interstitielle et les fonctions de ils sont récapitulés dans le tableau (IV.1)

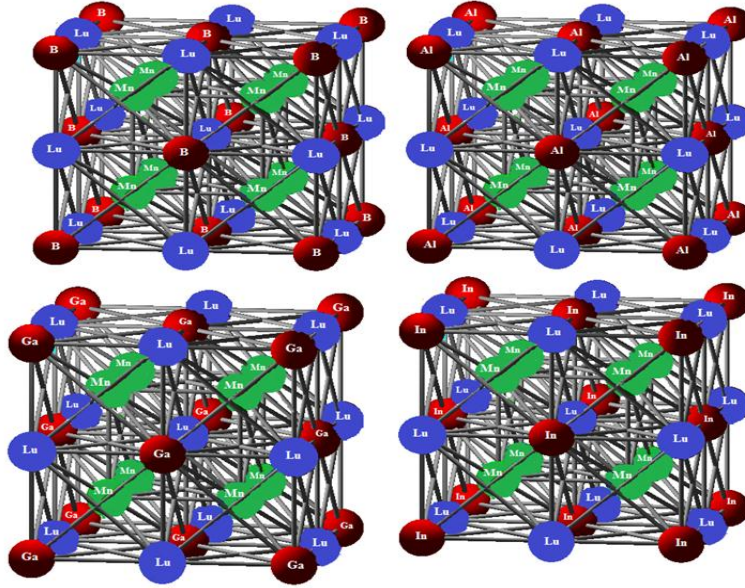


Figure IV.1: Mailles conventionnelles des composés full Heusler dans la structure Cu_2MnAl
La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$, et le module de compressibilité B_0 et sa dérivée sont déterminés par :

Les figures IV.2, IV.3, et IV.4, IV.5 représentent les énergies en fonction du volume dans les deux phases NM et FM des composés Mn_2LuZ ($Z=\text{B,Al,Ga,In}$), d'après nos calculs on remarque que pour tout nos composés la stabilité énergétique est obtenue dans la structure Cu_2MnAL et dans la phase ferromagnétique

Tableau IV.1 rayons muffin-tin $\mathbf{R}_{\text{MT}}(\mathbf{a.u})$ utilisés dans nos calculs

Composés	$\mathbf{R}_{\text{MT}}(\mathbf{a.u})$	
Mn_2LuB	Mn	2.476
	Lu	2.384
	B	2.384
Mn_2LuAl	Mn	2.557
	Lu	2.71
	Al	2.71
Mn_2LuGa	Mn	2.577
	Lu	2.678
	Ga	2.678
Mn_2LuIn	Mn	2.673
	Lu	2.848
	In	2.848

Résultats et Discussions

Tableau IV.2 Propriétés structurales des alliages Mn_2LuZ ($Z=B,Al,Ga,In$) (paramètre de réseau d'équilibre a_0 , module de compressibilité B_0 , dérivée B' , et l'énergie de l'état fondamental structural)

Composés	$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_f(\text{Ry})$
Mn_2LuB				
GGA	5.7926	151.41	3.864	-33846.41399
GGA+S	5.939	108.045	3.875	-33846.47076
Mn_2LuAl				
GGA	6.1979	120.981	3.7617	-34282.48569
GGA+S	6.4378	77.616	3.5594	-34282.57995
Mn_2LuGa				
GGA	6.1836	129.801	3.6898	-37685.06694
GGA+S	6.4224	75.264	3.9352	-37685.16246
Mn_2LuIn				
GGA	6.4333	117.6	3.7875	-45563.37403
GGA+S	6.6970	71.589	3.7291	-45563.5028

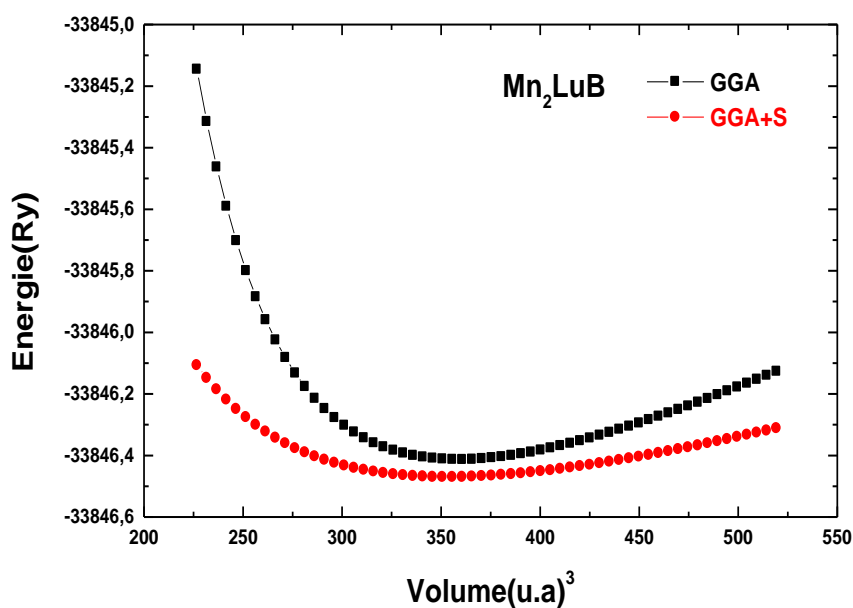


Figure IV.2 Energies totales en fonction du volume pour l'alliage Mn_2LuB dans la structure Cu_2MnAl en utilisant GGA ,GGA_{SP}

Résultats et Discussions

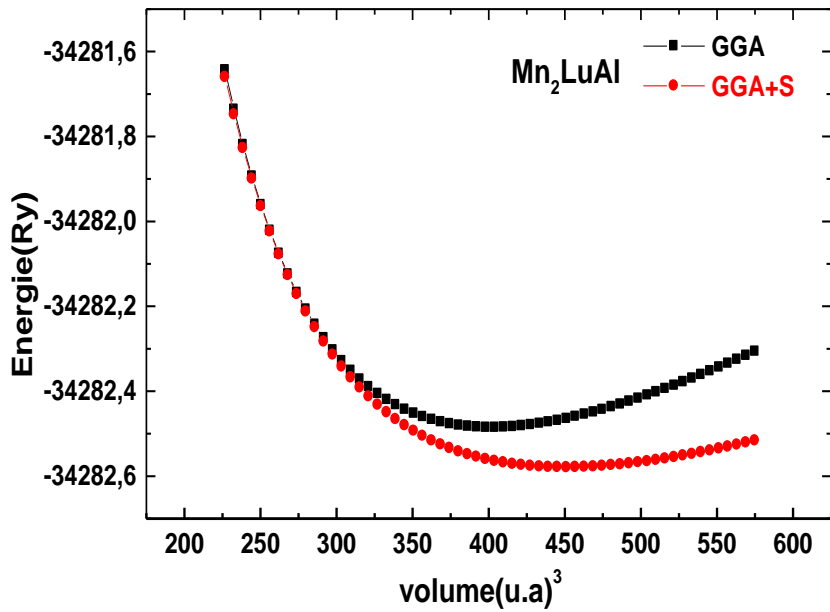


Figure IV.3 Energies totales en fonction du volume pour l'alliage Mn₂LuAl dans la structure Cu₂MnAl en utilisant GGA ,GGA_{SP}

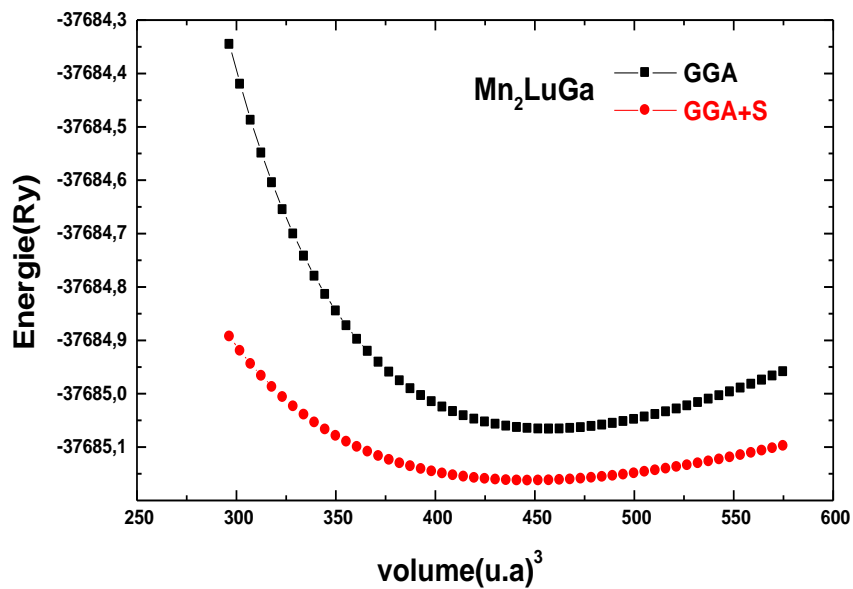


Figure IV.4 Energies totales en fonction du volume pour l'alliage Mn₂LuGa dans la structure Cu₂MnAl en utilisant GGA ,GGA_{SP}

Résultats et Discussions

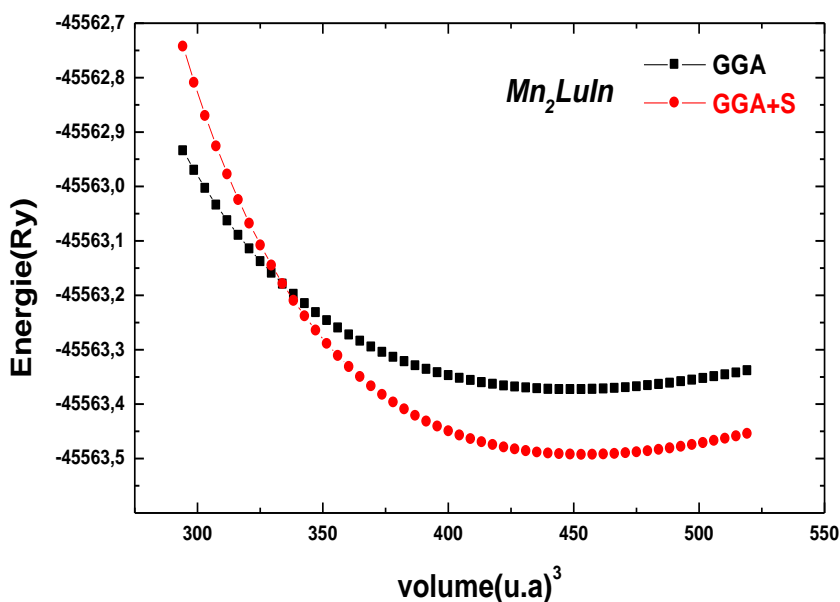


Figure IV.5 Energies totales en fonction du volume pour l'alliage Mn₂LuIn dans la structure Cu₂MnAl en utilisant GGA ,GGA_{SP}

IV.3.2 Energie de formation :

L'énergie de formation (ou L'enthalpie de formation) est la grandeur thermodynamique, la plus importante, utilisée pour identifier et classer les matériaux de stockage de l'hydrogène, car elle permet de déterminer la chaleur de la réaction d'hydruration globale, qui permet, à son tour, de prédire la température de désorption d'un système donné. Le calcul de cette grandeur nous permet d'évaluer la stabilité de nos systèmes en comparant leurs énergies de formation. Le système qui possède une énergie de formation plus faible sera considéré plus stable, car il exige beaucoup plus d'énergie pour se former (absorption d'hydrogène) et aussi pour casser la liaison avec l'hydrogène (désorption d'hydrogène).

Après avoir calculé les paramètres de maille et l'obtention des énergies totales des systèmes étudiés ainsi que les énergies des éléments constitutifs, nous avons calculé les énergies de formation des systèmes proposés suivant l'équation de la réaction considérée pour la création des systèmes

$$E_f = E_{\text{Total}} (\text{Mn}_2\text{LuZ}) - [2E (\text{Mn}) + E (\text{Lu}) + E (\text{Z})] \quad (\text{IV-4})$$

Résultats et Discussions

où, E_{Total} (Mn_2LuZ) représente l'énergie totale à l'état fondamental de Mn_2LuZ ($Z = \text{B, Al, Ga}$ et In).

Les valeurs des énergies de formations pour les composés étudiés sont représentées dans le **tableau IV.2**. Nous pouvons constater que les énergies de formation prennent des valeurs négatives, pour tout les composés étudiés, ce qui confirme la stabilité de nos matériaux, et qui peuvent être expérimentalement synthétisés ..

Tableau IV.3 Les valeurs des énergies de formation (E_{form})

Composé	Energie de formation(Ry)
Mn_2LuB	-1.067
Mn_2LuAl	-0.983
Mn_2LuGa	-0.896
Mn_2LuIn	-0.795

IV.3.3 Propriétés élastiques :

IV.3.3.1 Introduction :

L'étude des forces mécaniques tient compte obligatoirement de l'élasticité des solides définie comme étant la réponse des matériaux aux forces appliquées.

Les forces mécaniques sont décrites par des tenseurs dits : tenseurs des contraintes et qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en terme de changements relatifs en dimension et/ ou en forme ou déformations sont également décrites par ces tenseurs. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique.

Pour des petites contraintes, ce module élastique est constant et le matériau regagne sa forme initiale une fois les contraintes supprimées. Pour des contraintes importantes, la transformation est permanente ou plastique. Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression ; lorsque les forces agissent selon toutes les directions, on parle de contrainte hydrostatique (voir **figure IV-6**).[5-6]

Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide ; au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans des atomes les uns par

Résultats et Discussions

rapport aux autres. C'est la manière la plus aisée pour un solide de changer de forme, et la force nécessaire (que traduit la dureté) est fortement dépendante de la présence des défauts cristallins.

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique, comme le module d'élasticité C_{ij} par exemple. Les paramètres C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacentes, sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire.

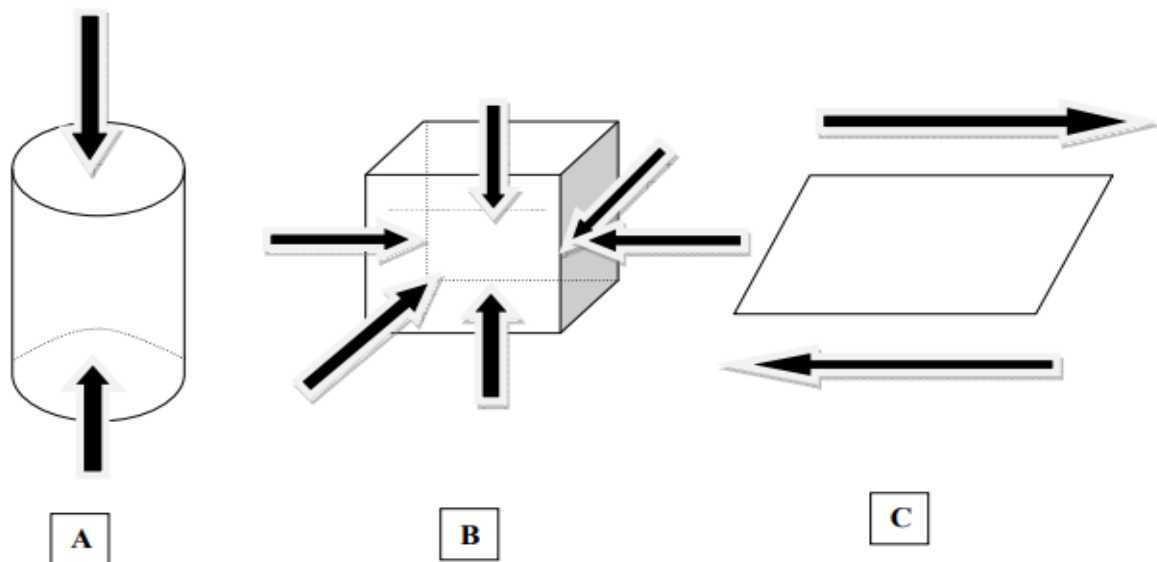


Figure IV-6: Schématisation des trois types de contraintes mécaniques. Les forces agissantes sont représentées par les flèches : (A) une contrainte monodimensionnelle (compression), (B) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (C) une contrainte de cisaillement. [5-6]

Les matériaux cubiques disposent de trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} , et C_{44} . L'évaluation de ces coefficients se fait par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [7]. Ainsi, leurs calculs sont possibles par la méthode de Mehl [8-9]. Le calcul des

Résultats et Discussions

coefficients C_{11} et C_{12} implique l'application d'un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé et sont donnés par l'expression suivante :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV- 5})$$

Où δ est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte). Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé et est donné par l'expression suivante

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV- 6})$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$\mathbf{E}(\boldsymbol{\delta}) = \mathbf{E}(-\boldsymbol{\delta}) = \mathbf{E}(\mathbf{0}) + (\mathbf{C}_{11} - \mathbf{C}_{12})\mathbf{V}\boldsymbol{\delta}^2 + \mathbf{0}[\boldsymbol{\delta}^4] \quad (\text{IV- 7})$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte). Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} . :[23]

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{IV- 8})$$

En combinant les équations on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (IV.7).

Ainsi, la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} permet de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques).

Le module de cisaillement G , module d'Young E et le coefficient de Poisson sont souvent mesurés pour les matériaux polycristallins, et sont calculés en fonction des constantes élastiques C_{ij} déjà calculées en utilisant les relations

Résultats et Discussions

Le facteur d'anisotropie Zener A est une mesure du degré d'anisotropie à l'état solide. Il prend la valeur de 1 pour un matériau complètement isotrope. Pour des valeurs plus petites ou plus grandes que l'unité, il est une mesure du degré d'anisotropie. Le facteur d'anisotropie de Zener (A) est calculé à partir des valeurs actuelles calculées des constantes élastiques, il est défini en utilisant la relation [10] suivante :

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{IV- 9})$$

Le coefficient de Poisson ν [11], décrit le rapport entre la contraction latérale et l'allongement longitudinal quand un matériau est étiré élastiquement par traction uniaxiale. Il est défini en utilisant la relation suivante:

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{IV- 10})$$

Le module d'Young E [12], ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope. Il est défini par la formule suivante:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{IV- 11})$$

Les figures (IV-7, IV-8) résument le tracé de l'évolution de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée en orthorhombique et en monoclinique et dans la phase stable (GGA+S). Notons que l'énergie a une forme linéaire en fonction de la contrainte appliquée.

Les valeurs mesurées des constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} , le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, module d'Young E, le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B / G des matériaux Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn sont résumés dans le tableau (IV.4)

Résultats et Discussions

Tableau IV.4: Constantes élastiques , C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), module de compressibilité (en GPa), module de Young et module de cisaillement E, G (en GPa), coefficient de Poisson, et le paramètre anisotrope A pour les composés Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	A	B/G	ν
Mn_2LuB	139.063	92.535	21.645	107.27	22.293	62.546	0.93	4.81	0.4028
Mn_2LuAl	90.438	71.204	12.263	76.57	11.204	32.048	1.275	6.834	0.4302
Mn_2LuGa	93.684	66.053	14.466	78.28	14.206	40.186	1.04	5.51	0.414
Mn_2LuIn	93.5	60.633	20.13	71.12	18.65	51.455	1.224	3.81	0.379

IV.3.3.2 Stabilité mécanique :

Pour étudier la stabilité des composés Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn on a calculé les constantes élastiques du réseau à l'équilibre et on a comparé les résultats obtenus avec les critères de stabilité à l'aide des relations [13-14] suivantes :

$$C_{11} - C_{12} > 0; \quad C_{44} > 0 \quad (\text{IV- 12})$$

Nous avons constaté que nos composés Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn dans la structure ferromagnétique sont élastiquement stables.

les constantes élastiques obtenues sont représentées dans le tableau (IV.4), de plus que nos matériaux obéissent à ces critères de stabilité sous condition que C_{12} doit être inférieure à C_{11} . En outre, nos constantes élastiques calculées respectent également les conditions de stabilité, de la structure cubique ce qui signifie que:

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{IV- 13})$$

D'après les valeurs portés sur le tableau On remarque que la valeur de B (module de compressibilité), calculée à partir des constantes élastiques ; a presque la même valeur que celle obtenue à partir des points de lissage E_{tot} (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS). Cela nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques des composés. Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn

Les valeurs calculées du facteur d'anisotropie A pour nos composés ferromagnétiques Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn sont supérieurs a 1, ce qui confirme le comportement anisotropique de ces matériaux sauf le Mn_2LuB dont la valeur de son facteur d'anisotropie =0.93 présente un caractère isotropique, on remarque aussi que pour les autres composés , le Mn_2LuAl possède le plus grand facteur d'anisotropie.

Résultats et Discussions

Le module de Young E est utilisé pour analyser la rigidité du solide, plus la valeur est élevée plus le matériau est rigide., pour nos composés la valeur du module de young pour le Mn_2LuB (62.546) est la plus plus élevée que celle respectivement de Mn_2LuIn (51.455), Mn_2LuGa (40.186) , Mn_2LuAl (32.048) donc on peut conclure que le compose Mn_2LuB est le plus rigide parmi les autres composes.

Les valeurs du module de cisaillement (G) pour nos composes Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn sont portés sur le tableau **Tableau IV.4**

La valeur critique du rapport B/G séparant le comportement ductile et fragile des matériaux est inférieure à 1,75, c'est à dire, si $B/G > 1,75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau à un comportement fragile [15], nos composés présentent un comportement ductile , d'après les valeurs obtenues on remarque que le composé Mn_2LuAl Possède la valeur la plus élevée (6.834) que celles respectivement du Mn_2LuGa (5.51), Mn_2LuB (4.81) , Mn_2LuIn (3.81) .

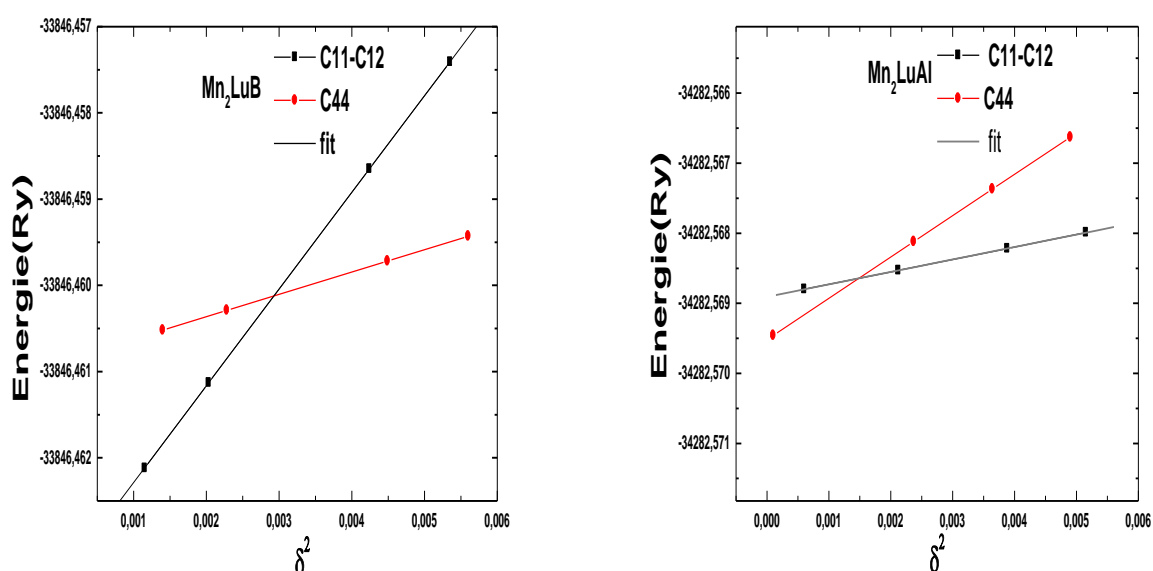


Figure IV.7 : Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à Mn_2LuB , Mn_2LuAl

Résultats et Discussions

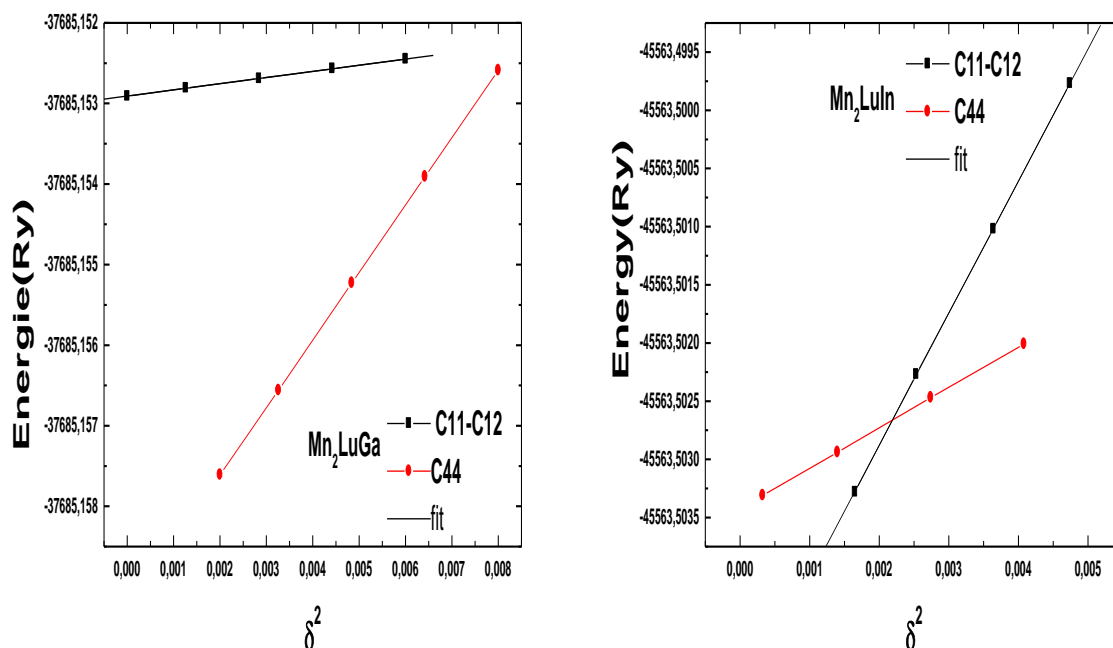


Figure IV.8: Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à Mn_2LuGa , Mn_2LuIn .

IV.3.4 Propriétés thermodynamiques

IV.3.4.1 Introduction :

La thermodynamique correspond à une branche de la physique qui étudie le comportement thermique des corps, plus exactement les mouvements de chaleur. De façon plus générale, la thermodynamique s'intéresse à l'étude de l'énergie (en particulier l'énergie interne) et de ses transformations

Pour étudier les propriétés thermiques de nos composés Mn_2LuZ ($Z=B,Al,Ga,In$) sous haute température et haute pression, nous avons utilisé l'approximation quasi-harmonique Debye [16] dans la phase la plus stable GGA avec spin polarisé

En premier temps, un ensemble de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire ($E(V)$), dans l'approximation statique, a été réalisé et équipé du numérique EOS afin de déterminer leurs paramètres structuraux à la température ambiante et à la pression zéro,

Résultats et Discussions

tirer les propriétés macroscopiques comme fonction de la pression et de la température des relations thermodynamiques classiques. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 1600 K. où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement l'effet de la pression valide dans l'intervalle de 0 à 40 GPa. La quasi-harmonique Debye Modèle tel que transposée dans le programme Gibbs [17].est appliqué avec succès pour prédire les propriétés thermiques

Dans le modèle de Debye quasi-harmonique, la fonction de Gibbs non-équilibre V^* (V, P, T) prend la forme :

$$G^*(V;P;T)=E(V)+PV+A_{\text{vib}}[\theta_D(V);T],\theta_D(V) \quad (\text{IV- 14})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule élémentaire des matériaux, $\theta_D(V)$ est la température de Debye, et l'énergie vibrationnelle libre d'Helmoltz A_{vi} [18-19] peut s'écrire:

$$A_{\text{vib}}(\theta_D, T) = n K_B T \left[9 \frac{\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{IV- 15})$$

Où $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ représente l'intégrale de Debye, K est la constante de Boltzmann et n est le nombre d'atomes par cellule unitaire. Pour un solide isotropique, la température de Debye θ_D donnée par l'expression [20].

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left([6\pi^2 n V^{1/2}] \right)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{IV- 16})$$

Où M est la masse moléculaire de la cellule élémentaire, σ le coefficient de Poisson et le module de compressibilité adiabatique approchée par la compressibilité statique il est donné par l'expression [21]:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{IV- 17})$$

$f(\sigma)$ est donnée par les références

Par conséquent, la fonction de Gibbs pour non équilibre $G^*(V,P,T)$

comme fonction de (V,P,T) peut être réduit par rapport au volume V comme

$$\left(\frac{\delta G^*(VPT)}{\partial V^2} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{IV- 18})$$

Résultats et Discussions

En résolvant l'équation, on peut obtenir l'équation d'état thermique (EOS). Le module de compression isothermique apparent [21] est donnée par

$$B_T(P,T) = V \left(\frac{\delta G^*(VPT)}{\delta V^2} \right)_{P,T} \quad (\text{IV- 19})$$

les capacités thermique C_V , C_P et la dilatation thermique α sont exprimées par [22]

$$C_V = 3nK_B \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T}-1} \right] \quad (\text{IV- 20})$$

$$C_P = C_V (1 + \alpha\gamma T)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T T} \quad (\text{IV- 21})$$

Où γ le paramètre de Grüneisen est défini comme étant:[23]

$$\gamma = \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln(V)} \quad (\text{IV- 22})$$

IV.3.4.2 Influence de la température sur le module de compressibilité:

La variation en fonction de la température du module de compressibilité B pour les différents composés Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn , est représentée sur les figures: (IV.9); (IV.10), (IV.11); (IV.12);

On voit bien que pour des températures inférieures à 200K, la valeur du module de compressibilité B reste à peu près constante en raison de la faible variation du volume de la maille élémentaire.

A des températures supérieures à 200 K et allant jusqu'à 1600 K, on voit que B diminue linéairement avec des valeurs croissantes de la température.

A la température zéro et la pression zéro la valeur du module de compressibilité se trouve égale **107.27GPa** pour le Mn_2LuB , **76.57GPa** pour Mn_2LuAl , **78.28GPa** pour Mn_2LuGa et **71.12 GPa** pour Mn_2LuIn .

Résultats et Discussions

On peut remarquer aussi qu'à une température déterminée, le module de compressibilité augmente avec la pression, pour tous les composés Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn .

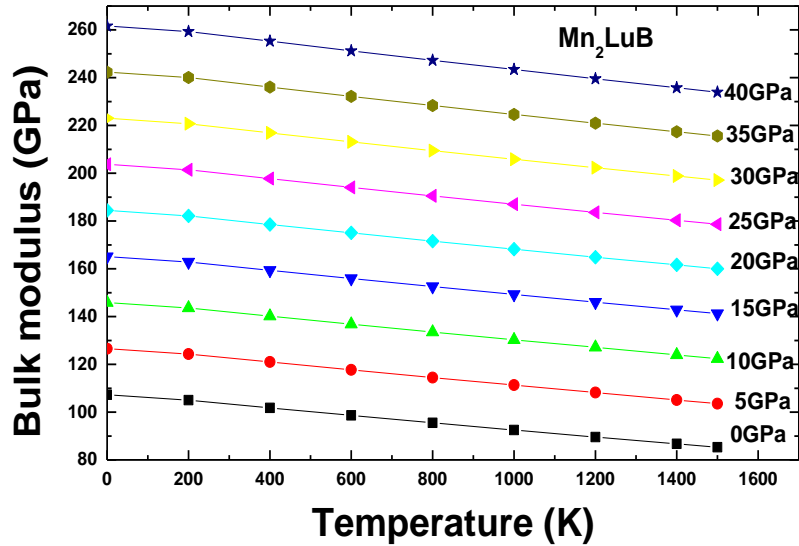


Figure IV.9: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn_2LuB

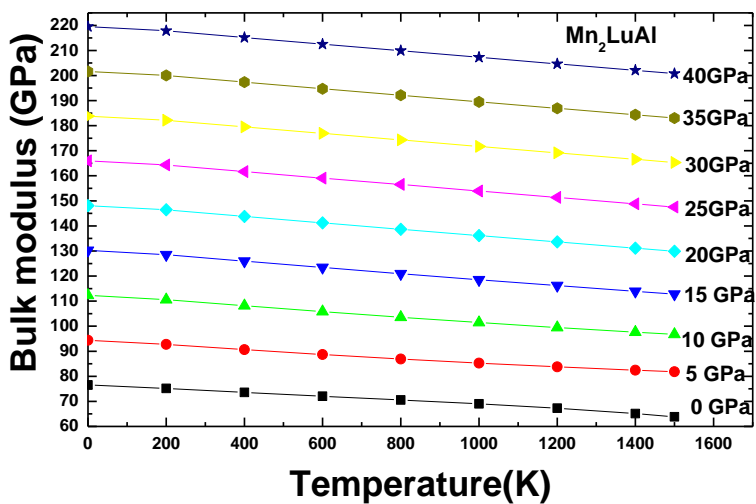


Figure IV.10 : Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes Pressions pour Mn_2LuAl

Résultats et Discussions

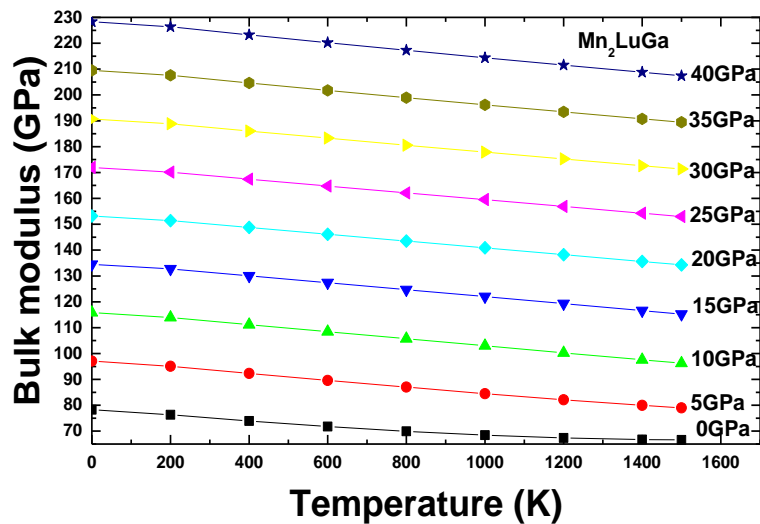


Figure IV.11: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn₂LuGa

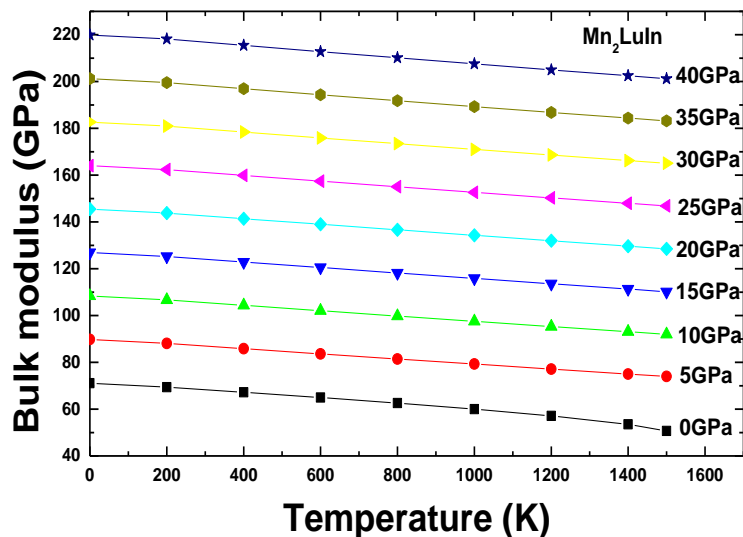


Figure IV.12: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn₂LuIn

IV.3.4.3 Influence de la température et de la pression sur les capacités calorifiques :

La capacité thermique, appelée aussi chaleur massique ou chaleur spécifique, est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un (01) kelvin la

Résultats et Discussions

température de l'unité de masse d'une substance. C'est donc une grandeur intensive égale à la capacité thermique rapportée à la masse du corps étudié. La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever d'un (01) degré la température d'une substance. Bien évidemment, l'accumulation d'énergie par les molécules dépend de plusieurs facteurs dont la température. Une façon commode de suivre cette accumulation d'énergie interne est de mesurer les capacités calorifiques ou encore les chaleurs latentes. On définit deux grandeurs macroscopiques que sont les capacités calorifiques à pression et à volume constants soit respectivement C_P et C_V . Les grandeurs molaires sont surmontées d'une barre horizontale,

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_T \quad (\text{IV- 23})$$

Où E est l'énergie interne et H l'enthalpie.

La capacité calorifique à pression constante, C_P , est égale à la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température à pression constante. De même, La capacité calorifique à volume constant, C_V , est égale à la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température à volume constant. La différence entre la chaleur spécifique à pression constante et la chaleur spécifique à volume constant est liée au travail qui doit être fourni pour dilater le corps en présence d'une pression externe. On sait aussi que :

$$H = E + PV \quad (\text{IV- 24})$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{dPV}{dT} \quad (\text{IV- 25})$$

$$\text{Soit} \quad C_P = C_V + \frac{dPV}{dT} \quad (\text{IV- 26})$$

En phase condensée, les capacités calorifiques à volume et à pression constants ont des valeurs voisines vu que la variation du produit PV avec la température est négligeable.

$$C_P = C_V$$

La Loi de Dulong (1785-1838) et Petit (1791-1820) [24], énoncée en 1819 donne une valeur voisine de $3R$ où R à la capacité calorifique molaire pour les gaz parfaits.

La Loi de Newmann et Kopp affirme que la chaleur spécifique molaire des combinaisons chimiques solides est égale à la somme des chaleurs spécifiques molaires des éléments composants, la capacité calorifique des composés formés de deux atomes devrait être égale au double de celle observée pour les composés monoatomiques. Dans le cas des solides, la loi de

Résultats et Discussions

Dulong et Petit à hautes températures est applicable et permet notamment de prouver qu'à basse température, C_v varie en T^3 du fait de la

contribution des phonons. La contribution des électrons qui est proportionnelle à la température est ajoutée pour les métaux

La variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à des pressions allant de 0 à 50 GPa pour les composés Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn sont montrées sur les figures **Figure IV.13**, **Figure IV.14**, **Figure IV.15**, **Figure IV.16**

On remarque bien que lorsque $T < 300$ K° C_v varie en T^3 [25], en fonction de la température, et ceci pour tout nos composés, et à plus haute température ($T > 300$ K), C_v tend vers la limite Petit et Dulong. C'est un comportement courant pour tous les solides.

Pour des températures inférieures à 800 ° K, on constate que C_v dépend à la fois de la pression et de la température. De plus, pour une valeur de température constante, C_v diminue lorsque la pression augmente.

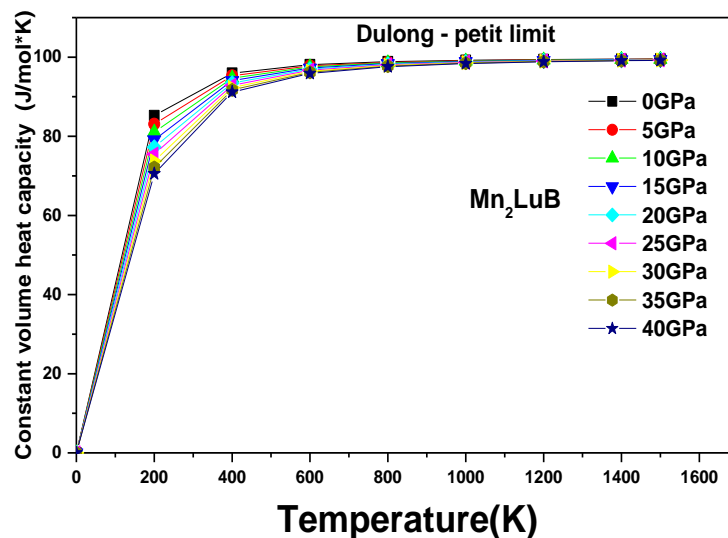


Figure IV.13: Capacité thermique isochoire C_v en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn_2LuB

Résultats et Discussions

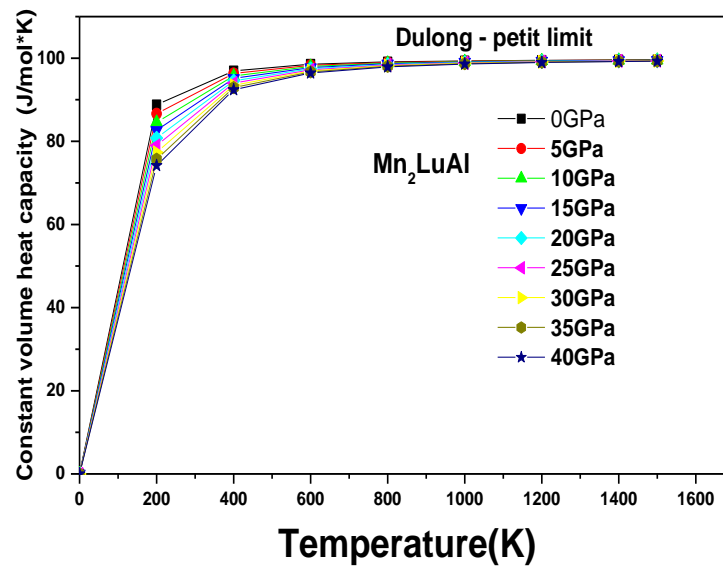


Figure IV.14: Capacité thermique isochoire C_v en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn_2LuAl

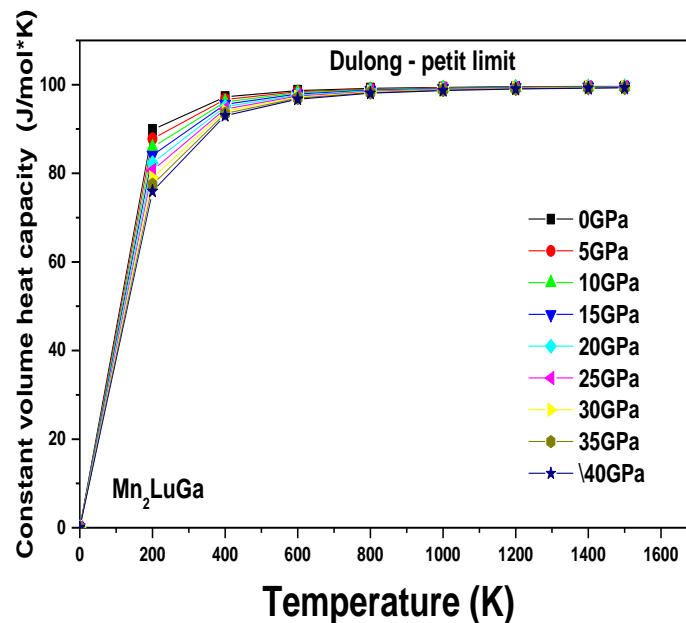


Figure IV.15: Capacité thermique isochoire C_v en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn_2LuGa

Résultats et Discussions

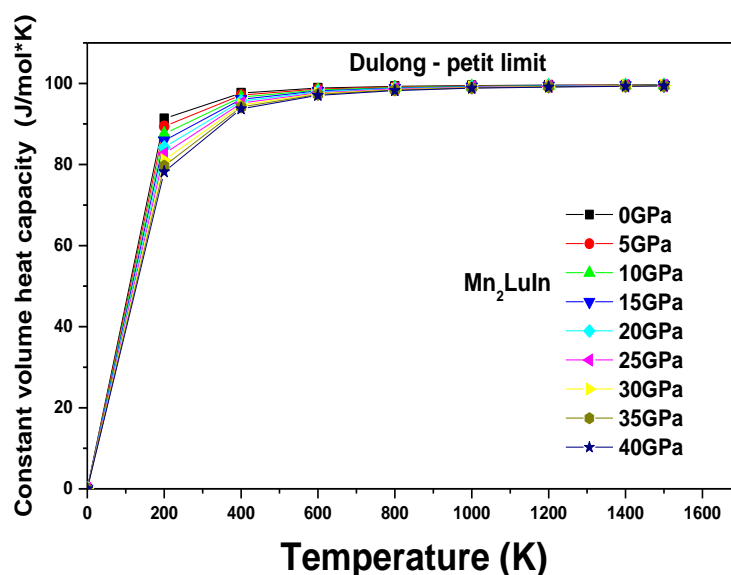
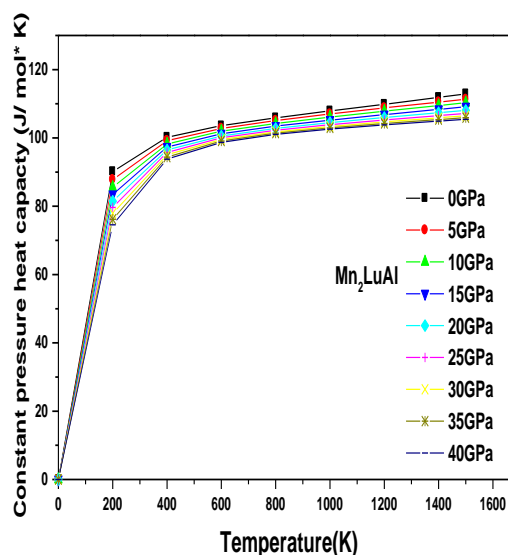
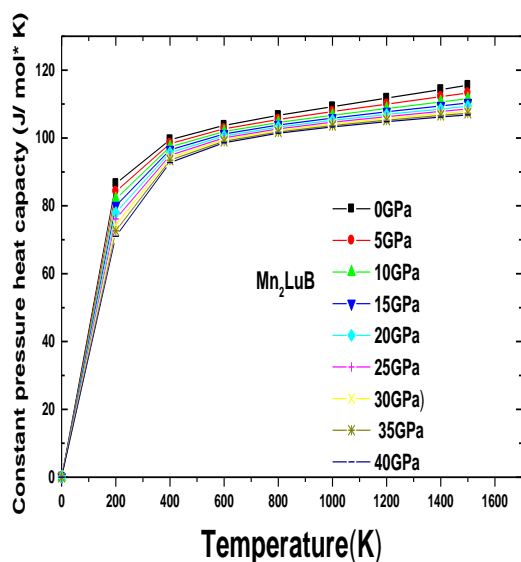


Figure IV.16: Capacité thermique isochore C_V en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn_2LuIn

Les variations de la capacité calorifique C_P en fonction de la température et à différentes pressions sont illustrées sur la **Figure IV.17**: Ici, on constate que pour les basses températures, C_P montre la même tendance que C_V , alors que, pour les températures élevées, elle diminue lorsque la pression augmente. D'après les résultats obtenus pour le C_P en régime basse température, on peut affirmer que les alliages étudiés sont des fermions lourds dues aux atomes de Lu [26].



Résultats et Discussions

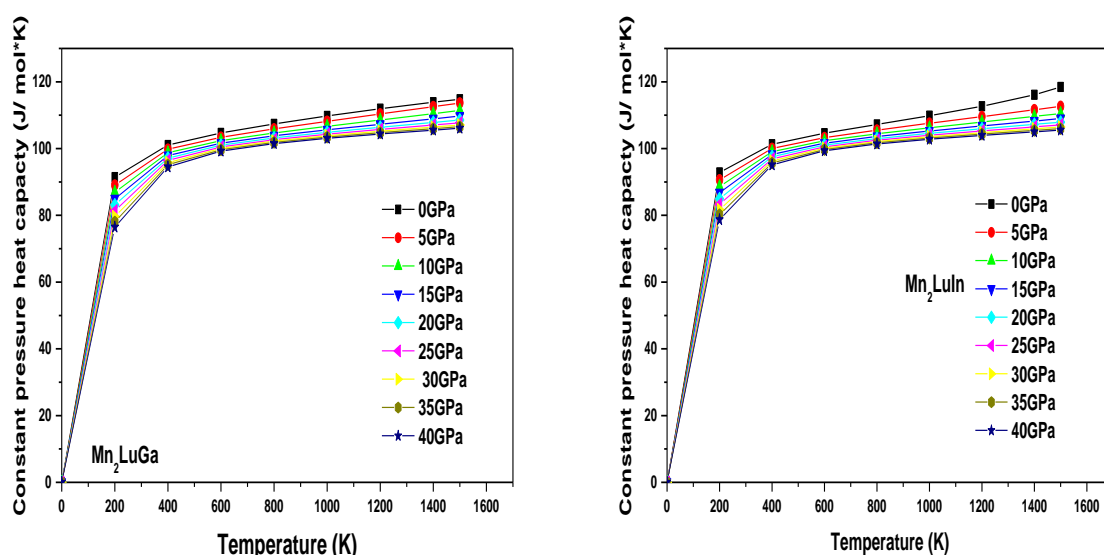


Figure IV.17 :La variation de la capacité Cp calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour les composés Mn_2LuN , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , et Mn_2LuIn .

IV.3.4.4. Influence de la température sur le module de la dilatation thermique:

Les variations du coefficient de dilatation thermique α par rapport à la température à différentes pressions, à savoir 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 40 GPa sont représentées sur la **Figure IV.18**, **Figure IV.19**, **Figure IV.20**, **Figure IV.21**,

On note bien que le coefficient de dilatation thermique, pour tous les composés, varie exponentiellement à basse température jusqu'à $T=400K$, tandis qu'elle augmente linéairement, au-dessus de cette température. A température fixe, le module de dilatation diminue avec la pression. A la pression zéro et $400K$, est $7.36 \cdot 10^{-5}$.

Le coefficient de dilatation α pour une température de $400^\circ K$ et à pression nulle sont de $5,16 \times 10^5 K^{-1}$ pour Mn_2LuB , $5,18 \times 10^5 K^{-1}$ pour Mn_2LuAl , $5,61 \times 10^5 K^{-1}$ pour Mn_2LuGa et $5,41 \times 10^5 K^{-1}$ pour Mn_2LuIn . on remarque que le Mn_2LuGa possède le coefficient de dilatation le plus élevé.

Résultats et Discussions

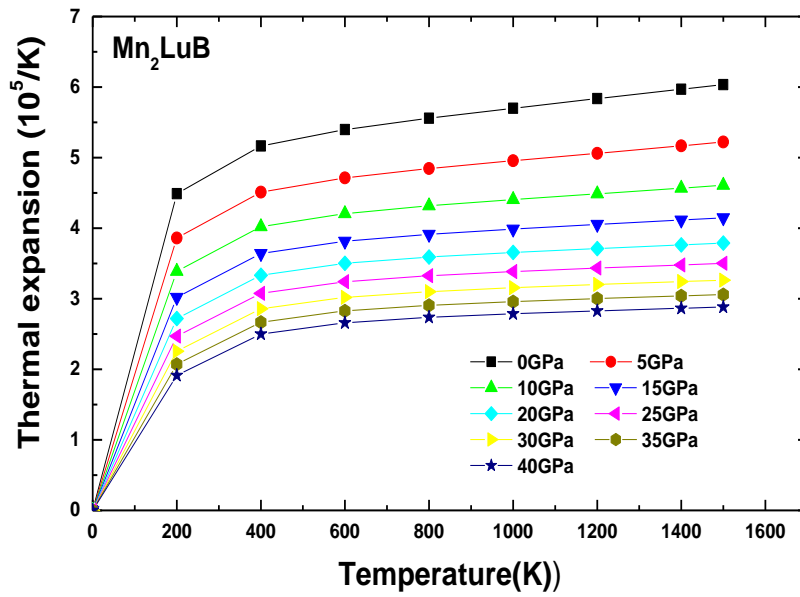


Figure IV.18: Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn₂LuB.

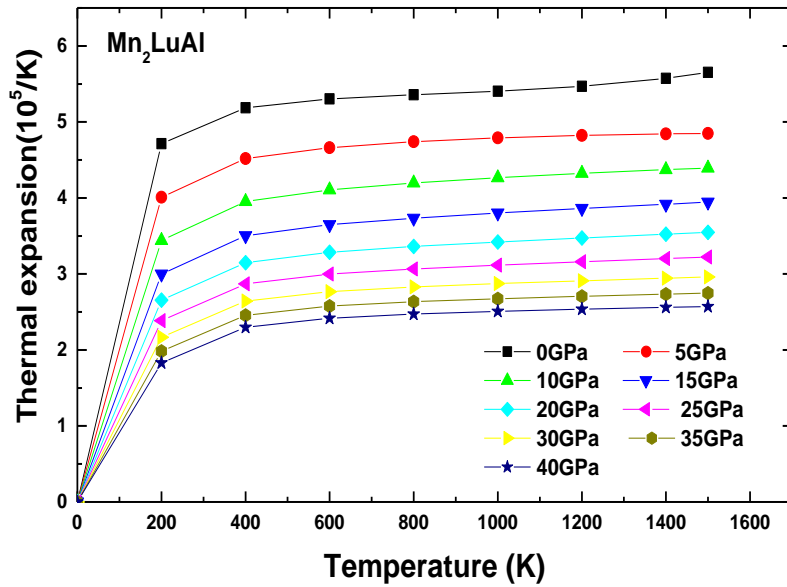


Figure IV.19: Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn₂LuAl.

Résultats et Discussions

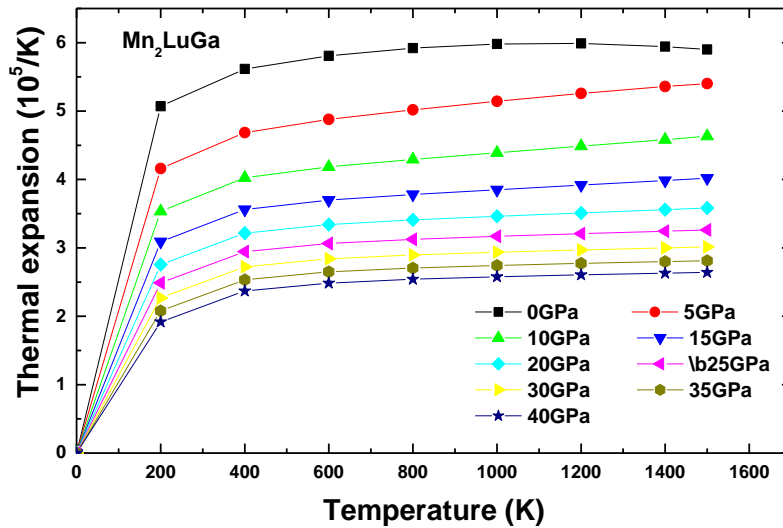


Figure IV.20: Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn₂LuGa

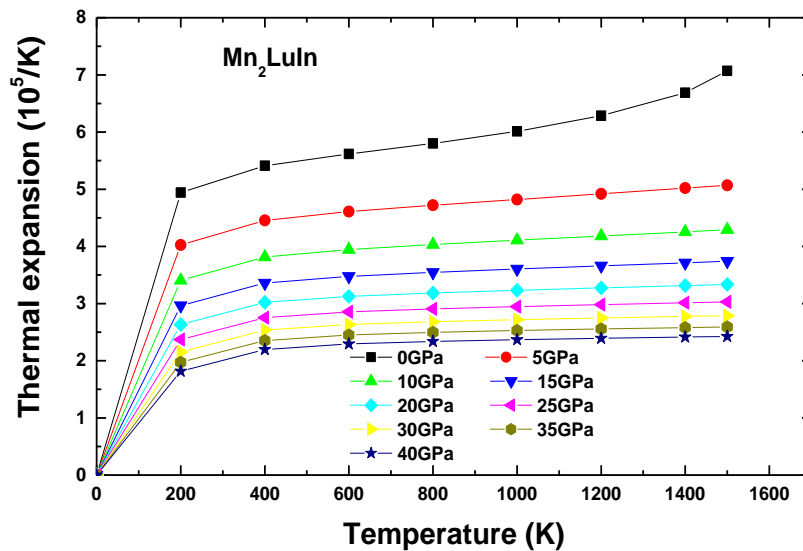


Figure IV.21: Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn₂LuIn

IV.3.4.5. Influence de la température sur la température de Debye:

La température de Debye θ_D est un autre paramètre physique critique à étudier. Les **Figure IV.22**, **Figure IV.23**, **Figure IV.24**, **Figure IV.25** montre la variation de θ_D par rapport à la

Résultats et Discussions

température et à la pression. θ_D est constante pour $T < 200$ ° K, puis décroît linéairement pour des températures élevées ($T > 200$ ° K). Aussi pour une température constante, θ_D augmente avec l'augmentation de la pression. Pour ($T = 0$, $P = 0$), les températures Debye sont respectivement de 364,37 ° K, 312,17 ° K, 296,09 ° K et 271,64 ° K, pour Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa et Mn_2LuIn .

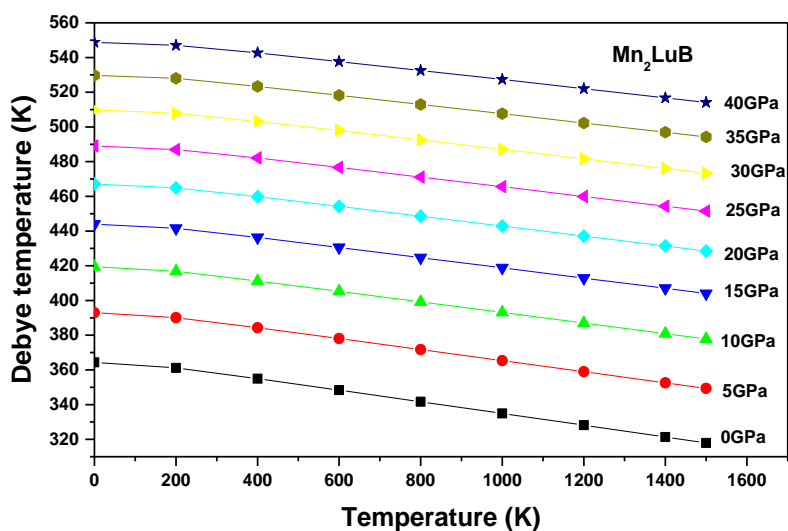


Figure IV.22 : variation de température de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes pour Mn_2LuB

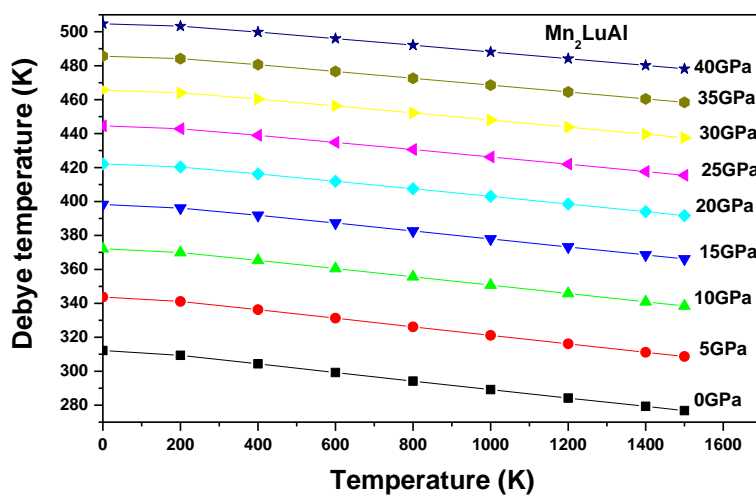


Figure IV.23 : variation de température de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes pour Mn_2LuAl

Résultats et Discussions

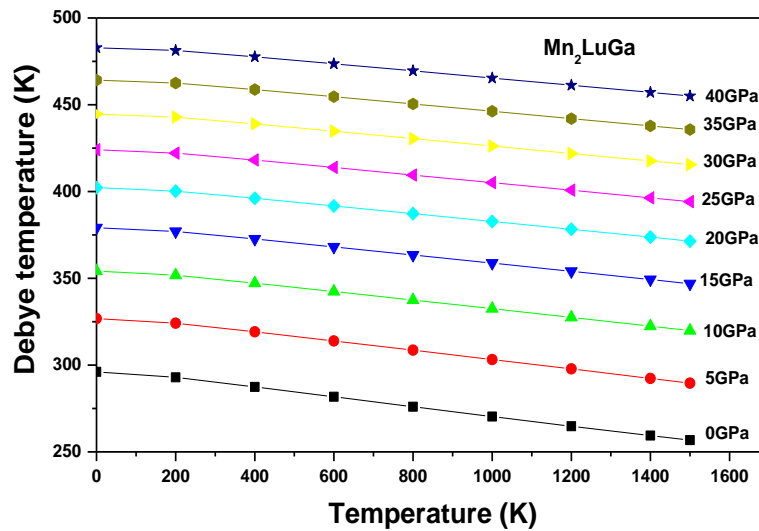


Figure IV.24 : variation de température de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes pour Mn₂LuGa

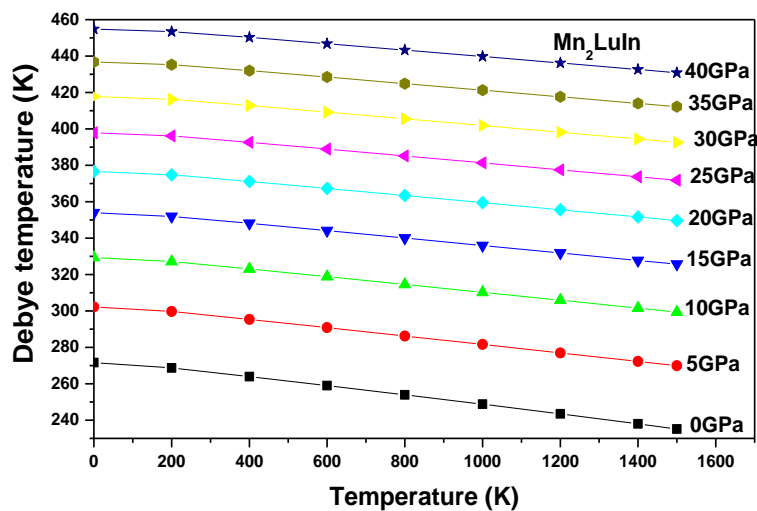


Figure IV.25 : variation de température de Debye θ_D en fonction de la température à des pressions différentes pour Mn₂LuIn

IV.3.4.6..Influence de la température sur l'énergie de gibbs :

La variation de l'énergie libre de Gibbs G en fonction de la température et de la pression est représentée sur les **Figure IV.26**, **Figure IV.27**, **Figure IV.28**, **Figure IV.29** , Comme on

Résultats et Discussions

peut le voir, pour des températures allant de 0 à 200 ° K, l'énergie est constante, alors qu'elle diminue pour des températures supérieures à 200 ° K . A une température donnée, on note que G augmente avec l'augmentation de la pression.

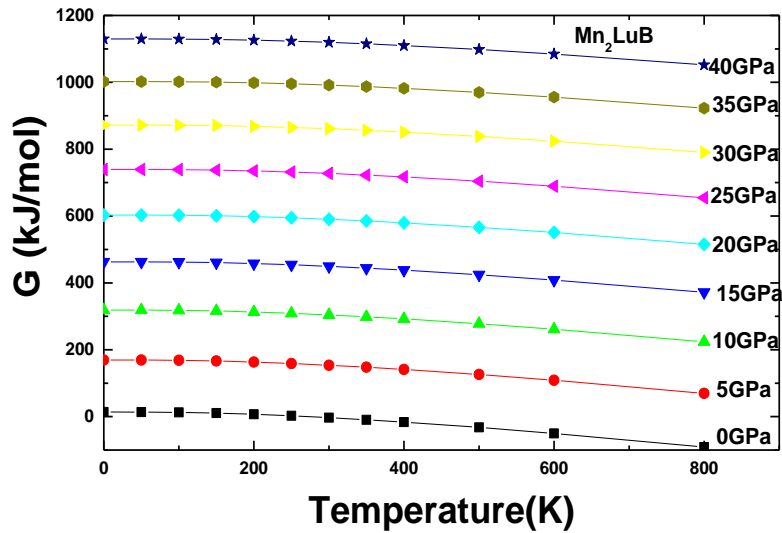


Figure IV.26 : variation de l'énergie de gibbs en fonction de la pression et de la température pour Mn_2LuB

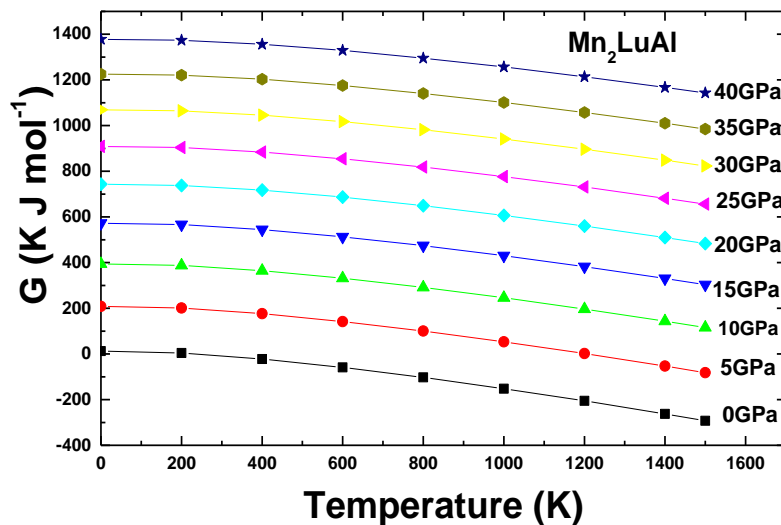


Figure IV.27 : variation de l'énergie de gibbs en fonction de la pression et de la température pour Mn_2LuAl

Résultats et Discussions

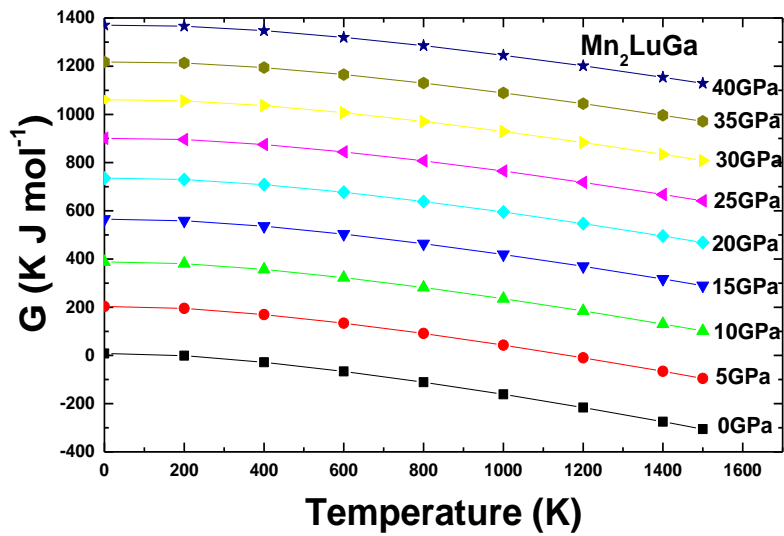


Figure IV.28 : variation de l'énergie de gibbs en fonction de la pression et de la température pour Mn_2LuGa

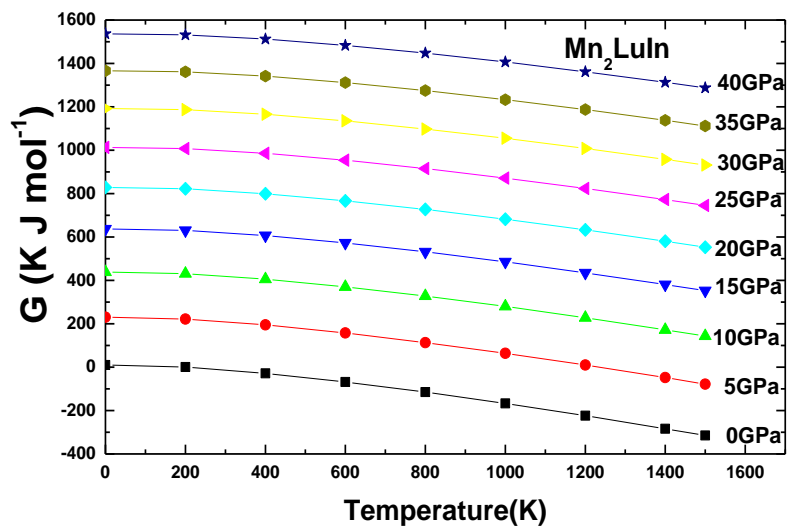


Figure IV.29 : variation de l'énergie de gibbs en fonction de la pression et de la température pour Mn_2LuIn

IV.3.5 Propriétés électroniques :

Nous avons calculé les structures de bandes et les densités totales et partielles électroniques de nos composés ; Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , et Mn_2LuIn à leurs états

Résultats et Discussions

structural fondamental pour les spins majoritaires et minoritaires le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, en utilisant l'approximation gradient généralisé (GGA_{SP}).

IV.3.5.1 Structures de bandes:

Les structures de bande des spins majoritaires et minoritaires, pour les composés Mn₂LuB, Mn₂LuAl, et Mn₂LuGa, Mn₂LuIn sont représentées sur les figures **Figure IV.30**, **Figure IV.31**, **Figure IV.32**, **Figure IV.33** et le niveau de Fermi (E_f) est indiqué par une ligne horizontale rouge. Pour comprendre les propriétés électroniques des alliages étudiés, les structures de bandes électroniques sont calculées le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, représentées sur ces figures (IV.30,31,32,33).

Dans les voies de spins majoritaires et minoritaires, Nous remarquons qu'il y a un chevauchement entre les bandes de conduction et les bandes de valence, ce qui signifie que ces composés ont un caractère métallique (avec l'approximation GGA_{SP}). donc il n'y a pas de gaps dans les deux directions de spin (spin up et spin down)

En outre on peut élucider le changement de l'écart d'énergie par la quantité de chevauchement orbital ainsi que par l'électronégativité des éléments semi-conducteurs (B,Al,Ga,In).

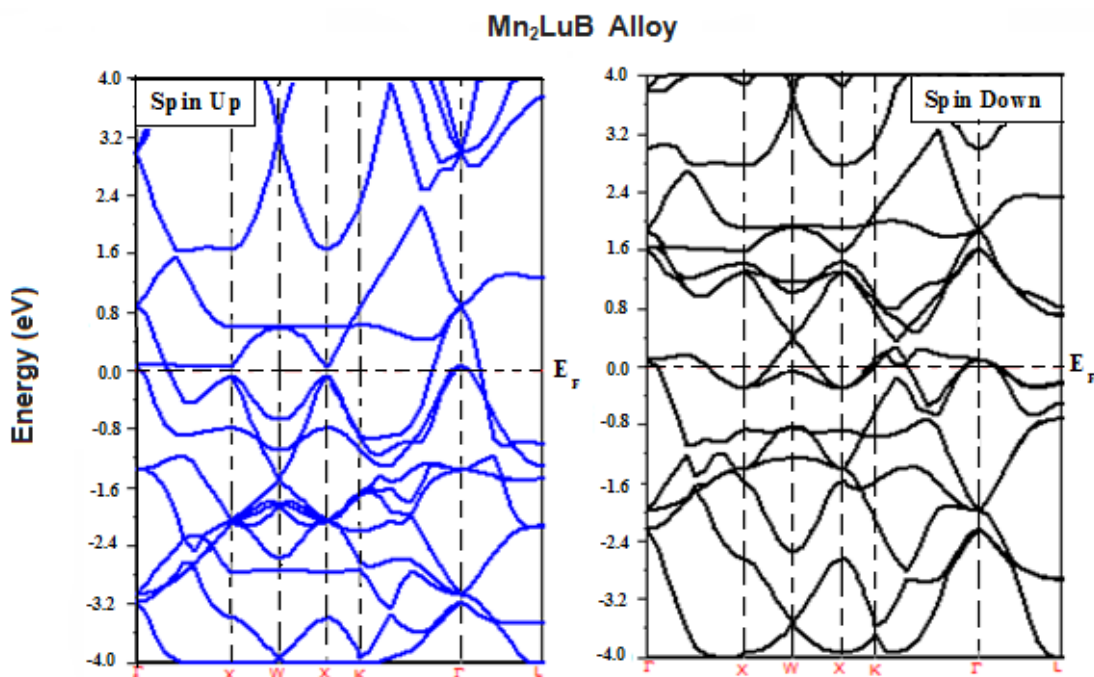


Figure IV.30: Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Mn₂LuB avec le paramètre de maille d'équilibre

Résultats et Discussions

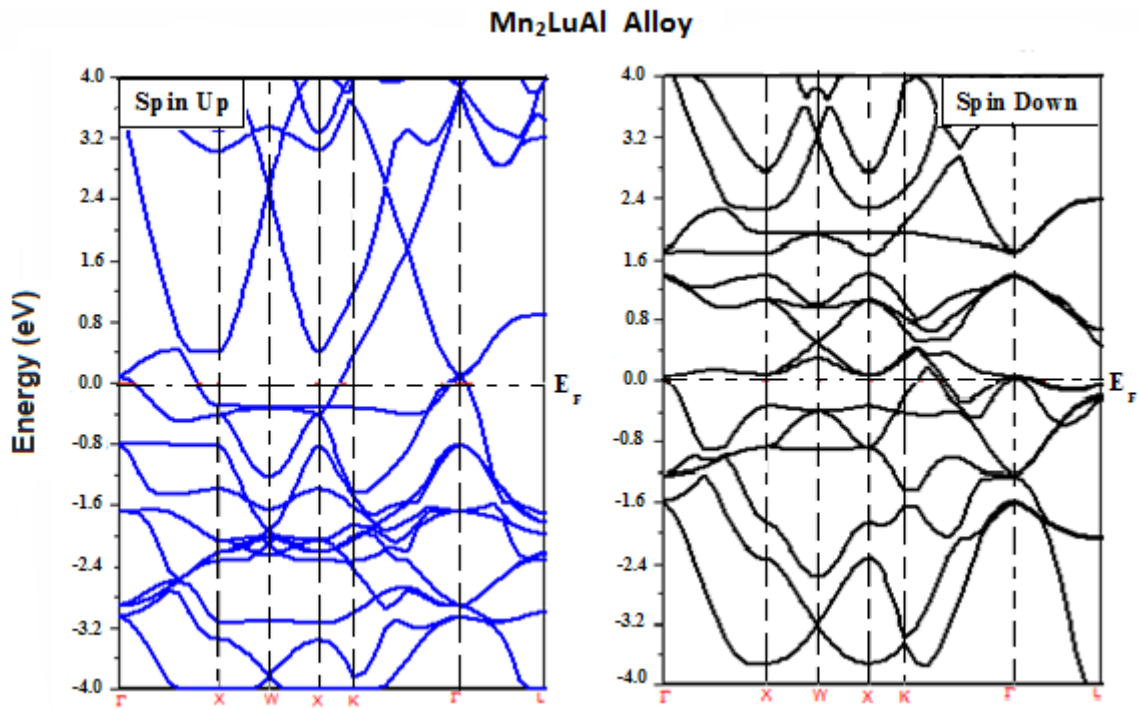


Figure IV.31: Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Mn₂LuAl avec le paramètre de maille d'équilibre

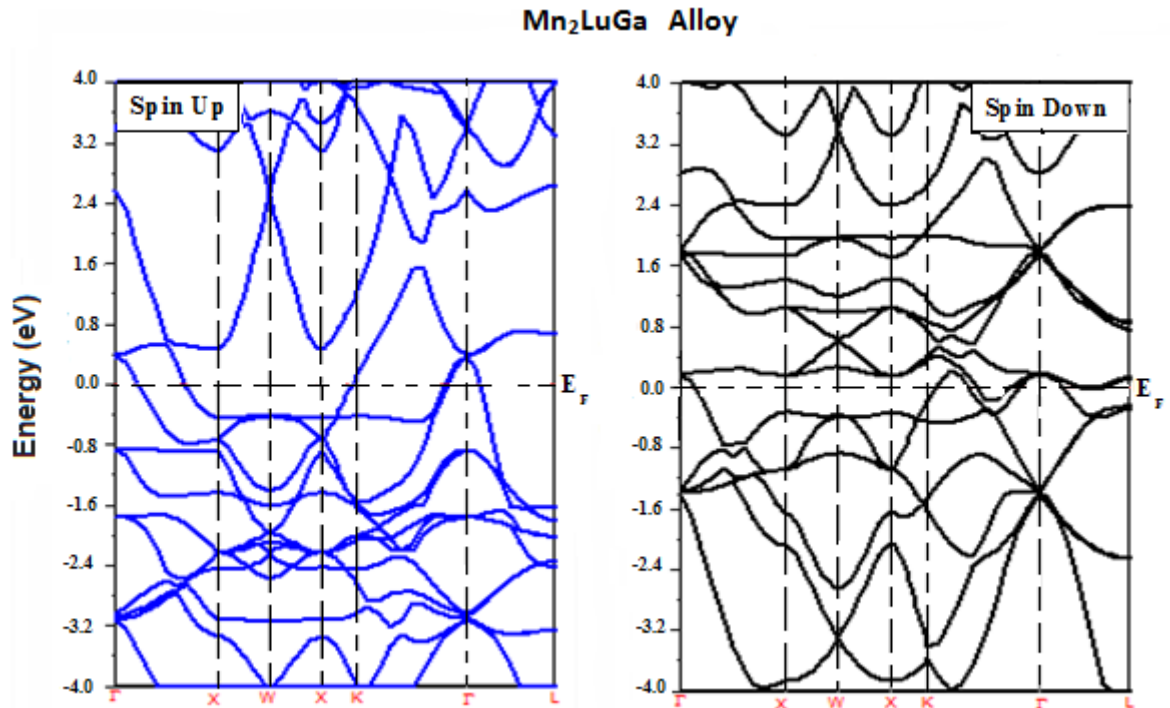


Figure IV.32: Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Mn₂LuGa avec le paramètre de maille d'équilibre

Résultats et Discussions

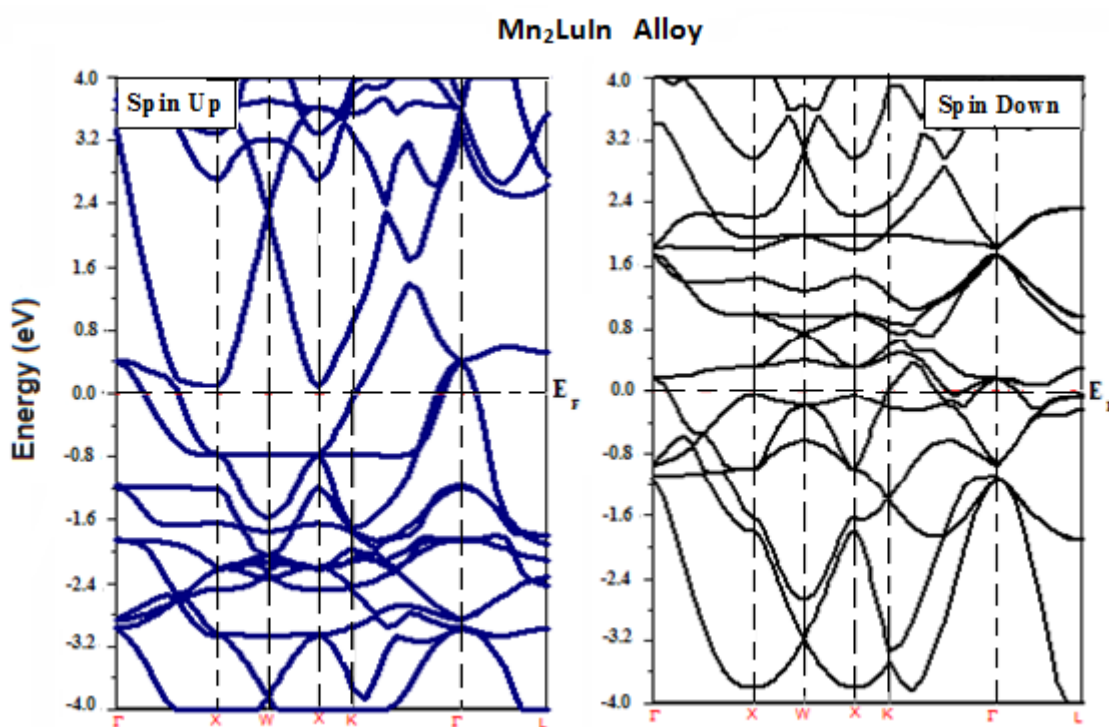


Figure IV.33: Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Mn₂LuIn avec le paramètre de maille d'équilibre

IV.3.5.2 Densités d'états (DOS):

Pour mieux analyser les propriétés électroniques des composés étudiés, nous avons calculé la densité d'états totale et partielle de chacun d'eux.

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné, à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative [27].

Les densités d'états totales et partielles des composés Mn₂LuZ (Z=B,Al,Ga,In) sont représentées sur la **Figure IV.34**, **Figure IV.35**, on peut remarquer qu'à partir du DOS

Résultats et Discussions

partiel une antisymétrie au niveau de fermi (E_F) qui confirme que nos composés ternaires sont à l'état ferromagnétique.

En effet, le profil des densités d'états partielles et des densités d'états totales de ces composés est similaire.

La basse énergie entre -8 et -5 eV est régie par les états s de Z (B, Al, Ga et In). La deuxième région (-8 et -5eV) du spin minoritaire est principalement dominée par l'état f de l'élément Lu. Autour du niveau de Fermi (E_F), à la fois dans les états spin-up et spin-down, nous avons établi une structure multi-pics grâce à la contribution des états 3d de l'atome Mn. La région restante est entièrement formée par les états d de l'élément Lu

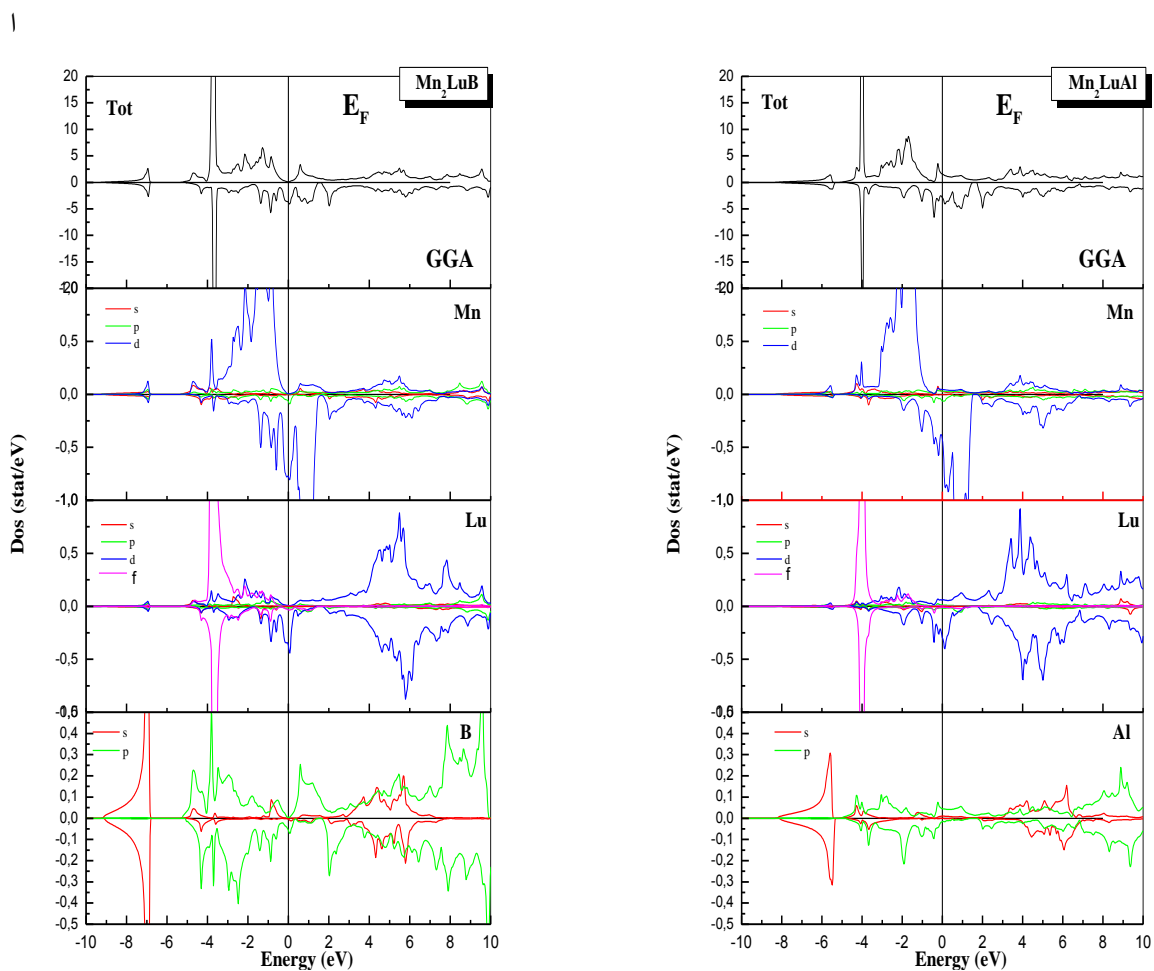


Figure IV.34: Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires des alliages Full-Heusler Mn_2LuB , Mn_2LuAl avec le paramètre de maille d'équilibre

Résultats et Discussions

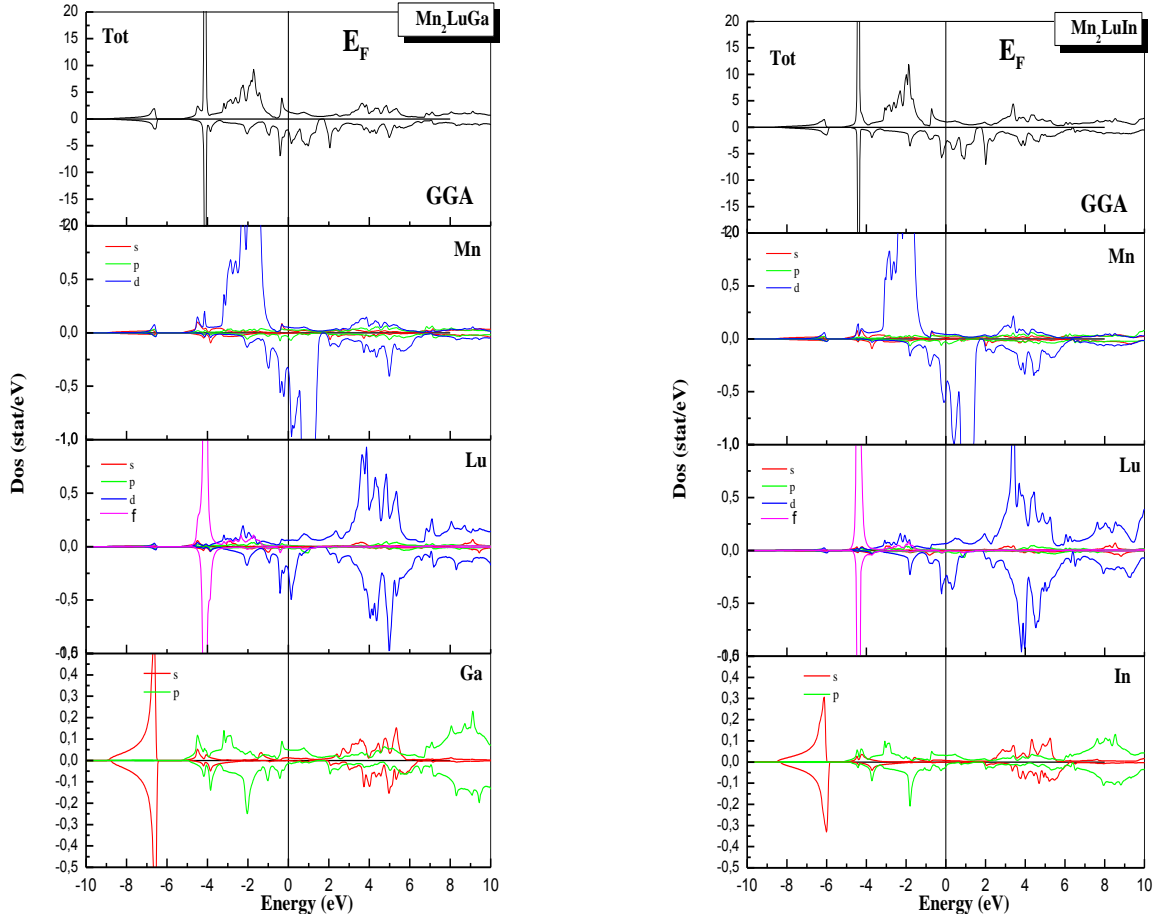


Figure IV.35: Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires des alliages Full-Heusler Mn_2LuGa , Mn_2LuIn avec le paramètre de maille d'équilibre

IV.3.6 Propriétés magnétiques :

nous évaluons les propriétés magnétiques des composés Heusler complets en calculant à la fois les moments magnétiques totaux et partiels, en utilisant la méthode FP-LMTO en utilisant l'approximation du gradient généralisée avec spin polarisé. Les résultats sont listés dans le Tableau IV.5

Tableau IV.5 : Moments magnétiques totaux et partiels en μB des alliages Mn_2LuZ ($Z=B,Al,Ga,In$)

Compounds(X_2YZ)	M_X	M_Y	M_Z	M_{int}	M_{tot}
Mn_2LuB	2.0686	-0.1401E-01	-0.1684	0.3418E-01	3.9830
Mn_2LuAl	2.8790	-0.8899E-01	-0.1845	-0.2314E-01	5.5039
Mn_2LuGa	3.0107	-0.6046E-01	-0.1478	-0.6958E-01	5.7799
Mn_2LuIn	3.3415	-0.1384E-01	-0.1202	-0.4608E-02	6.4121

Résultats et Discussions

D'après les valeurs du moment magnétique total, on note que ces derniers ne sont pas des nombres entiers comme c'est typiquement pour les ferromagnétiques semi-métalliques. Ainsi, tous les composés étudiés ne présentent pas une demi-métallicité. De plus, les plus contributeurs au magnétisme sont les atomes de Mn qui est un métal de transition, mais il est clairement visible que les atomes Lu et Z (B, Al, Ga et In) ont de très petits moments magnétiques locaux pour tous les composés. Il est bien connu que la source des moments magnétiques dans les éléments Mn sont les états 3d. Comme mentionné précédemment, il n'y a pas de données expérimentales ou d'études théoriques disponibles pour ces alliages Heusler.

Résultats et Discussions

références

- [1] www.physics.ucdavis.edu/~mindlab/.
- [2] For a review, “see *Théorie of the Inhomogeneous Electron Gas*” (eds. Lunqvist, S. and March, S.H.). Plenum, New York, (1983).
- [3] Perdew JP, Wang Y. *Phys Rev B* (1992).46:12947.
- [4] F. D. Murnaghan, “the Compressibility of Media under Extreme Pressures”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 30 pp. 244-247, (1944).
- [5] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Physique des solides* (EDP Science, 2002).
- [6] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7th edition (Dunod, Paris 1998). J
- [7] C. Kittel, *Introduction to solid state Physics*, 6th Ed. (Wiley, New York, 1986).
- [8] E. Schreiber, O.I. Anderson, N. Soga. *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [9] M.J. Mehl, *Phys. Rev B: Condensed Matter* 47, (1993), 2493-2500
- [10] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23. [25] H. Fu, D.L
- [11] S.F. Pugh, *Philos. Mag* 45(1954)833-841
- [12] C.H. Jenkins, S.K. Khanna, *Mech. Matter.* (2005) 62-72. ISBN 0-12-383852-5
- [13] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, 1956.
- [14] J. Wang. S. Yip. *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4182.
- [15] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, “Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations”, *J. Phys: Condens. Matter* 20(2008)415218-415222.
- [16] The QHA code has been written developed by E.I. Isaev,
- [17] T. Tshchiya, J. Tshchiya, K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch, *Earth Planet Sci. Lett.* 224, 241 (2004)
- [18] M.A. Blanco, E. Francisco. V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [19] M.A. Blanco, Martin Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 368 (1996) 245
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, *Europhys. Lett.* 32 (1995) 729.

Résultats et Discussions

[21] M.A. Blanco, E.Francisco. V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.

[22] E. Francisco M.A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107

[23] M.A. Blanco, E.Francisco. V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.

[24] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Annales de Chimie et de Physique* 10 (1819) 395-412.

[25] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A*65 (1952) 349.

[26] G. R. Stewart, *Review of Modern Physics* 1984, 56, 755

[27] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 1976, 13, 5188

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés full Heusler de type Mn_2LuZ ($Z = B, Al, Ga, In$) Nous avons utilisé la méthode FP-LMTO ,dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT).Pour notre calcul , on a employé les deux approches l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation du gradient généralisé avec spin polarisé (GGA+S)

En premier lieu, nous avons déterminé la stabilité de nos composés Mn_2LuB , Mn_2LuAl , Mn_2LuGa , Mn_2LuIn et on a conclu que la phase ferromagnétique du prototype Cu_2MnAl était la plus stable

Pour confirmer nos résultats, nous avons calculé les énergies de formation de chaque composé. Nos calculs permettent de confirmer la possibilité de synthèse ces matériaux expérimentalement.

Pour les propriétés élastiques l'étude a été faite en calculant les constantes élastiques C_{11} le module de cisaillement G , le module d'Young E , le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie A . les constantes élastiques obtenues vérifient les conditions de stabilité mécanique, les valeurs calculées de A , sont supérieures à 1 indiquant que les composés présentent un comportement isotrope sauf le composé Mn_2LuB

Pour analyser la rigidité de nos matériaux, nous avons calculé le module de Young. Nous concluons à partir de nos calculs que Mn_2LuB est le matériau le plus rigide parmi nos composés. La valeur critique du rapport B / G séparant le comportement ductile et fragile, nos résultats indiquent que nos composés sont classés comme matériaux ductiles

L'étude des propriétés thermodynamiques de ces matériaux a été faite, en s'intéressant à l'influence de la température sur des grandeurs thermodynamiques, tel que le module de compressibilité , la capacité calorifique C_V et C_P , le module de la dilatation thermique α , la température de Debye θ_D , et enfin l'énergie de Gibbs (G), à partir des calculs obtenus on constate que La capacité thermique obtenue pour les quatre composés au-delà de la température ambiante, obéit bien à la loi de Dulong-Petit, elle augmente pour les températures inférieures à 400K, puis elle se stabilise. le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température pour les quatre composés.

On remarque aussi que la température de Debye θ_D est à peu près constante pour une valeur de température $< 200K^\circ$ puis décroît linéairement lorsque la température augmente.

En fin pour l'énergie de Gibbs (G) et pour des températures allant de 0 à 200 ° K, l'énergie est constante, alors qu'elle diminue pour des températures supérieures à 200 ° K .

Conclusion Générale

Pour déterminer Les propriétés électroniques, nous avons calculé les structures de bande, les densités d'états partielles et totales. L'application de l'approximation (GGA)avec spin polarisé montre que nos quatres composés sont des métaux ferromagnétiques. les structures de bandes dans les deux voies de spins (up et down), à l'état d'équilibre, indiquent le caractère métallique, représenté par le chevauchement des bandes au niveau de Fermi.

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques on a étudié les densités d'états, le profil des densités d'états partiels et densités d'états totales de ces composés est similaire. La basse énergie entre -8 et -5 eV est régie par les états s de Z (B, Al, Ga et In). La deuxième région (-8 et -5eV) du spin minoritaire est principalement dominée par l'état f de l'élément Lu. Autour du niveau de Fermi (EF), à la fois dans les états spin-up et spin-down, nous avons établi une structure multi-pics grâce à la contribution des états 3d de l'atome Mn. La région restante est entièrement formée par les états d de l'élément Lu

En conclusion on considère que les résultats obtenus pour nos composés sont prédictifs (pas de résultats expérimentaux) et qu'ils peuvent contribuer dans des futures recherches.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques, et thermodynamiques des matériaux Heusler. Pour ce faire, on a visé les composés ternaires à base de Magnésium (Mn) dont les propriétés sont très intéressantes Mn_2LuZ ($Z=B,Al,Ga,In$). En effet, on a utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA). On note que ces composés ont l'élément terre rare lourd Lu. Les paramètres de maille des composés étudiés à l'état fondamental sont les premières prédictions. L'analyse des résultats des bandes d'énergie et des densités d'états des composés ternaires Mn_2LuZ ($Z=B,Al,Ga,In$) montre que ces matériaux sont des métaux ferromagnétiques et que l'élément Mn est principalement l'origine du magnétisme de ces matériaux.

Abstract

The objective of this work is to study the structural, electronic, elastic, magnetic, and thermodynamic properties of Heusler materials. To do this, we aimed at ternary compounds based on Magnesium (Mn) whose properties are very interesting Mn_2LuZ ($Z = B, Al, Ga, In$). Indeed, we used the density functional theory (DFT) with the approximation of the generalized gradient (GGA). We note that these compounds have the heavy rare earth element (Lu), The lattice parameters of the compounds studied at the ground state are the first predictions. The analysis of the results of the energy bands and the densities of states of the ternary compounds Mn_2LuZ ($Z = B, Al, Ga, In$) shows that these materials are ferromagnetic metals and that the element Mn is mainly the origin magnetism of these materials.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص البنيوية المغناطيسية الكهرونية والديناميكية الحرارية لمركبات هسلر للقيام بذلك استهدفنا المركبات الثلاثية القائمة على Mn_2LuZ ($Z=B,Al,Ga,In$) على عنصر المغنيزيوم الذي يمتلك خواص جد مهمة مع العلم ان هذه المركبات GGA تحتوي على عنصر الارضي نادر في هذا الاطار استخدمنا نظرية الدالية للكثافة باستعمال التقريب التدرجي حيث ان نتائجنا المتحصل عليها لثابت خلية يعتبر كتوقع اولي لانه لا يوجد نتائج نظرية و تجريبية لهذه المركبات تحليلنا للنتائج المتحصل عليها فيما يخص الحزم الطاقوية للمواد المركبة و كذا كثافة الحالة بينت لنا بان هذه المواد عبارة عن معادن مغناطيسية و ان عنصر المغنيزيوم هو المسؤول عن هذه المغناطيسية.