

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBES

THESE
De DOCTORAT

Présenté par : LABAIR MOHAMED

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

Option : Physique des Matériaux

Intitulé

**Etude des propriétés structurales, mécanique et électroniques
des alliages inverse heusler**

Devant le jury composé de :

Président	M^r. BENKHETTOU Nour Eddine	Pr. Université de Sidi Bel Abbés
Directeur de thèse	M^r. RACHED Djamel	Pr. Université de Sidi Bel Abbés
Examineur	M^r. BENALIA Salah Eddine	Pr. C. Universitaire de Tissemsilt
	M^r. DJOUDI lakhdar	MCA. C. Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2016/2017

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présenté par : LABAIR MOHAMED

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

Option : Physique des Matériaux

Intitulé

**Etude des propriétés structurales, mécanique et électroniques
des alliages inverse heusler**

Thèse Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président	M ^r . BENKHETTOU Nour Eddine	Pr.	Université de Sidi Bel Abbés
Directeur de thèse	M ^r . RACHED Djamel	Pr.	Université de Sidi Bel Abbés
Examineur	M ^r . BENALIA Salah Eddine	Pr.	C. Universitaire de Tissemsilt
	M ^r . DJOUDI lakhdar	MCA.	C. Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2016/2017



Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux Magnétique (LMM), de la Faculté des Sciences de l'Université Djilali liabes sous la direction de Monsieur le professeur **Rached Djamel**.

Je tiens à remercier Monsieur **Rached Djamel**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences de Sidi Bel Abbés, mon directeur de thèse qui fut pour moi un directeur attentif, généreux et disponible malgré ses nombreuses charges. Il avait des solutions à tous les problèmes rencontrés, une vision claire sur ma recherche et n'hésitait pas à présenter ses conseils et ses orientations qui témoignent de sa compétence et de sa rigueur scientifiques. Il est pour moi un privilège d'être son étudiant.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Professeur **Benkhetou Nour Eddine**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences de Sidi Bel Abbés, pour avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur et de président du jury.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au professeur **Benalia Salah Eddine**, Professeur d'enseignement supérieur au centre Universitaire de Tissemsilt, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Maitre de conférences **Djouidi Lakhdar**, Professeur d'enseignement supérieur au centre Universitaire de Tissemsilt, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur.

Un grand merci à l'équipe du labo LMM et spécialement pour Monsieur Righi et Monsieur Habib.

Labair mohamed

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de ma mère.

A mon père et mes frères

A mes sœurs et mes filles

A tout les membres de laboratoire LMM

A mes amis

Et à tous qui donne une contribution de réalisation de cette mémoire.

Table des matières

Introduction Générale.....	01
Chapitre I	Généralités sur les alliages Heusler
I.1 Historique et découverte des alliages Heusler	08
I.2 Introduction.....	09
I.3 Les demi-métaux.....	12
I.3.1 Introduction	12
I.3.2 Spintronique.....	12
I.3.3 Les matériaux durs.....	15
I.3.4 Demi-métallicité des alliages Heusler.....	15
I.4 Classement des différents types des alliages Heusler.....	19
I.4.1 Alliages semi-Heusler.....	20
I.4.2 Alliage Heusler.....	22
I.4.3 Alliage inverse Heusler.....	23
I.5 Les semi-conducteurs.....	26
I.5.1 alliages semi-Heusler.....	27
I.5.2 alliages Heusler.....	29
I.5.3 alliages inverse Heusler.....	31
I.6 Effets du désordre atomique sur certaines propriétés des alliages Heusler.....	34
I.6.1. alliages semi-Heusler.....	34
I.6.2 alliages Heusler	36
I.7 La règle Slater-Pauling pour les composés inverse Heusler.....	37
I.8 Application des alliages Heusler pour les dispositifs magnétorésistances.....	42
Références	45

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1 Introduction.....	56
II-2 La méthode FP-LMTO.....	56
II-2-1-Introduction	56
II.2.2 L'équation de Schrödinger.....	56
II.2.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	57
II .2.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock	58
II .2.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	58
II.2.6 Les Approximations de l'énergie d'échange et de corrélation	59
II.2.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)	59
II.2.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	60
II.2.7 Equations de Kohn et Sham.....	61
II.2.8 La méthode "Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital" FP-LMTO.....	61
II.2.8.1 L'approximation Muffin-Tin (MT)	61
II.2.8.2 Fonctions de base.....	63
II.2.8.2.1 Sphères Muffin-tin.....	63
II.2.9 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions».....	65
II.2.9.1 Propriétés de base	65
II.2.9.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	65
II.2.9.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel.....	66
II.2.10 Augmentation dans la méthode	66
II.2.11 La contribution d'échange et de corrélation	66
II.2.12 Les fonctions d'ondes.....	67
II.2.13 Calcul de la densité de charge.....	67
II.2.14 Harmoniques sphériques	68
II.2.15 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	69
II.3. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	70

II.3.1. Les fonctions de base.....	71
II-3.2 Représentation de la densité de charge et le potentiel	72
II-3-2.1 Construction des étoiles	72
II.3.2. 2La solution de l'équation de Poisson.....	74
II.3.3. Le potentiel d'échange et de corrélation.....	77
II.3.4 Les fonctions de base de la méthode LAPW.....	79
II.3.4.1. Construction des fonctions radiales	80
II.3.4.2. Les fonctions radiales relativistes	81
II.3.4.3 Les coefficients a_{lm} et b_{lm}	83
II.3.4.4 Synthèse de l'hamiltonien et de matrices de chevauchement.....	84
II.3.5 Augmentation LAPW et LMTO.....	85
Références.....	89
Chapitre III	Résultats et Discussions
III.1 Introduction	92
III.2 La méthode de calcul et ses paramètres	93
III.2 Propriétés structurale et phase de transition	95
III.4 Energie totale et paramètre de maille.....	96
III.5 Les constantes d'élasticité et la température de debye	98
III.6 Propriétés électroniques du Y_2RuPb et La_2RuPb	103
III.6.1 Structure de bande.....	103
III.6.2. Densités d'états électroniques (DOS).....	107
III.6.4 Les points de haute symétrie	108
III.6.3 Les lignes de haute symétrie.....	109
III.5. Propriétés optique	114
III.5.1 Introduction.....	114
III.5. 2 Propriétés optique.....	115
Références.....	120
Conclusion générale.....	123

Liste des figures

Figure I.1 : La phase Heusler L21. a) Maille primitive, b) Maille conventionnelle	09
Figure I.2 : a) Alliages semi-Heusler de type XYZ , (b) Les alliages Heusler de X ₂ YZ, nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.	10
Fig. I.3 : spin de l'électron	12
Fig. I.4 : la représentation de spin électronique	13
Figure I.5 : le développement de la spintronique	13
Figure I.6: Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi métallique.....	15
Figure I.7: La position de la largeur de la bande interdite minoritaire calculée par simulations ab-initio	16
Figure I.8: (a) Densité d'états de spins de Co ₂ FeAl pour les phases L2 ₁ et B2; Densité d'état locale de (b) Co et de (c) Fe et à droite DOS totale de Co ₂ CrAl(d), Densité d'état locale de Co (e) et Cr(f)	17
Figure I.9 : Tableau périodique des éléments. combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler.....	19
Figure I.10 : Les structures cristallines de (a) la structure AgAsMg (C1) b) demi- Heusler, (b) CaF ₂ de la structure (NaCl). (c) la structure Rock salt, (d) la structure zinc blende.....	20
Figure I.11: structures cristallines des alliages (a) alliages Heusler; structure L21. (b) Structures atomiques désordonnées sont également représentées, (b) B2 et (c) A2.	22
Figure I.12: Comparaison de la structures cristallines Hg ₂ CuTi et de zinc - blende. Le Hg ₂ CuTi (X ₂ YZ) et de la blende (YZ) sont présentés dans les structures (a) et (b), respectivement	23
Figure I.13: (a) Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn ₂ dépendant de la position de l'élément Y, (c) vue de dessus, (b-d) montrent différentes vues d'une cellule cubique inverse Heusler et la cellule tétragonale inverse Heusler.....	24
Figure I.14: (a) Structure inverse Heusler CuHg ₂ Ti, (b) structure quaternaire LiMgPdSn.....	25
Figure I.15 : (a) Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés. (b) la bande interdite de composés Heusler peut facilement être réglé dans le spectre optique en changeant la composition chimique.....	27
Figure I.16 : Illustration schématique de l'hybridation de Fe ₂ VAl. (a) Représentation de	

l'hybridation des atomes Fe et Al. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de V et le second atome Fe.....29

Figure I.17: Comparaison des structures de bande de CdTe et HgTe avec les composés inverse Heusler Y_2RuPb et Sc_2OsPb31

Figure I.18: (a) la différence de bande d'énergie entre Γ_6 et Γ_8 ($\Delta E = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$). (b) l'énergie de formation des composés Heusler de type Hg_2CuTi calculés en fonction de la constante de réseau. Ici les binaires HgTe et CdTe sont montrées pour la comparaison.....32

Figure I.19 : le désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type Cu_2MnAl , (c) désordre de type tungstène W. (d) désordre de type CsCl..... 34

Figure I.20 : Phases cristallographiques incluant du désordre chimique tirées de Graf et al. 35

Figure I.21: La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence.....37

Figure I.22: Nombre des moments magnétiques de spin par cellule unitaire (en μ_B) en fonction du nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire de plusieurs composés à l'étude.....39

Figure I.23:Densité d'états typique d'un métal ferromagnétique. Bandes rouges (noires) : Orbitales 3d (s).....40

Figure I.24 :Illustration de l'effet de l'aimantation des couches magnétiques sur les porteurs de charge responsables du phénomène de magnétorésistance géante.....41

Figure I.25 : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. (a)Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. (b)Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.....41

Figure I.26 :application de la GMR dans l'informatique quantique.....42

Figure I.27 : application de la GMR dans l'informatique quantique.....43

Figure II.1 : (a) Potentiel de muffin-tin tracé le long d'une rangée d'ion. (b)Le potentiel de muffin tin est constant (nul) dans les régions interstitielles et représente un ion isolé dans chaque région de cœur [16].....62

Figure II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).....	71
Figure II.3 : La solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge	75
FigureII.4 : La construction du potentiel d'échange et de corrélation.....	78
Figure II.5: A^T et R sont utilisés pour la transformation de l'harmonique du réseau vers l'espace.....	79
Figure II.6 : Les coordonnées du système à l'intérieur des atomes équivalents.....	84
Figure II.7 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.....	87
Figure III.1 : potentiel muffintin (MT).....	93
Figure III.2: Les structures de type Cu_2MnAl et de type Hg_2CuTi pour les alliages full Heusler	94
Figure III.3: (a) : L'énergie totale calculée en fonction du volume et de l'enthalpie du Composé Y_2RuPb dans la structures de type Hg_2CuTi et de type $Cu_2 MnAl$ et, (b) : L'énergie totale calculée en fonction du volume du Composé La_2RuPb dans la structures de type Hg_2CuTi et de type $Cu_2 MnAl$	96
Figure III.4 : Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.....	104
FigureIII.5 : Structure de bande du semi-conducteur direct dans l'approximation parabolique au centre de la zone de Brillouin.....	104
Figure III.6 : la structure de bande le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin dans la constante d'équilibre de réseau pour les composés Y_2RuPb (a) et La_2RuPb (b) dans la structure de type Hg_2CuTi	106
Figure III.7 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique a face centré (cfc). Les points de haute symétrie sont indiqués.....	107
Figure III.8 : Figue. III.8. La densité totale et partielle des états (TDOS , PDOS) pour le composé Y_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi	109
Figure III.9: Figue. III.9. La densité totale et partielle des états (TDOS , PDOS) pour le composé La_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi	110
Figure III.10: La distribution de la densité de charge dans le plan (110) pour le composé Y_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi	113
Figure III.11: calcul de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé Y_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi	116

Figure III.12: calcul de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé La ₂ RuPb dans la structure de type Hg ₂ CuTi.....	116
Figure III.13: L'indice de réfraction (n) en fonction de l'énergie pour les composés Y ₂ RuPb dans la structure de type Hg ₂ CuTi	118
Figure III.14: L'indice de réfraction (n) en fonction de l'énergie pour le composés La ₂ RuPb dans la structure de type Hg ₂ CuTi	118

Liste des tableaux

Tableau I.1: Température de Curie des alliages Heusler à base de cobalt.....	10
Tableau I.2 :Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de curie.....	18
Tableau I.3 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler ,une distribution aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles conduit à un désordre de type tungstène W (A2).	34
Tableau I.4: Les phases et les paramètres de maille de quelques alliages Heusler à base de Cobalt.....	36
Tableau III.1 : le paramètre de maille d'équilibre a_0 calculé (en Å) , volume de la maille primitive V_0 (Å^3) , B_0 le module de compressibilité (en GPa), sa dérivée par rapport au pression B_0 et l'énergie d' équilibre E_0 (en Ryd) pour le composé Y_2RuPb dans les structures de type Cu_2MnAl - et Hg_2CuTi et le composé La_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi	97
Tableau III.2: Les constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), le module de cisaillement G (GPa) , le module de young E (GPa) et le coefficient de poisson (ν) et le facteur de cisaillement anisotrope (A) pour les composés calculés Y_2RuPb dans les structures de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi et le composé La_2RuPb dans la structures de type Hg_2CuTi	100
Tableau III.3: Le calcul des vitesses longitudinal, transversal, et la vitesse moyenne du son (v_l , v_t ,et v_m ,en ms^{-1}) et la température de Debye (θ_D , en K°) pour le composé Y_2RuPb dans le type des structures Hg_2CuTi et Cu_2MnAl	102

Introduction

Générale

Introduction Générale:

La physique du solide a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, notamment de leurs Propriétés électroniques et optiques. La science des matériaux a permis de modéliser des milliers de matériaux avec des caractéristiques spécifiques qui répondent aux besoins d'une industrie en pleine expansion.

Les matériaux magnétiques sont actuellement au cœur du développement scientifique et de la technologie moderne. Leur utilisation est étendue à travers les champs d'applications les plus innovateurs à savoir, l'énergie électrique, l'informatique et la télécommunication.

Cela revient aux propriétés magnétiques très variées que possèdent ces matériaux, propriétés qui se manifestent à différentes échelles telle que l'échelle atomique, microscopique et macroscopique, ce qui les rend un vaste domaine de recherche que se soit pour les physiciens ou pour les technologues. Le développement des matériaux en général, a toutefois considérablement progressé durant le dernier siècle depuis que les scientifiques ont découvert la relation entre la structure élémentaire de la matière et ses propriétés.

Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps, les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. De nombreuses recherches ont été menées ces dernières années sur les matériaux ferromagnétiques à forte polarisation en spin, particulièrement les demi-métaux, qui présente une polarisation en spin totale. Ainsi, de nombreuses études ont porté sur des matériaux devenus très prisés comme les pérovskites à base de manganèse de type $(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3)$, les oxydes métalliques $(Fe_3O_4$ ou $CrO_2)$ et les alliages Heusler.

Les besoins croissants de stockage de l'information et la nécessité d'un accès rapide aux données sont à l'origine d'une course à la miniaturisation qui a stimulé la recherche de nouveaux dispositifs et composants pour l'électronique de spin (spintronique)[1.2] . Les plus originaux de ces composants contiennent et utilisent des objets de dimension nanométrique tels que les couches ultra minces, les fils quantiques ou les nano particules.

Le comportement des électrons dans ces objets de taille nanométrique est gouverné par les lois de la physique quantique, qui expliquent en particulier le phénomène de transport des électrons par effet tunnel à travers une barrière isolante séparant deux électrodes magnétiques.

L'évolution des vannes de spin en jonctions tunnel magnétiques (MTJs), en remplaçant la barrière métallique par une barrière isolante, a donné naissance à l'effet de magnétorésistance tunnel (TMR)[3] déjà découvert par M. Jullière en 1975.

La compréhension progressive et toujours plus complète des mécanismes mis en jeu dans les MTJs a permis de déterminer les paramètres influant sur la qualité des dispositifs qui sont devenus la base des nouveaux composants en spintronique, notamment les futurs disques durs à mémoires magnétiques à accès aléatoires MRAM (Magnetic Random Access Memory). Dans ce type de dispositifs, la probabilité qu'un électron traverse la barrière isolante dépend de son spin et de l'orientation de l'aimantation des couches magnétiques.

De même que pour les vannes de spin, en configuration parallèle, la résistance électrique est plus faible qu'en configuration antiparallèle. Ce phénomène est dû aux électrons qui ne peuvent franchir la barrière par effet tunnel qu'en fonction de leurs spins et de la symétrie de leurs fonctions d'onde.

L'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de NiMnSb, plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Co, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciales, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie.

Les matériaux isolants topologiques (TI) sont extrêmement étudiés en raison de leurs caractéristiques prometteuses pour spintronique et les applications de l'informatique quantique à cet égard, bien que les composés contenant le bismuth, le tellure le sélénium d'antimoine sont généralement considérés comme des isolants topologiques, ces matériaux qui ont la structure de type Hg_2CuTi ont également montré leur potentiel d'isolants topologiques (TI).

Dans cette thèse, nous présentons l'étude par le premier principe des propriétés structurales, mécanique, électronique et optique de la structure du composé à base de yttrium (Y), ruthénium (Ru) et à base de plomb(Pb), et du composé à base lanthanide (La), ruthénium (Ru) et à base de plomb(Pb).

pour les deux matériaux nous avons utilisés la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) telle qu'implémentée dans le code informatique Lmrtart [4], [5] est l'une des plus utilisées actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les calculs sont exécutés au niveau du paramétrés Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE) par l'approximation du gradient généralisée gradient approximation (GGA) , pour les deux composés et nous avons utilisés la méthode FP-LAPW pour la comparaison dans la partie théorique .

Le travail que nous présentons est organisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons quelque résultat théorique et expérimentaux sur les alliages heusler, suivi par le chapitre deux, qui traite d'une manière plus ou moins détaillée les techniques de calcul de la structure électronique et en particulier la méthode linéaire des orbitales muffintin (FP-LMTO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode (FP-LAPW) qui sont des méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et ont donné des résultats fiables. Dans le chapitre trois, nous présentons et discutons nos résultats, à savoir, les propriétés structurale, mécanique, électronique et optique.

En fin du chapitre trois nous avons récapitule nos résultat dans une conclusion générale.

Références :

- [1] A. FERT, (image de la physique)74,2000.
- [2] Albert Fert, Vincent Cros, J-M George, Julie Grollier, Henri Jaffres, A Hamzic, Annie Vaures, Giancarlo Faini, J Ben Youssef, H Le Gall
- [3] D. H. Mosca, A. Barthélémy, F. Petroff, A. Fert, P. A. Schroeder, W. P. Pratt, Oscillatory interlayer coupling in Co/Cu magnetic multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.* 94, L1 (1991).
- [4] S. Savrasov, D. Savrasov, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12181.
- [5] S.Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 6470.

Chapitre I

Généralités sur les

alliages heusler

Chapitre I**Généralités sur les alliages Heusler**

I.1 Historique et découverte des alliages Heusler	08
I.2- Introduction.....	09
I.3 Les demi-métaux.....	12
I.3.1 Introduction	12
I.3.2 Spintronique.....	12
I.3.3 Les matériaux durs.....	15
I.3.4 Demi-métallicité des alliages Heusler.....	15
I.4 classement des différents types des alliages Heusler.....	19
I.4.1 Alliages semi-Heusler.....	20
I.4.2 Alliage Heusler.....	22
I.4.3 Alliage inverse Heusler.....	23
I.5 Les semi-conducteurs.....	26
I.5.1 alliages semi-Heusler.....	27
I.5.2 alliages Heusler.....	29
I.5.3 alliages inverse Heusler.....	31
I.6 Effets du désordre atomique sur certaines propriétés des alliages Heusler.....	33
I.6.1. alliages semi-Heusler.....	34
I.6.2 alliages Heusler	36
I.7 La règle Slater-Pauling pour les composés inverse Heusler.....	37
I.8 Application des alliages Heusler pour les dispositifs magnétorésistances.....	42
Références.....	45

LES ALLIAGES HEUSLER

I. Généralités sur les alliages Heusler

I.1 Historique et découverte des alliages Heusler

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, d'une formule générale X_2YZ (par exemple CO_2MnSi), dont tous les sites sont occupés (structure $L2_1$). De structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille de cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage.

Le terme est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudiait un tel alliage en 1903 [1], [2], [3]. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion Cu_2MnSn . Ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition [4]. Il possède une induction à saturation d'environ 8000 gauss, c'est-à-dire plus que celle du nickel (6100 gauss), mais moins que celle du fer (21500 gauss).

En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type $L2_1$ [5]. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95 Angströms, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium.

L'alliage fondu a une température de solidus d'environ 910 °C. Refroidi en dessous de cette température, il cristallise dans un solide désordonné dans une structure cubique à faces centrées. En dessous de 750 °C se forme une structure cubique formée par les atomes de cuivre dont le centre est occupé par les atomes de manganèse et d'aluminium de manière désordonnée [4]. [6]. Un refroidissement en dessous de 610 °C provoque la transition vers la structure $L2_1$ avec la mise en ordre des atomes d'aluminium et de manganèse sur leurs sous-réseaux [4]. [7]. Dans les alliages non stœchiométriques, cette température de mise en ordre décroît, et la gamme de températures de recuit pour lesquelles l'alliage ne forme pas de micro-précipités est plus réduite [8], [9], [4].

Oxley mesura une température de Curie de l'alliage, c'est-à-dire la température en dessous de laquelle il devient ferromagnétique, de 357 °C [10]. La diffraction neutronique et d'autres techniques ont montré l'existence d'un moment magnétique de $3,7\mu_B$, porté presque uniquement par les atomes de manganèse [4], [11]. Ces atomes étant distants de 4,2 Angströms, l'interaction d'échange qui aligne les spins est probablement indirecte et transmise par les électrons de conduction, ou par les atomes de cuivre et d'aluminium [10]. [12].

I.2- Introduction

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique, certains types de matériaux, tels que Fe_3O_4 [13], [14] CrO_2 [15] les perovskites à valence mixte [16] et les alliages de Heusler [17], [18], ont été prédits comme étant des demi-métaux. En outre, cette propriété demi métallique a été démontrée expérimentalement à basse température. Les alliages Heusler sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [18]. Par la suite, le nom d'alliages Heusler a été généralisé pour englober tous les composés intermétalliques ayant la composition stœchiométrique A_2BC et qui cristallisent dans la structure ordonnée L2₁. (Figure I.1). Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. La plupart des États connus dans la mécanique quantique de solides sont représentés au sein de cette classe. Nous citons que quelques-uns, il ya ferromagnétiques (Cu_2MnAl [19]), ferrimagnétiques (Mn_2VAl [20]), les semi-conducteurs (Fe_2VAl [21]), systèmes de fermions lourds (Cu_2CeIn [22]), et les supraconducteurs (Ni_2ZrGa [23]). Un nombre important d'alliages Heusler sont intermétalliques, théoriquement prévus pour être des semi-métaux à la température ambiante, Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi, alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation de conduction. Ainsi, parmi les applications technologiques des alliages Heusler HMFs qui possèdent une polarisation 100% .les injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [24].le domaine d'application principal de ces alliages est la spintronique, les têtes de lecture de disques durs où la classe la plus prometteuse sont les alliages ferromagnétiques à mémoire de forme. Ils sont généralement composés de nickel, de manganèse et de gallium et peuvent voir leur longueur varier de plusieurs pourcents sous l'effet d'un champ magnétique[25].L'originalité de ces derniers est due à leur demi-métallicité (ces cristaux sont conducteurs pour les électrons de spin majoritaire et isolants pour les électrons de spin minoritaire) ainsi qu'à leur température de Curie élevée [26]. (Tableau I.1)

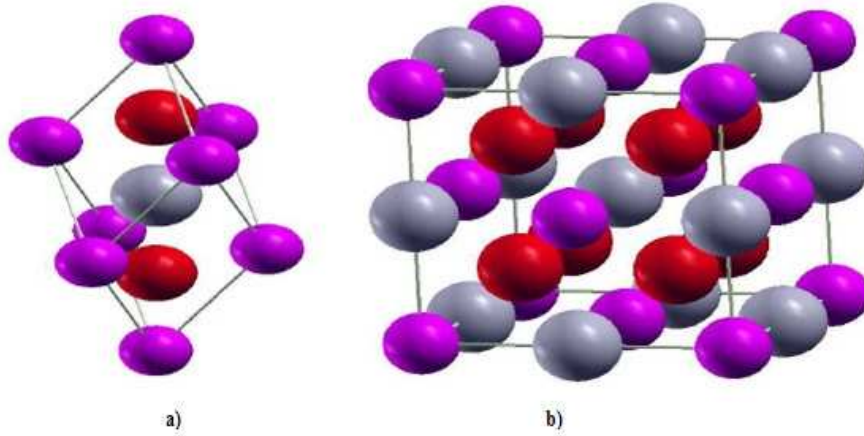
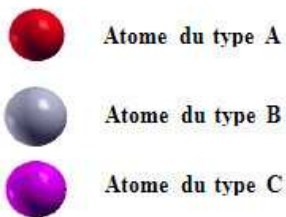


Figure I.1 : La phase Heusler L21. a) Maille primitive, b) Maille conventionnelle



En effet , les propriétés de nombreux composés de Heusler peuvent être prédits en comptant simplement le nombre d' électrons de valence (Felser et collègue.,2007.Graf et collègue.,2011),qui permet , par exemple, la conception du SCs avec des écarts de bande gap(Gruhn,2010) supraconducteurs(winterlik et collègue.,2009),HMF (Barth et all.,2010. Felser et collègue.,2007wirmehl et collègue.,2006) ferrimagnétiques rémunérés(Balke et collègue.,2007. wirmehl et collègue., winterlik et collègue.,2008)et isolateur topologique(chadov et collègue.,2010.Lin et collègue.,2010) simplement en changeant les éléments constitutifs .

Au niveau des propriétés magnétiques des composés Heusler, il y a une différence majeure doit être considérée entre les composés demi-heusler et les Heusler.

Les composés Heusler ont des propriétés magnétiques intéressantes surtout dans la spintronique Les composés Heusler présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites de sous-réseau octaédrale portent un moment magnétique localisé sont présents qui sont couplés à l'autre, comme le montre la Figure **I.2.b**.

Dans les alliages Heusler, deux sous-réseaux magnétiques permettent le couplage antiferromagnétique des moments magnétiques atomiques, ce qui conduit à des matériaux ferrimagnétiques ou ferromagnétiques voire complètement ferrimagnétiques compensés. Une combinaison de ce qui

précède explique règle Slater-Pauling et la règle Kübler qui permet la prédiction du ferrimagnétisme semi-métallique complètement compensé dans les alliages Heusler avec 24 électrons de valence [27]. Les composés semi-Heusler ne possèdent qu'un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la Figure I.2.a. Dans la littérature, il existe de nombreux exemples de composés ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques, qui sont facilement supposés être des matériaux semi-Heusler. [28].

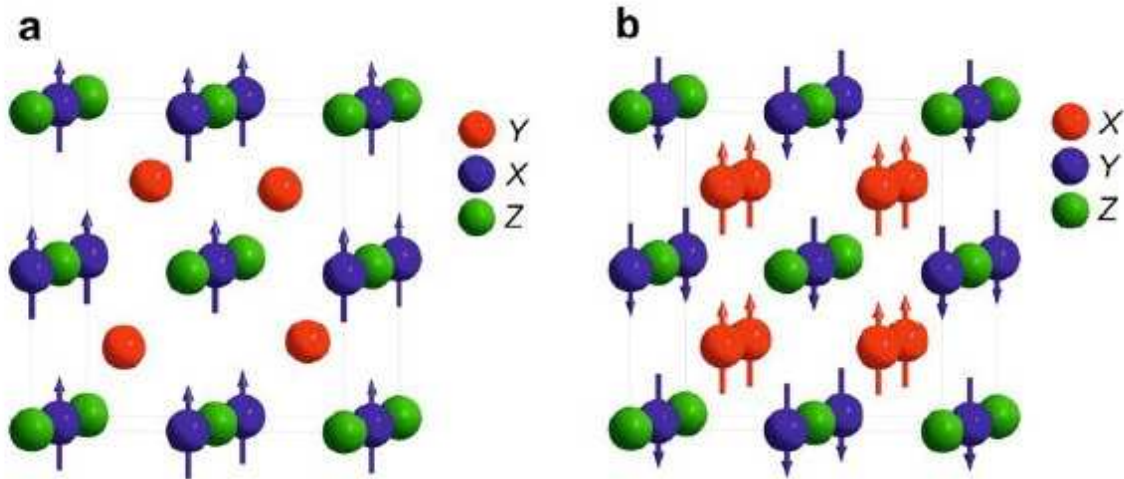


Figure I.2 : (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X2YZ, nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Tableau I.1: Température de Curie des alliages Heusler à base de cobalt [10]

<i>Alliage</i>	<i>Température de curie (K)</i>
$Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$	750
Co_2MnAl	693
Co_2MnSi	985
Co_2MnGe	905
Co_2FeAl	≈ 1000
Co_2FeGa	> 1100
Co_2FeSi	1100

I.3 Les demi-métaux

I.3.1 Introduction

La découverte de la magnétorésistance géante de multicouches du type Fe/Cr/Fe en 1988 en France par Albert Fert [29], Grunber et al. en 1989 [30]. A constitué l'événement le plus important dans le domaine du magnétisme. On obtient aujourd'hui dans des systèmes à valve de spin, des magnétorésistances de plus de 10% sous un champ de quelques Oersted à température ambiante.

L'utilisation de ce phénomène est de très grande importance pour la lecture en enregistrement magnétique, et des têtes de lecture utilisant ce phénomène sont déjà apparues sur le marché. Les premiers produits commerciaux utilisant ces phénomènes sont apparus dès 1993. Les efforts de recherche visent à développer des systèmes de plus en plus simples tout en présentant les performances obtenues.

Les composés qui présentent la propriété particulière d'être des demi-métaux (alliages d'Heusler, CrO_2 ...) sont étudiés car ils pourraient conduire à une magnétorésistance fortement renforcée. Il existe par ailleurs des composés (pérovskites de type $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$ ou alliages (FeRh,...) qui présentent à l'état massif de fortes magnétorésistances associées à une transition magnétique. Des systèmes, de type passif (capteurs de champ) ou actif (commutateur de spin, transistor de spin) sont envisagés qui mettent en jeu les matériaux à magnétorésistance géante.

Un nouvel intérêt se fait jour par ailleurs pour des structures à effet tunnel, associant matériaux métalliques et isolants ou métalliques et semi-conducteurs.

I.3.2 Spintronique

L'électronique classique repose sur une des propriétés de l'électron, la charge électrique. Cependant, cette électronique se heurte à des problèmes de miniaturisation, puisqu'il existe une limite physique qu'il n'est pas possible de franchir sans repenser le concept de cette électronique. L'exploitation de la seconde propriété de l'électron, le spin, va permettre de surpasser cette limite tout en conservant le fondement de la technique de l'électronique classique.

La notion de spin a été introduite par Pauli en décembre 1924[31], pour l'électron afin d'expliquer un résultat expérimental qui restait incompréhensible dans le cadre naissant de la mécanique quantique non relativiste : l'effet Zeeman anormal.

L'approche développée par Pauli consistait à introduire de façon ad-hoc le spin (figure I.3) en ajoutant un postulat supplémentaire aux autres postulats de la mécanique quantique non relativiste (l'équation de Schrödinger, etc.). L'introduction du spin permet de comprendre également d'autres effets expérimentaux, comme les doublets des spectres des métaux alcalins, ou le résultat de l'expérience de Stern et Gerlach. (dédoublément des raies du spectre de l'hydrogène) en réalité il est

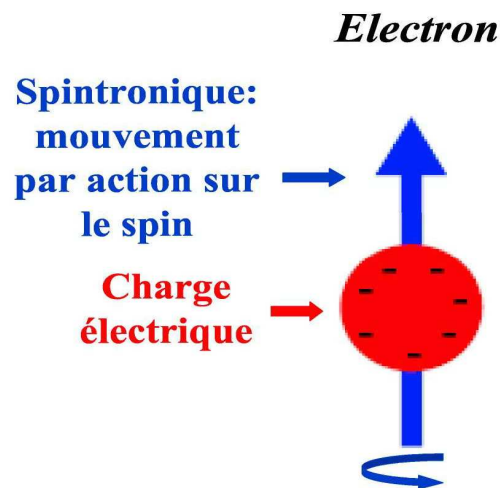


Fig. I.3 – spin de l'électron

due au mouvement de rotation des électrons sur eux-mêmes, quantifié selon deux valeurs Opposées $+1/2$ (up, vers le haut) et $-1/2$ (down, vers le bas) voir la figure 1.2 Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'A. Fert [32]. Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné.

Les matériaux magnétiques qui nous intéressent dans ce phénomène sont les matériaux durs.

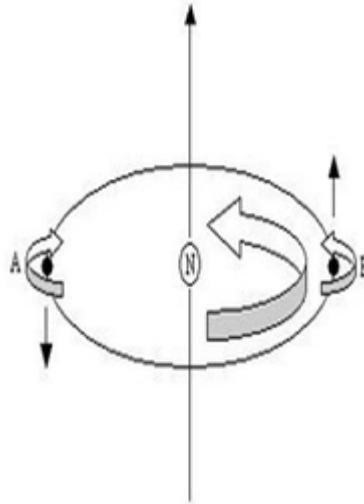


Fig. I.4 – la représentation de spin électronique

La réalisation de dispositifs dont le fonctionnement est basé sur le spin des électrons Figure I.4 nécessite par exemple l'utilisation de matériau présentant une forte polarisation en spin des états au niveau de Fermi comme les demi-métaux



Figure I.5 : le développement de la spintronique

L'intérêt majeur de certains alliages de Heusler comme les alliages de type Co_2MnSi , Co_2MnGe et les alliages inverse heusler est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très

différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante.

I.3.3 Les matériaux durs

Les matériaux magnétiques durs sont caractérisés par la valeur de l'aimantation rémanente (M_r), et celle du champ coercitif (H_c). L'aimantation rémanente est déterminée par l'aimantation spontanée du matériau, qui doit être ferromagnétique ou ferrimagnétique à température ambiante. Cette propriété impose que les matériaux durs sont à base d'éléments de transition (Fe, Co, Mn, ...). La coercitivité est liée à l'anisotropie magnétique.

Une étape de mise en forme, destinée à procurer au matériau une micro structure ou nanostructure hétérogène, est indispensable à son développement. Trois grandes catégories de matériaux sont utilisées pour la fabrication d'aimants : les alliages du type AlNiCo, les hexaferrites de Ba ou Sr et les composés intermétalliques terres rares (R) - métaux de transition (M).

I.3.4 Demi-métallicité des alliages Heusler :

Le terme de demi-métal ferromagnétique [half-metallic ferromagnet (HMF)] a été introduit pour la première fois par Groot et al(1983) [33], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler : NiMnSb [33].

Les matériaux demi-métalliques ($P=1$) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semiconductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100% (cf. *Figure I.6*).

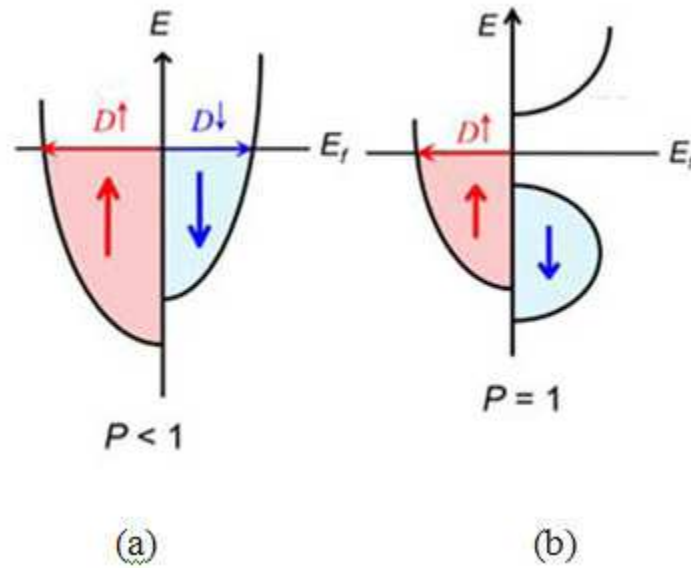


Figure I.6: Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique

dont la définition est relativement simple. C'est un matériau dont la structure de bande calculée en spin polarisé contient une bande de conduction majoritaire qui coupe l'énergie de Fermi et il existe un gap au niveau de Fermi dans la bande minoritaire d'après la figure I.6. Les matériaux demi-métalliques sont donc un cas extrême de ferromagnétiques forts pour lesquels les électrons 3d sont totalement polarisés et les autres bandes sp de spin down ne traversent pas le niveau de Fermi.

Depuis l'étude de Groot [33], un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO_2 [34] ou le graphène [35] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des alliages Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages Il résulte de cette découverte, une activité de recherche correspondant à la quête de nouveaux matériaux demi-métal par calcul de la structure de bande.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire comme, par exemple, les alliages $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ [36] et $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}$ [37], [38]. Gercsi et collègue. [36] ont étudié les alliages à base de cobalt, de forme quaternaire tel que le $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ et ont montré que la largeur de la bande interdite (gap) de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al comme illustré sur la *figure I.7*.

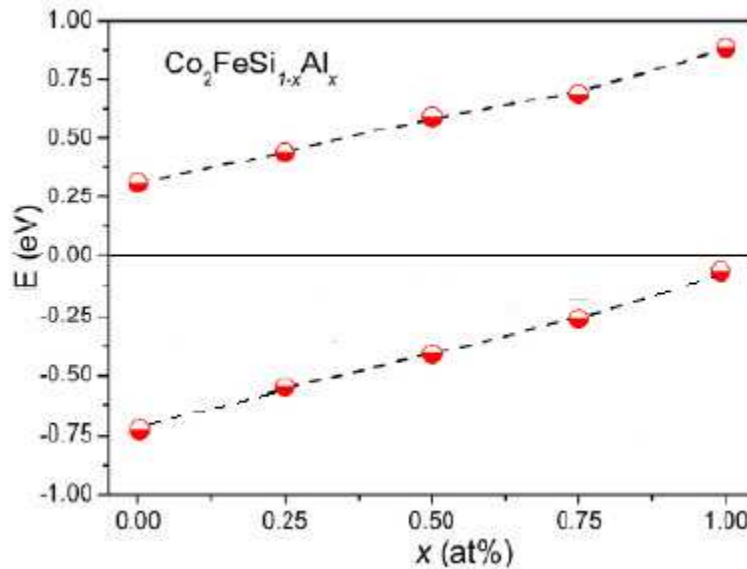


Figure I.7: La position de la largeur de la bande interdite minoritaire calculée par simulations ab-initio [26]

La *figure I.8* présente les résultats des calculs des densités d'états (DOS) et locale (LDOS) des composés Co_2FeAl et Co_2CrAl pour différentes phases cristallographiques.

Miura et al. ont étudié la demi-métallicité des alliages Heusler $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ [28].

Dans le cas de Co_2FeAl (*Figure I.8*), les pics de spins majoritaires se trouvent bien en dessous du niveau de Fermi par rapport aux pics de Co_2CrAl . Cet effet provient de la présence de Fe car il possède deux électrons de valence de plus que Cr, ce qui conduit à une réduction de la polarisation en spin.

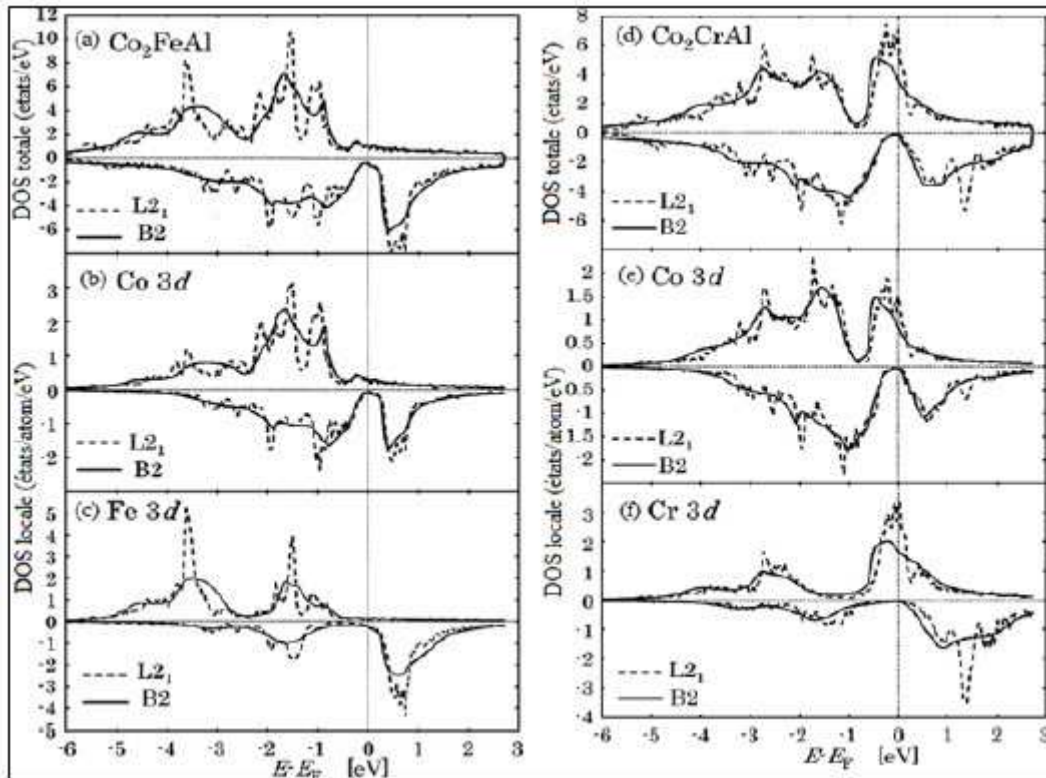


Figure I.8: (a) Densité d'états de spins de Co_2FeAl pour les phases $L2_1$ et B2; Densité d'état locale de (b) Co et de (c) Fe et à droite DOS totale de Co_2CrAl (d), Densité d'état locale de Co (e) et Cr(f) [38]

L'étude de la demi-métallicité de Co_2FeAl sous forme couche mince et massif, respectivement montré que la demi-métallicité s'atténue avec la réduction de taille. Cette diminution est généralement associée au désordre chimique, Xu et collègue. [39].

On voit dans le tableau ci-dessous (Tableau I.2) Quelques exemples des demi-métaux : Enfin, certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications.

Tableau I.2 Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de curie.

Structure	Matériau	P a 5K	M_s ($\mu_B/U.f$)	Tc(K)	Références pour la polarisation
Rutile AB ₂ O ₄	CrO ₂	96%	2	390	(Ji,Strijkers et al.2001)
SpinelleAB ₂ O ₄	Fe ₃ O ₄	•	4	840	(Hu et suzuki 2002)
Heusler A2MnB	Co ₂ MnSi	89%	5	985	(Sakuraba,Nakata et al.2005)
Demi HeuslerAMnB	NiMnSb	•	4	730	(Soulen,Byers et al.2003)
ManganitesABMnO ₃	La ₁₄ SrxMnO ₃	95%		340	(Braden,Parker et al.2003)
SC Magnétiques dilués	(GaMn)As	85%		110	Braden,Parker et al.2003)
Double pérovskite	Sr ₂ FeMoO ₆	85%	4	415	Bibes,Bouzehouane et al.2003)

I.4- Classement des différents types des alliages Heusler

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui se divisent en deux grandes familles : les demis heusler « Half-Heusler », dont la formule générale est XYZ et les « Full-Heusler » (que nous appellerons par la suite Heusler) dont la formule générale s'écrit X_2YZ avec prototype Cu_2MnAl et inverse Heusler de prototype Hg_2CuTi . Ces alliages font partie d'une grande famille de part la multitude de compositions différentes possibles. (Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans la Figure I.9. [40]). Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être aléatoire et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisées dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

Parmi les nombreuses propriétés de ces matériaux, la demi-métalllicité est l'une des principales raisons de l'intérêt de nombreux groupes pour ces matériaux. Ces composés demi-métalliques présentent une forte polarisation en spin et un faible amortissement magnétique.

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 I.9 : Tableau périodique des éléments. combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler.

I.4.1 Alliages semi-Heusler

les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ (où X est un élément de métal de transition tel que Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt ou Cu, Y est un autre élément de métal de transition tel que Ti, V, Cr, Mn, Nb, ou Zr, et Z est un élément du groupe III, VI ou V tel que Al, Si, Ga, In, Ge, Sn, As, ou Sb). ils cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C1b). il possède une structure de type MgAgAs (figure I.10. -a) qui est un prototype pour les composés semi-Heusler. les atomes Mg et Ag construisent une maille de type NaCl (figure I.10. -c) alors que Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS (figure I.10. -d) [41]. La structure demi-Heusler C1b peut être dérivée à partir de la structure C1 (prototype CaF₂, groupe d'espace Fm -3m, Pearson symbole CF12) (figure I.10. -b) et il est également étroitement liée à la structure X₂YZ.

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

Il ya trois permutations possibles peuvent être trouvées pour trier les éléments constituant ces alliages selon leur électronégativité, d'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique. Dans la plupart

des alliages, L'élément le plus électropositif est placé au début du composé. 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 du composé et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [42-43] il doit être noté qu'on doit faire attention du choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z parce que dans les modèles théoriques souvent de mauvais choix de positions utilisées mènent à de mauvais résultats. Les alliages demi-Heusler se caractérisent par la structure C1b comme montré dans (figure1-a). Cette structure semi-Heusler se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt (NaCl) est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la **figure I.10**. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

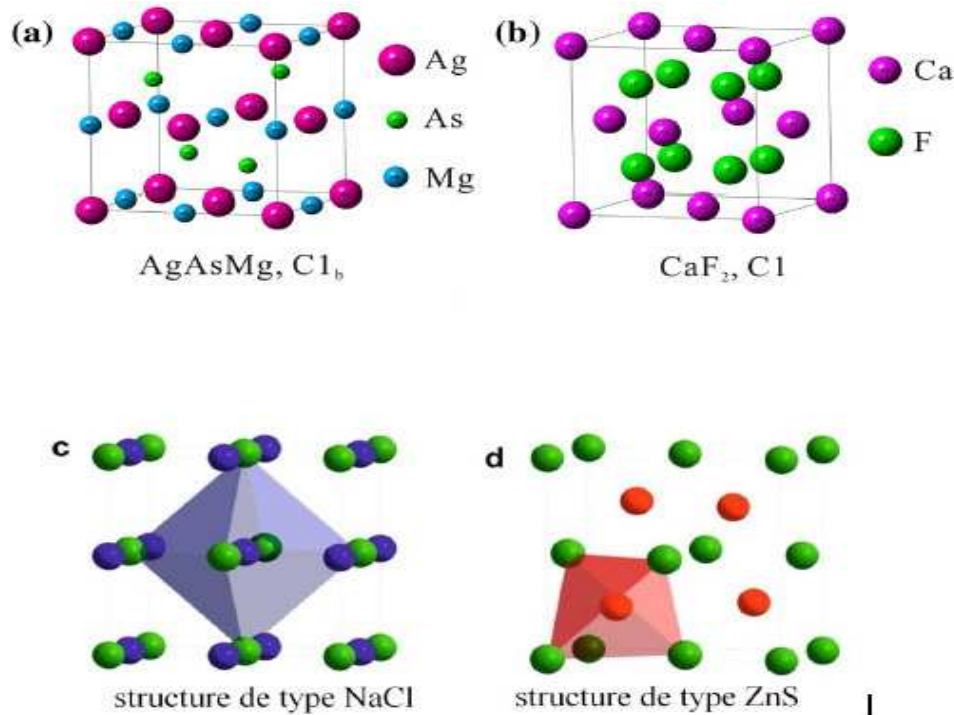


Figure I.10. Les structures cristallines de (a) la structure AgAsMg (C1b) demi- Heusler , (b) CaF₂ de la structure (NaCl). (c) la structure Rock salt, (d) la structure zinc blende.

I.4-2 Alliage Heusler

Plusieurs recherches se concentrent sur la conception des composés intermétalliques Heusler pour des applications polyvalentes. Les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Ils cristallisent théoriquement dans une maille cubique avec la composition chimique X_2YZ dans la phase L21 (groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N° 225)) avec une stoechiométrie 2 :1 :1. Les trois différents éléments chimiques s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents. L'atome X se trouve sur le site A que l'on peut différencier en deux autres sites A1 et A2 qui s'alternent périodiquement (le site A2 est présent uniquement pour les Full-Heusler, il est vacant pour les Half-Heusler), Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y occupent les sites 4b (1/2, 1/2, 1/2) et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) dans les coordonnées de Wyckoff [44], Semblable aux semi-Heusler.

Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl. Cette structure est formée par l'interpénétration de quatre réseaux cristallins cubiques à faces centrées Fig. I.11 (a). Deux sous-mailles sont occupées par l'élément X et les deux autres sont occupées par les éléments Y et Z. Ils sont constitués de deux métaux de transition et l'élément Z du groupe principal III, IV ou V. Dans le cas de deux éléments différents X et X', il y a un composé Heusler quaternaire, l'ordre atomique est $X X'YZ$ qui présente une structure de prototype LiMgPdSn. 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 [45]. Ici, l'élément électropositif est mis au début. Généralement 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 [46,47]. Pour le Co_2MnSi la structure ordonnée L21 est stable jusqu'au point de fusion, et Fe_2VAl est un alliage dont le potentiel pour des applications thermoélectriques n'a été qu'assez récemment mis en évidence [48,41]. Cette classe de matériaux cristallise dans les structures désordonnées A2 et B2. Quand les éléments Y, Z et X, Y, Z sont substitués de manière aléatoire comme dans Fig. I.11 (b & c).

La préparation d'une phase Heusler spécifique est donc pas une tâche facile, et dépend de la température de préparation, stoechiométrie etc. Exacte alliages Heusler peuvent posséder une température de Curie très élevées de plus de 900 K. Leurs moments magnétiques varient entre moins de 1 Mb / fu et plus de 5 Mb / f.u.

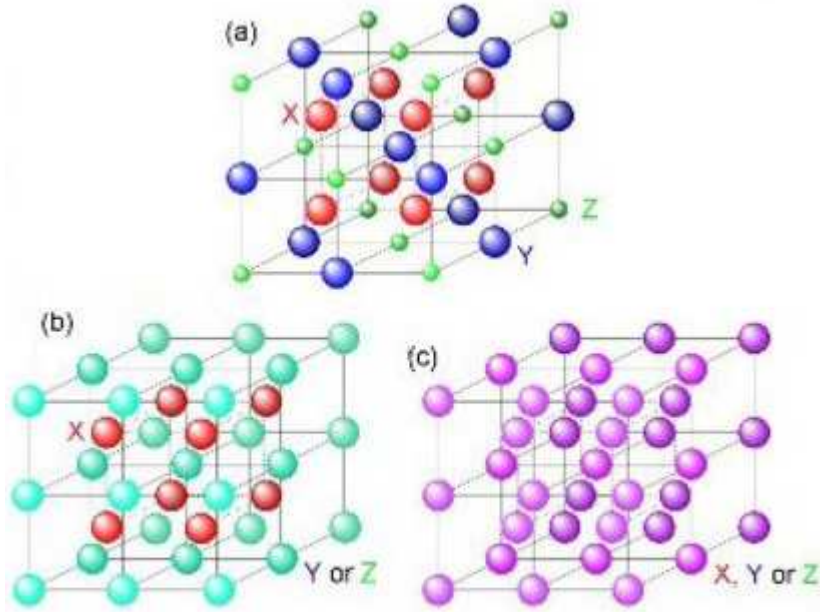


Figure I.11: structures cristallines des alliages (a) alliages Heusler; structure L21. (b) Structures atomiques désordonnées sont également représentées, (b) B2 et (c) A2. [66]

I.4.3 Alliage inverse Heusler

Les alliages inverses Heuslers sont intéressants pour les applications technologiques car ils combinent de semi-conducteurs plus cohérents avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les 1000 K° comme dans le cas de Cr_2CoGa . [49]. Plusieurs de ces alliages sont identifiés comme des aimants demi-métalliques. L'apparition de demi-métallicité est associée dans tous les cas avec un comportement Slater-Pauling du moment de spin-magnétique total [50]. Ces alliages présentent un grand potentiel dans les applications de spintronique [51].

La structure inverse Heusler peut apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [49]. Mais elle est souvent formée Lorsque le nombre atomique de l'élément Y est plus élevé que celui de X ($Z(Y) > Z(X)$), le composé cristallise dans la structure dite XA et Celui-ci a été également confirmé par des expériences sur des films de Mn_2CoGa et Mn_2CoSn ainsi le dopage des échantillons Mn_3Ga par Co, [52] [53] et qui est énergétiquement dans tous les cas préféré la structure L21, où l'ordre atomique est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2CuTi (groupe spatial $F4\bar{3}m$ (N°216)) [54]. Et cet alliage est connu comme inverse Heusler [55].

Cette structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent ou encore deux structures zinc blendes interpénétrées hybrides, qui sont X-X et Y-Z. la Fig. I.12. Présente une comparaison entre la structure inverse heusler (Hg_2CuTi) et la structure zinc-blende mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. , ils sont placés sur les positions A $(0, 0, 0)$, et B $(1/4, 1/4, 1/4)$, Y occupe le site C $(2/4, 2/4, 2/4)$, et Z occupe le site D $(3/4, 3/4, 3/4)$ dans la notation de Wyckoff.

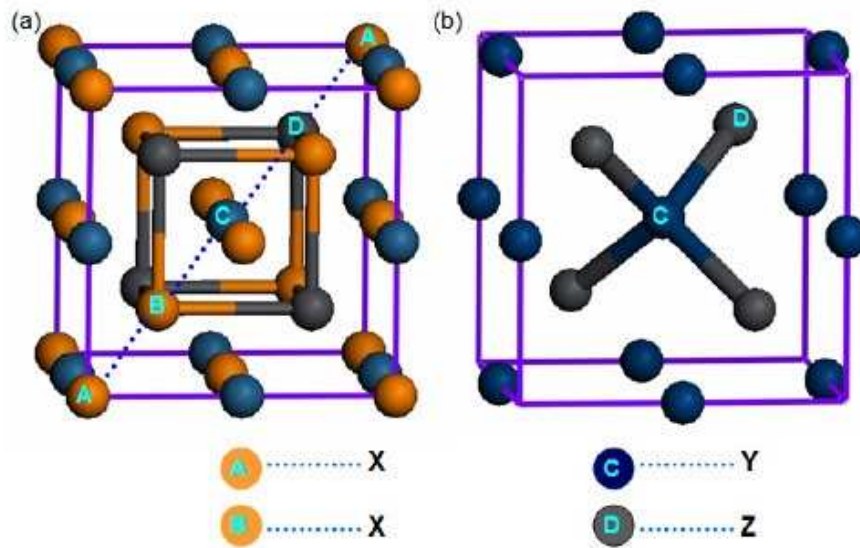


Figure I.12. Comparaison de la structures cristallines Hg_2CuTi et de zinc - blende. Le Hg_2CuTi (X_2YZ) et de la blende (YZ) sont présentés dans les structures (a) et (b), respectivement. [50]

La structure inverse Heusler est souvent observée pour les alliages à base de Mn_2 l'ensemble de structures possibles formées par les composés Heusler Mn_2YZ particulièrement utiles est montrée dans la figure I.13. Lorsque l'élément Y est plus électro négatif que l'atome Mn la structure est dite inverse Heusler y compris trois éléments magnétiques .comme exemple qui a été étudié est le Mn_2CoSn ou $(\text{MnCo})\text{MnSn}$ [56,57].

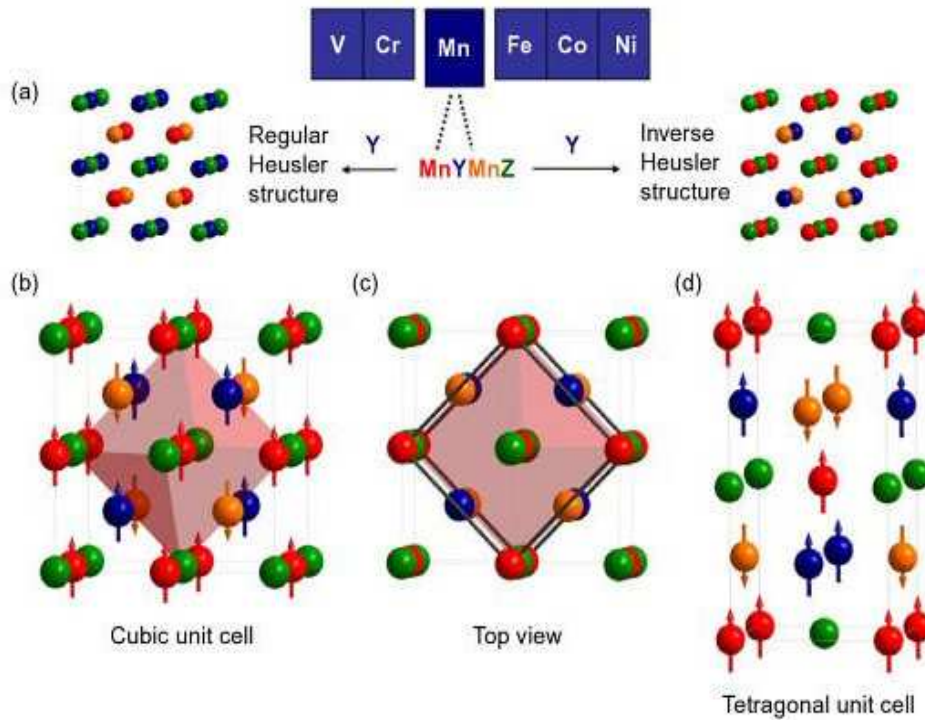


Figure I.13: (a) Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y, (c) vue de dessus, (b-d) montrent différentes vues d'une cellule cubique inverse Heusler et la cellule tétragonale inverse Heusler.

Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rocksalt 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 structures Heusler L21 de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ Dans le cas de deux éléments différents X et X', il y a un composé Heusler quaternaires, l'ordre atomique est $X X' Y Z$ qui présente une structure de prototype $LiMgPdSn$ avec stœchiométrie 1,1,1,1 les positions wychoff pour cette structure sont : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4c (1/4, 1/4, 1/4), et 4d (3/4, 3/4, 3/4), occupé par Z, Y, X, et X' respectivement. Cette structure peut se convertir en structure Ternaire on remplaçant l'atome X par l'atome Y. La structure formé est de prototype $CuHg_2Ti$ (inverse Heusler) [58]. La figure I.14. présente la structure inverse Heusler et l'alliage Heusler quaternaire.

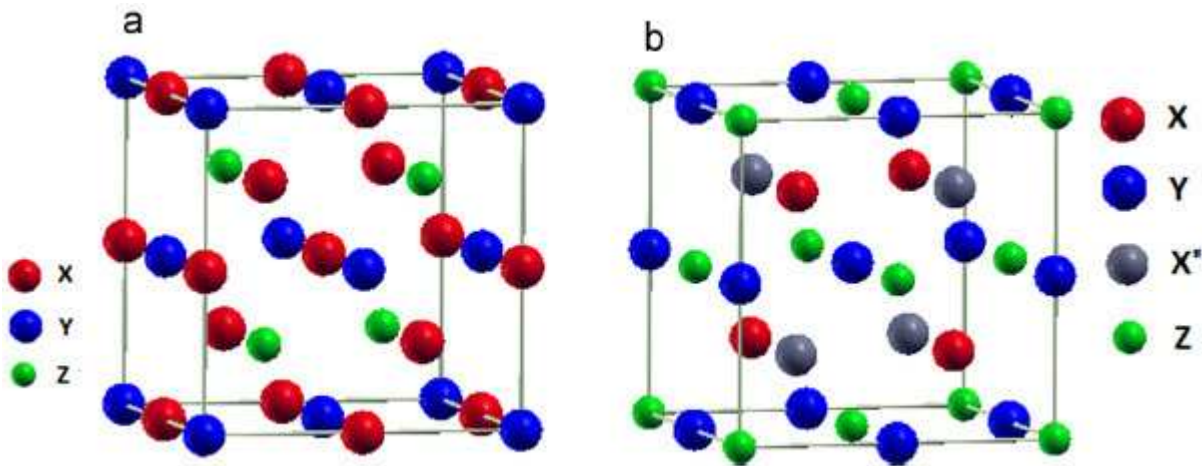


Figure I.14: (a) Structure inverse Heusler CuHg_2Ti , (b) structure quaternaire LiMgPdSn .

Au lieu de cela, les atomes X 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. Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY)X'Z$. La structure réelle de l'alliage Heusler doit être déterminée par l'énergie minimale des deux types. La figure 2 présente l'alliage Cr_2MnAl comme exemple. La règle régissant l'occupation des atomes a été confirmée que les éléments avec plusieurs électrons 3d occupent les sites A, C et celles qui ont moins tendance à occuper le site B. [59]

I.5. Les semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs ternaires avec une stœchiométrie 01:01:01 sont étroitement liés aux semi-conducteurs en silicium et binaires tels que le GaAs. Les matériaux ternaires peuvent être dérivés à partir de la maille composée des binaires par l'addition des atomes dans les sites vacants du réseau. Plusieurs sous-groupes doivent être distingués dans cette classe de matériaux.

Nous avons $\text{A}_I\text{B}_{III}\text{C}_{IV}$ (par exemple LiAlSi [60] et LiGaSi [61]) et les phases $\text{A}_{II}\text{B}_{II}\text{C}_{IV}$ (par exemple Mg_2Si [62]) qui appartiennent également au groupe de structures tétraédriques remplis. Si des métaux de transition sont contenus dans les matériaux, ils sont considérés comme des composés semi-Heusler. Nous avons aussi $\text{A}_I\text{B}_{II}\text{C}_V$ avec $\text{A}_I = \text{Li, Cu, Ag}$, $\text{B}_{II} = \text{Be, Mg, Zn, Cd}$ et $\text{C}_V = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ qui sont bien connus comme semi-conducteurs à large gap [63-64]. L'énergie du gap varie avec le caractère électropositif de X [65]. Pour les composés binaires Van Vechten a démontré que l'énergie du gap peut être varié en fonction de la différence d'électronégativité de Pauling entre l'atome Y et l'atome Z pour un élément X donné [66] et cette règle est justifiée pour les alliages ternaires, car ils avaient le

sous-réseau binaire $[YZ]^n$, qui contienne des cations électropositifs partiellement rempli.

I.5.1. alliages semi-Heusler

A partir de la structural ressemblé au silicium et avec SC binaires tels que GaAs (II-V) et ZnSe(II-VI) on peut facilement concevoir composés ternaires semi conducteur demi- Heusler en répartissant les huit électrons de valence entre les trois éléments . Les composés semi-conducteurs les plus intéressants d'un point de vue thermoélectrique sont du type $MNiSn$ (où $M = Zr, Hf, Ti$) [HOH99].

Voici plusieurs sous-groupes doivent être différenciés. les phases Nowotny-Juz $A^I B^{II} C^V$ avec $A^I = Li, Cu, Ag, B^{II} = Be, Mg, Zn, Cd$ et $C^V = N, P, As, Sb, Bi$ qui sont bien connus comme semi-conducteurs à large gap (Juza and hund, 1948, kalarasse and Benecer, 2006, Nowotny and bac hmayer, 1950) [63] , [63] De plus $A^I B^{III} C^{IV}$ (par exemple $LiAlSi$ (spina et collègue., 2003) [60] et $LiGaSi$ (Nowotny and Holub, 1960) [61]) et les phases $A^{II} B^{II} C^{IV}$ (ex. Mg_2Si (Martin 1972) [62]) aussi appartenir au groupe de la structure tétraédrique rempli à l'intérieur de ces composés huit électrons de valence la largeur du gap est plus grand pour des composés avec une forte différence d'électronégativité de Pauli de l'espèce y et z (kandpal et collègue ., 2006b) [67] comme affiché dans la figure I.15(a). en outre, un grand nombre de composés semi- conducteurs sont obtenus par le remplacement d'un élément de groupe principal par un métal de transition et d'augmenter le nombre d'électrons de valence à 18 (ex. $TiCoSb, ZrNiSn$, ect.).

ces composés de 18 électrons (s^2, p^6, d^{10}) sont semi-conducteurs non magnétiques (offernes et al ; . 2007 [68], Pierre et al, 1994 [69]., Tobola et al ., 1998 [66]). Comme le montre la figure 1.15(a) [118]. la largeur de bande varie linéairement avec le nombre atomique moyen qui est une bonne estimation du couplage spin- orbite (SOC). En effet, le groupe contenant du Li (z) avec des valeurs faibles présentent une largeur de bande accordable est le régime optique comme indiqué par la photo de la figure **I.15 (b)** [118].

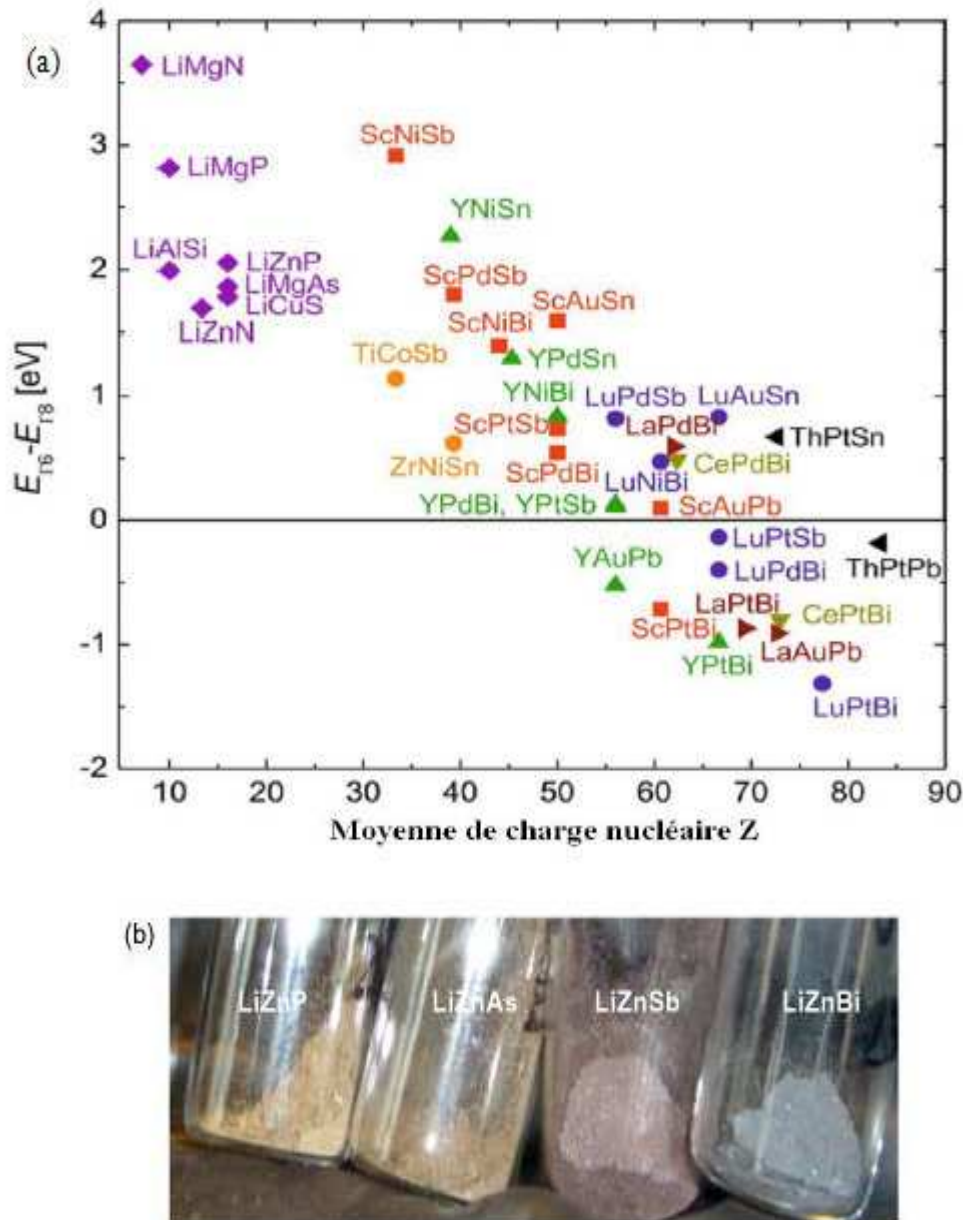


Figure 1.15 (a) Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés. (b) la bande interdite de composés Heusler peut facilement être réglé dans le spectre optique en changeant la composition chimique.

A des valeurs assez élevées $Z > 55$ le couplage spin orbite (soc) devient assez fort pour provoquer l'échange de caractères de symétrie des bandes de valence et de conduction (notée r_6 et r_8 qui correspondre à symétries de type s et type p , respectivement) formellement ce qui conduit à un système de gap égale zéro, cette symétrie inversion est intimement liée à un changement dans la structure de bande topologique et joue un rôle crucial pour les nouveaux effets adiabatiques (effet Hall anormal, effet Hall de spin, le pompage adiabatique, etc.)

le grand intérêt pour ces composés est naturellement attirée sur la classe riche de Heusler SC avec 18 électrons de valence la recherche aujourd'hui est surtout axé sur deux systèmes qui sont fondées pour les semi conducteur idéaux des matériaux de type n comme TiNiSn et de type p comme TiCoSb.

I.5.2. alliages Heusler

Identique à " l'équation des 18 électrons" pour les alliages semi Heusler à structure C1b, une "équation des 24 électrons" a été découverte pour les alliages Full-Heusler qui contient des métaux de transition, sont des semi- conducteurs avec 24 électrons de valence, (en comptant 2 fois les électrons d de X, et une fois les électrons d de Y et les électrons *sp* de Z), le moment total sera nul, et tout excès au-delà de 24 participera au moment. Ce comportement est connu sous le nom de comportement de Slater-Pauling par exemple, le composé Fe_2VAl , qui a au total 24 électron de valence et est un semi –métal, non magnétique avec une densité d'état très petite au niveau de fermi [70], [71], [72].

Comme est le cas pour les composés semi-Heusler, les états s et p des éléments du groupe principal sont partiellement occupés avec une faible énergie [73]. Pour cette raison, une réduction formelle du nombre d'électrons dans les états d correspondants (cinq électrons d pour $Z=Al, Ga$, et quatre pour $Z=Si, Ge, Sn$) à cause de la possibilité de récupération partielle des électrons des orbitales d des métaux de transition. Un intervalle d'énergie sépare Les états p de l'état s avec taille qui dépend des éléments du groupe principal.

Il a été constaté pour les composés contenant Sn, il est plus grand par rapport aux matériaux contenant Al [74], [75]. Dans la figure I.17 (a) Fe_2VAl est un exemple qui montre l'hybridation des atomes occupant le sous-réseau de type zinc blende, Pour expliquer l'interaction des états d, par une approche d'orbitale moléculaire avec une structure électronique du point de vue chimique.

un effondrement montré par Les états 3d de Fe entre les orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} et $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} qui est typique d'un environnement tétraédrique.

un sous réseau $[FeAl]$ est résulté a partir d'un groupe d'orbitales antiliantes et Un autre groupe d'orbitales liantes a_1 et t_2 a cause d'hybridation des états s et p de Fe avec les états s et p de Al.

D'autre part une création d'une paire d'orbitales dégénérées antiliantes et liantes et un couplage d'orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} c'est -à- dire deux ensembles d'orbitales e et t_{2g} sont résultés par la formation des orbitales hybrides avec des états 3d pour le deuxième atome Fe. (Figure I.17 (b)).

les orbitales atomiques de V sont situées près du niveau de Fermi et une formation d'orbitales t_{2g} à triple dégénérescence est formée par les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} . La densité d'états au voisinage de E_f

change avec une petite quantité de désordre atomique, qui résulte une diminution des propriétés semi-conductrices.

Les propriétés semi-conductrices avaient des petits gap entre les états de V. généralement les alliages semi-Heusler ont un gap plus grand en comparaison avec les alliages Heusler avec 24 électrons de valence.

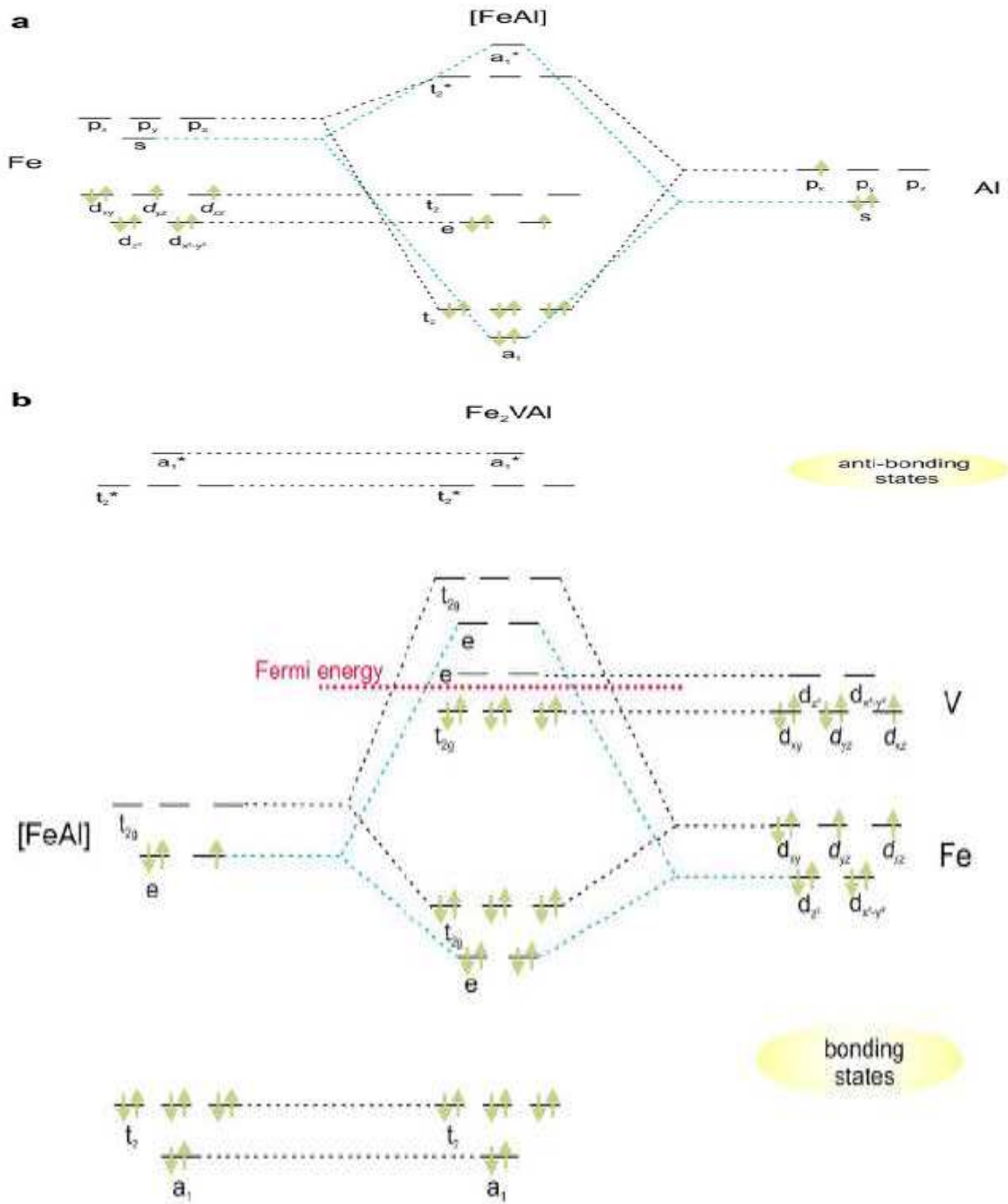


Figure I.16 : Illustration schématique de l'hybridation de Fe₂VAl. (a) Représentation de l'hybridation des atomes Fe et Al. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de V et le second atome Fe.

I.5.3 alliages inverse Heusler

La plupart des composés de Heusler de type Hg_2CuTi comme exemple ($X = Sc, Y, La; Y=Ru, Re, Os; Z= Sb, Pb, Bi$) y compris les cas de $CdTe$ et $HgTe$ pour la comparaison. Il ya des matériaux présentent un ΔE négatif qui indique les candidats d'isolons Topologique (TI), tels que Sc_2OsPb et Y_2OsPb . Alors il ya aussi des cas comme Sc_2ReSb et La_2OsPb que le niveau de Fermi visiblement coupé la bande de conduction ou la bande de valence, a cependant un ΔE négative, nous ne pouvons les appeler métaux topologiques. En ce qui concerne Y_2RuPb , Sc_2RuPb et La_2RuPb , ils sont semi-conducteurs triviales avec un ΔE positif comme $CdTe$.

Bien que la structure Hg_2CuTi peut être considérée comme deux sous-réseaux hybridés interpénétrant zinc blende : $X-X$ et $Y-Z$. Il est assez clair que, lorsque le zinc blende $Y-Z$ est $Ru - Pb$, les composés de type Hg_2CuTi Heusler auront un ΔE positif, rien ne varie pour le zinc blende $X-X$. Inversement, si les zinc blends $Y-Z$ sont $Os- Pb, Re -Bi$ ou $Re-Sb$, Cela revient à dire, le signe de ΔE est dominé par la structure zinc blende $Y-Z$ et alors que le zinc blende $X-X$ a une contribution faible. Les raisons peuvent être facilement illustrées comme suit : les atomes dans la structure zinc blende $Y-Z$ sont beaucoup plus lourds que ceux dans le zinc blende $X-X$ et introduisent une interaction drastique dominante de la SOC, qui joue un rôle essentiel dans le mécanisme d'inversion de bande. [76, 77,78]

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le type Hg_2CuTi Heusler composés avec 18 électrons de valence sont censés présenter structure de bande analogue à $CdTe / HgTe$, puisque la structure Hg_2CuTi peut être considérée comme deux sous-réseaux zinc blende interpénétrés et de partager la même symétrie de cristal avec $CdTe$, et $HgTe$.

La figure **I.18** présente un exemple typique qui compare les structures de bande calculées de $CdTe$ et $HgTe$ avec ceux de Y_2RuPb et Sc_2OsPb . pour la comparaison : $CdTe$ [Fig. I.18 (a)] et Y_2RuPb [Fig. I.18 (b)], $HgTe$ [Fig. **I.18** (c)] et Sc_2OsPb [Fig. I.18 (d)] .

Zhang et collègue ont donné un exemple typique qui compare les structures de bande calculées de $CdTe$ et $HgTe$ avec ceux de Y_2RuPb et Sc_2OsPb . Les résultats sont présentés sur la figure I.18. Pour plus de clarté, nous avons marqué les bandes concernées avec des couleurs différentes dans leur travail. Juste diviser en deux groupes pour la comparaison : $CdTe$ [Fig.2 (a)] et Y_2RuPb [Fig.2 (b)], $HgTe$ [Fig.2 (c)] et Sc_2OsPb [Fig.2 (d)] .[86]

De toute évidence, les structures de bandes des deux groupes semblent très semblables respectivement. Tout d'abord, le détail de la structure de bande de Y_2RuPb est très similaire à celle de $CdTe$ avec un

ordre de bande naturelle [comme les Etats Γ_6 (lignes rouges) se situent au-dessus des Etats Γ_8 (lignes bleues)] et ouvrir un gap direct à la Γ point, qui leur indiquent juste être semi-conducteurs triviales. Alors que, les deux structures HgTe et Sc_2OsPb sont topologiques non triviales avec l'ordre de bande inversée.

L'écart du gap a été traduit par Van Vechten pour les alliages binaires à cause de la différence d'électronégativité de Pauling entre l'atome Y et l'atome Z pour un élément X donné. [79] et c'est applicable aux composés ternaires comme (LiZnP, LiMgP, LiMgN), [80], [81], [82]. car ils contiennent le sous-réseau binaire [YZ]_n, qui est partiellement rempli avec des cations électropositifs. La taille du gap augmente avec le caractère électropositif de X [83].

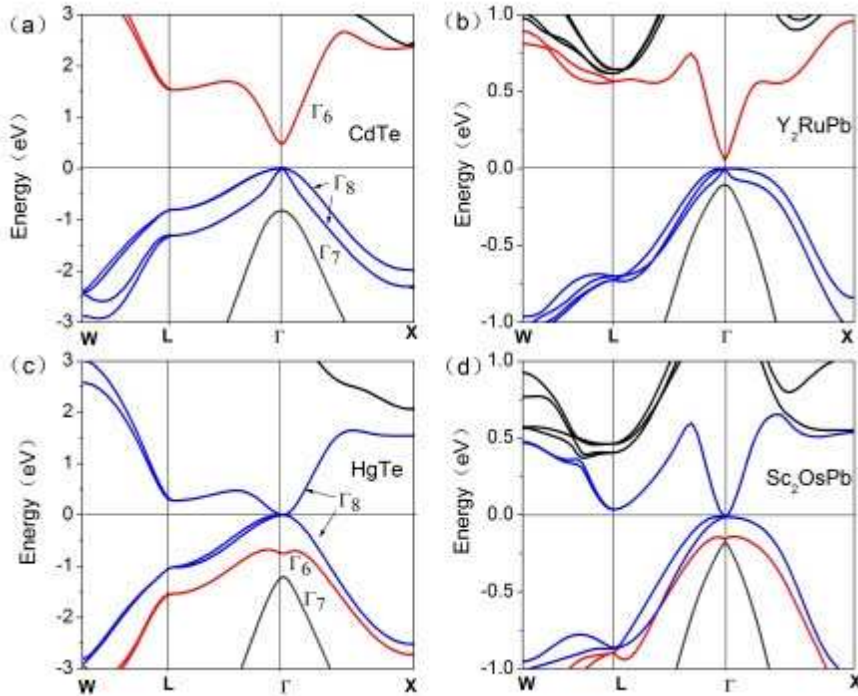


Figure I.17. Comparaison des structures de bande de CdTe et HgTe avec les composés inverse Heusler Y_2RuPb et Sc_2OsPb .

La figure I.17 (a) montre la différence de bande d'énergie entre Γ_6 et Γ_8 ($\Delta E = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$) pour quelques matériaux heusler et inverse heusler. La figure I.19 (b), montre l'énergie de formation des composés Heusler de type Hg_2CuTi en fonction de la constante de réseau. Les résultats montrent que tous les composés Heusler calculés ont une énergie de formation négative, et certaines valeurs sont même plus faibles que celle de HgTe et de CdTe, qui ont déjà été synthétisées avec succès et bien étudiées expérimentalement. [84], [85] Du point de vue de l'énergie de formation calculée, il est possible que

les composés inverse Heusler mentionné ci dessus sont prometteurs pour être synthétisés pour la caractérisation expérimentale. [86]

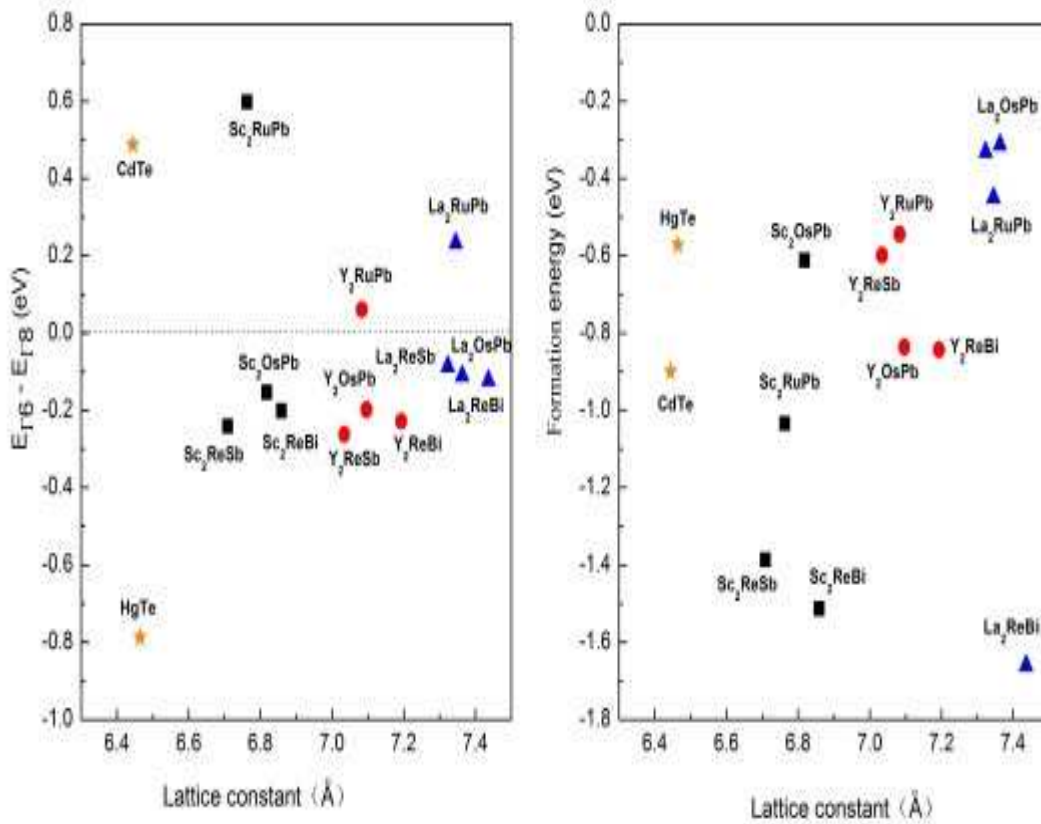


Figure I.18. (a) la différence de bande d'énergie entre Γ_6 et Γ_8 ($\Delta E = E_{\Gamma 6} - E_{\Gamma 8}$). (b) l'énergie de formation des composés Heusler de type Hg_2CuTi calculés en fonction de la constante de réseau. Ici les binaires $HgTe$ et $CdTe$ sont montrées pour la comparaison.

Dans ce type des composés inverse Heusler, par exemple dans les travaux de Zhang [86], un changement de 1,8% dans la constante de réseau, provoque le déplacement de l'état Γ_6 en dessous de l'état Γ_8 , ça résulte la conversion de l'isolant trivial Y_2RuPb [Fig. I.18 (a)] dans un isolant topologique non trivial [Fig. I.18 (b)]. Inversement, par apport à Sc_2OsPb [Fig. I.18 (c)] avec l'ordre inversé de la bande dans son état original se transformera en une phase topologique trivial [Fig. I.18 (d)] sous une compression hydrostatique de 2,1%, qui provoque l'Etat Γ_6 de sauter au-dessus de l'Etat Γ_8 , Ces comportements sont assez semblables à ceux de demi- Heusler et famille chalcopyrite.

I.6 Effets du désordre atomique sur certaines propriétés des alliages Heusler

Les effets de désordre sur les alliages Heusler ont été étudiés théoriquement par différents auteurs [87], [88] – [89]. Ces effets peuvent être les antisites des atomes qui se trouvent bien à un noeud du réseau mais qui touchent la régularité chimique du cristal ou bien l'inter-échange des atomes entre les différents sous-réseaux. Galanakis *et collègue*. [73] ont étudié les effets de désordre et de dopage sur les propriétés magnétiques de Co_2MnAl et Co_2MnSi . Le dopage est simulé par la substitution de Cr et Fe. Ils ont obtenu un faible effet de désordre et dopage sur la demi-métallicité de Co_2MnSi . Co_2MnAl présente normalement une faible densité d'états minoritaires au lieu d'un gap réel. Ce désordre peut s'expliquer par le moment magnétique observé comme a indiqué nishino et collègues pour les matériaux CoCrAl et Fe_2VAl qui devraient être paramagnétique.

Parmi les effets qui s'influent sur le désordre le paramètre de maille soit par compressions ou dilatations de $\pm 2\%$, le moment magnétique totale reste constant, ainsi que le niveau de fermi reste dans la largeur du gap. (Picozzi et collègue) et le deuxième effet c'est le couplage spin-orbite, signalons une application très importante qui est pour les isolants ou les isolants topologiques (inverse heusler). Un isolateur topologique idéale est isolant électriquement dans son volume, mais sa surface conductrice. Un gap est formé en raison du couplage fort spin-orbite inhérent à ces systèmes. Les isolateurs topologiques sont une nouvelle phase de la matière sans la brisure spontanée de symétrie. Par contre ces matériaux sont caractérisés par des états occupés de Bloch sur la topologie de la surface enferment le volume. Ils ont la propriété unique que les états extérieurs ont un spin polarisé.

Excitation en bloc est produite par l'interaction spin-orbite avec les états de conduction du bord ou de surface. [113]

I.6.1. alliages semi-Heusler

Les composés semi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies et qui sont étroitement liées aux semi-conducteurs binaires. Une intermixture partielle peut modifier distinctement la structure électronique. Les phases heusler (X_2YZ) présentent souvent des quantités considérables de désordre atomique. Alors qu'un désordre structural conduisant à une occupation des sites de réseau vacants ne se produit que rarement dans les composés semi-Heusler. Picozzi et al. [119] ont montré que le désordre antisite de seulement quelques pour cent peut détruire leur nature demi-métallique (HM) de l'alliage semi-Heusler NiMnSb .

Le tableau I.3 présente un résumé des différents types de structures, et différentes notations en fonction de la base de données de structure de cristal inorganique. La Figure I.20, et une description des arrangements atomiques possibles de la structure Heusler.

une occupation partielle des sites 4d accompagnée par des vides sur les sites 4c donne une structure de type Cu_2MnAl (L2₁), et Un mélange dans les positions de Wyckoff 4a et 4b des atomes donne une structure de type CaF_2 (C1) et un mélange des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type CsCl (B2) Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative.

Tableau I.3 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler ,une distribution aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles conduit à un désordre de type tungstène(A2).

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a,4b,4c=4d	X,YZ	Cu_2MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m(N°.225)
4a,4b,4c	XYZ	$\text{LiAlSi}(\text{MgAgAs})^2$	C1 ^b	cF16	F-42m(N°.216)
4a=4b,4c	XZ_2	CaF_2	C1	cF12	Fm-3m(N°.225)
4a=4b=4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m(N°.229)
4a=4c,4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N°.227)
4a=4b,4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°.221)

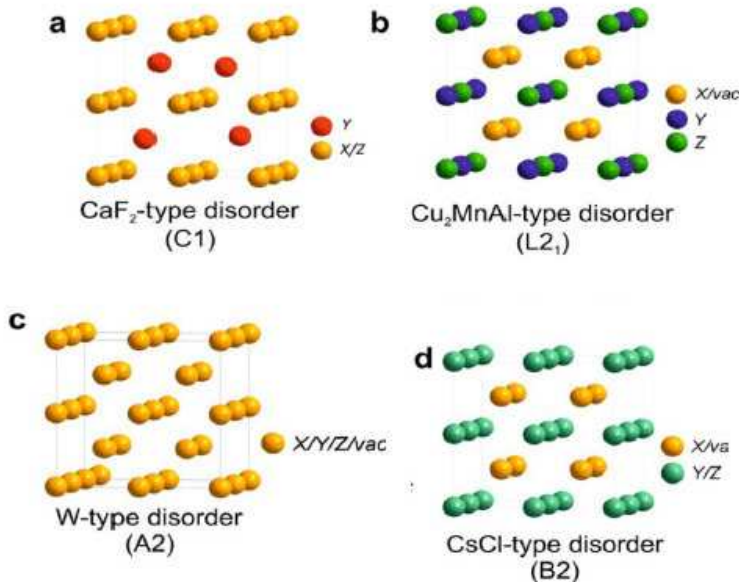


Figure I.19 : le désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type Cu_2MnAl , (c) désordre de type tungstène W. (d) désordre de type CsCl .

I.6.2. alliages Heusler :

La structure L21 présente une phase complètement ordonnée mais, souvent les alliages Heusler adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases B2, DO3 ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase A2.

La température de transition ordre-désordre est un facteur important pour obtenir un haut degré d'ordre dans les alliages Heusler. Cette température de transformation ordre-désordre a été étudiée pour plusieurs composés Heusler à base de Co [90], [91].

Du désordre peut intervenir pendant la cristallisation à différents degrés : il peut s'agir d'un désordre entre deux espèces chimiques uniquement tel que du désordre entre l'élément X et Y. S'il y a équiprobabilité d'occupation des sites entre X et Y, alors il s'agit de la structure DO3, entre l'élément X et Z. S'il y a équiprobabilité d'occupation des sites entre X et Z, alors c'est la structure B32a, ou entre l'élément Y et Z (Y et Z sont des atomes uniformément répartis). S'il y a équiprobabilité d'occupation des sites entre Y et Z, cela correspond à la structure B2 (structure de type CsCl).

Mais il peut également s'agir d'un désordre de plus grand ordre où les trois espèces chimiques se mélangent avec une probabilité d'occupation équivalente pour chaque élément chimique sur chaque site, il s'agit dans ce cas de la structure A2 (désordre entre le X et sous-réseaux YZ prend endroits) (Figure I.21).

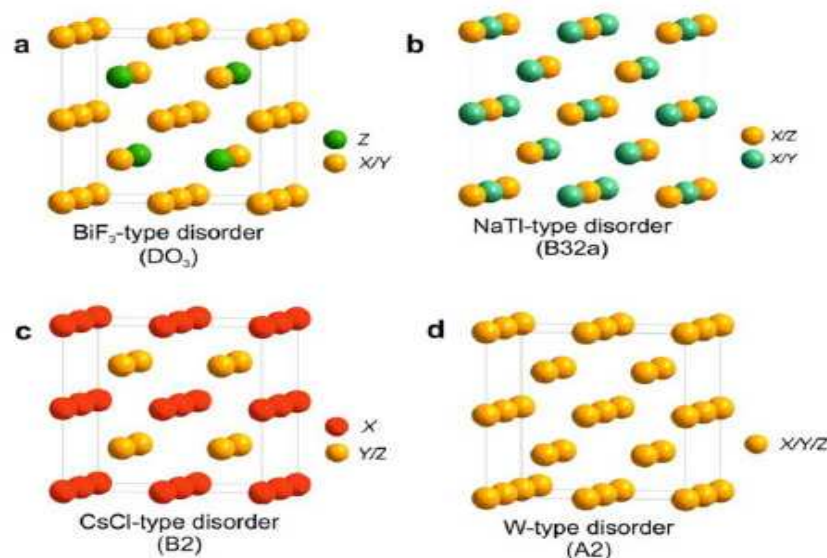


Figure I.20 : Phases cristallographiques incluant du désordre chimique tirées de Graf et al. [92]

Les travaux expérimentaux de Ravel et collègue. [93] et Picozzi et collègue, Raphael et collègue. [94], ont étudié l'effet des défauts ponctuels chez les Heusler demi-métalliques comme dans les composés Co_2MnSi et Co_2MnGe , [83] [95] pour expliquer la diminution de la polarisation en spin. Cette hypothèse a été prouvée par les travaux de Orgassa et al. [96] qui ont démontré l'effet du désordre atomique sur la structure électronique du composé NiMnSb .

Pour le Co_2MnSi la structure ordonnée $L2_1$ est stable jusqu'au point de fusion. Quatre situations ont été étudiées pour Co_2MnSi (Co_2MnGe montre un comportement similaire à l'exception de petites différences). En définissant les échanges comme conservant la stoechiométrie et donc considérés comme du désordre et les antisites comme un écart à la stoechiométrie

Le Tableau (2.3) présente des mesures expérimentales des paramètres de maille et Les phases de quelques alliages Heusler à base de cobalt, [114], [115], [116] [117]

Tableau I.4: Les phases et les paramètres de maille de quelques alliages Heusler à base de Cobalt.

<i>Heusler</i>	<i>Structure</i>	$a_{exp} (A^\circ)$
Co_2FeAl	B2	5.73
Co_2FeSi	$L2_1$	5.64
Co_2FeGa	$L2_1$	5.741
Co_2MnAl	B2	5.756
Co_2MnSi	$L2_1$	5.654
Co_2MnGe	$L2_1$	5.743
Co_2CrFeAl	B2	5.737

I.7 La règle Slater-Pauling pour les composés inverse Heusler

Dans le cas des alliages semi Heusler et alliages Heusler $L2_1$ Le comportement de SP aide la formulation d'une simple règle qui relie les propriétés électroniques et magnétiques également dans le cas des composés inverses Heusler renforcera l'intérêt sur les aimants demi-métalliques pour spintronique et applications magnéto électronique offre expérimentateurs à une base théorique plus

étendu pour la conception de nouveaux composés demi-métalliques. Dans le cas des métaux de transition et de leurs alliages, les atomes des niveaux d'énergie atomiques $3d$ et $4s$ s'élargissent pour former une structure de bande comme dans la Figure I.6.

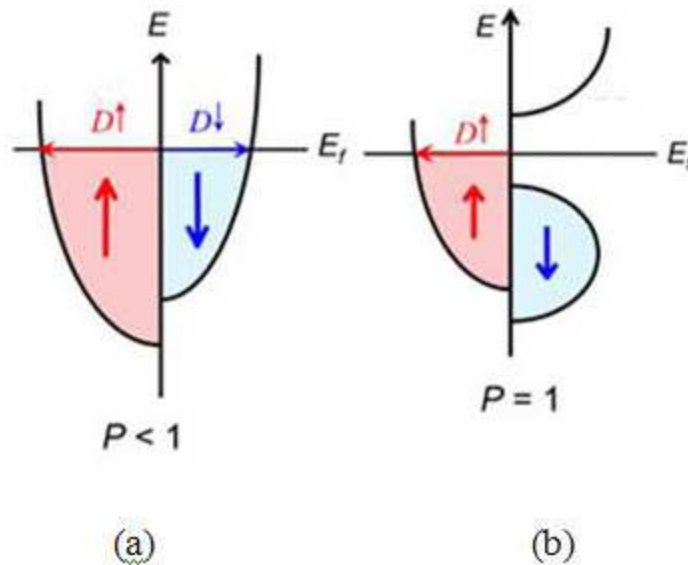


Figure I.21: Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique

Il existe un recouvrement important des orbitales d des deux atomes voisins et il s'agit alors d'une compétition entre les corrélations électroniques qui tendent à localiser les électrons et leur énergie cinétique de bande qui tend à les délocaliser. La densité d'état de la bande d étant plus importante que celle de l'orbitale s au niveau de Fermi, l'aimantation des métaux de transition et leurs alliages provient ainsi essentiellement de la bande d . Slater et Pauling ont montré dans deux publications que, dans le cas des alliages magnétiques binaires lorsque nous ajoutons un électron dans la bande de valence du composé (NV) il occupe seulement le spindown et le moment magnétique de spin total diminue d'environ $1 \mu_B$. [97], [98] la formation d'une structure cristalline différente, créer La modification du nombre d'électrons de valence à une valeur différente, par exemple $MnCrSb$, $FeMnSb$ et Mn_2Sb ne cristallisent pas dans la structure semi-Heusler [99], [100]. Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique d'un métal $3d$ peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence. La figure I.22 présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence m (NV). (comportement Slater-Pauling). Cette courbe contient deux parties : la partie positive ($+\mu_B/1e$) de la courbe de Slater-Pauling dont la concentrations des électrons de valence est élevées ($Nv \geq 8$) du

magnétisme itinérant. les structures trouvées sont les (cfc et hcp). et la partie négative ($-\mu_B/1e$). quand les électrons de valence sont de faibles concentrations ($N_v \leq 8$). les structures trouvées sont les bcc. Les alliages se plaçant sur la courbe négative présentent un magnétisme itinérant tandis que les composants se situant sur la courbe positive montrent plutôt un magnétisme localisé. Le moment magnétique est donné par l'équation : $m = N_v - 2n_{\downarrow}$

Où $2n_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le moment magnétique par atome est assumé être donné par la relation [101]:

$$m \approx N_v - 6$$

où N_v est le nombre d'électrons de valence

Fait intéressant un comportement similaire peut être également trouvé dans les alliages Heusler demi-métalliques. Il ont montré que dans le cas des composés semi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire, comme NiMnSb ($NV=22$) .PdMnBi $NV=22$ (Pd 10, Mn 7, and Bi 5). Le spin magnétique total (M_t) dans la cellule unitaire, en fonction du nombre total d'électrons de valence (NV), suivant la relation

$$M_t = NV - 18. [102]$$

tandis que dans le cas de l'alliage Heusler L21, il ya quatre atomes par maille cette relation devient

$$M_t = NV - 24. [103]$$

cette relation est dite règle de Slater-Pauling généralisée, équivalente au comportement Slater-Pauling pour les alliages binaires des métaux de transition [104]. comme les alliages Heusler à base de cobalt possèdent un nombre de valence entier, cette règle est utilisée pour déterminer leurs moments magnétiques [105], [106]

conséquence très intéressante de la règles SP sont les composés Heusler avec une valeur nulle de leur moment magnétique de spin total qui sont constitués de constituants magnétiques et qui appartiennent à une spéciale classe de antiferromagnétique demi- métalliques également connu comme ferrimagnétiques entièrement compensé

les composés semi-Heusler magnétiques ne sont stables que pour un certain nombre d'électrons de valence ($NV=22$) avec Mn ou un élément de terre rare sur le site du réseau octaédrique.

Le moment magnétique maximale d'un composé heusler est $7 \mu_B$, et devrai se produire quand chacun des 15 états majoritaires d est occupé ,de façon analogue pour un alliage demi heusler le moment magnétique maximale est $5 \mu_B$.

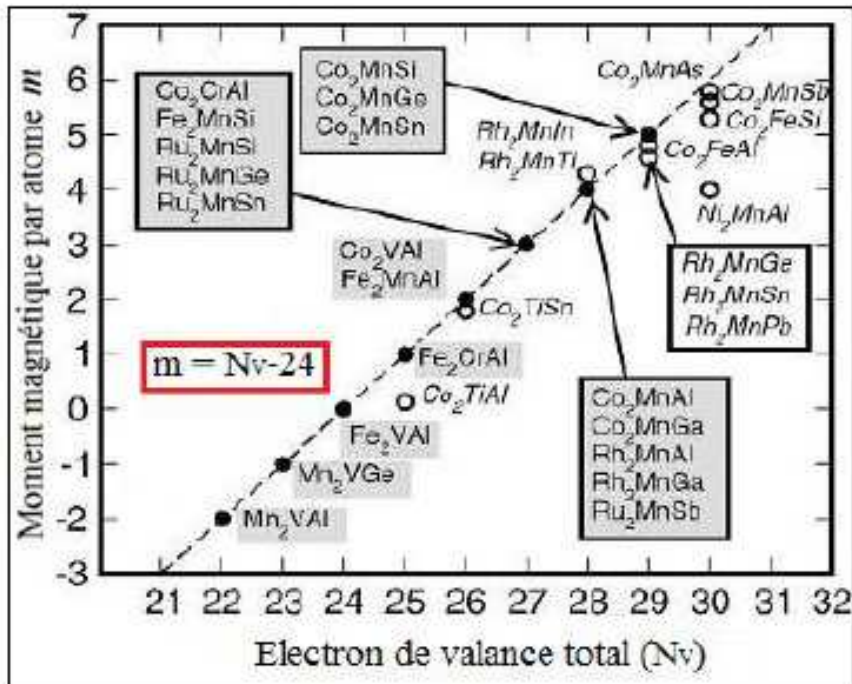


Figure I.22: La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence [107]

Dans la Fig. I.22 présente le moment magnétique de spin total par rapport au nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire pour les composés inverse Heusler X_2YZ ou $X=Sc, Ti, V, Cr$ ou Mn , Y est un atome de métal de transition de Ti à Zn , et $Z=Al, Si$ ou As . qui ont été jugées être des demi-métaux. S. Skaftouros [108] et collègue ont pris en compte dans tous les cas que le gap demi-métallique dans la densité d'états (DOS) est situé dans la bande de spin-down. Dans les cas de moments magnétiques de spin total négatif dans la figure, les états de spin-up sont les minorités et les états de spin-down sont les majorités. ces résultats peuvent être regroupées selon trois lignes représentant trois variantes de la règle de SP. Le long de la ligne $M_t = Z_t - 18$ il a trouvé que les alliages à base de Sc et Ti , le long de la ligne $M_t = Z_t - 24$ nous trouvons les alliages avec $X = Cr$ ou Mn , et enfin le long de la ligne $M_t = Z_t - 28$ nous trouvons les composés où Y est Cu ou Zn . Les alliages avec $X = V$ sont dispersés entre les deux premières lignes. Une conséquence très intéressante de la Règles de SP sont les composés Heuslers avec une valeur nulle de leur moment magnétique de spin total qui sont faites de Constituants magnétiques et qui appartiennent à une spéciale classe de antiferromagnétique demi-métalliques également connu comme ferrimagnétiques entièrement compensé. [109], [110]

Tous les échanges atomiques peuvent changer l'hybridation locale des orbitales. Les moments magnétiques provenant des électrons de valence localisés au niveau des orbitales d peuvent être affectés par cet échange Interatomique.

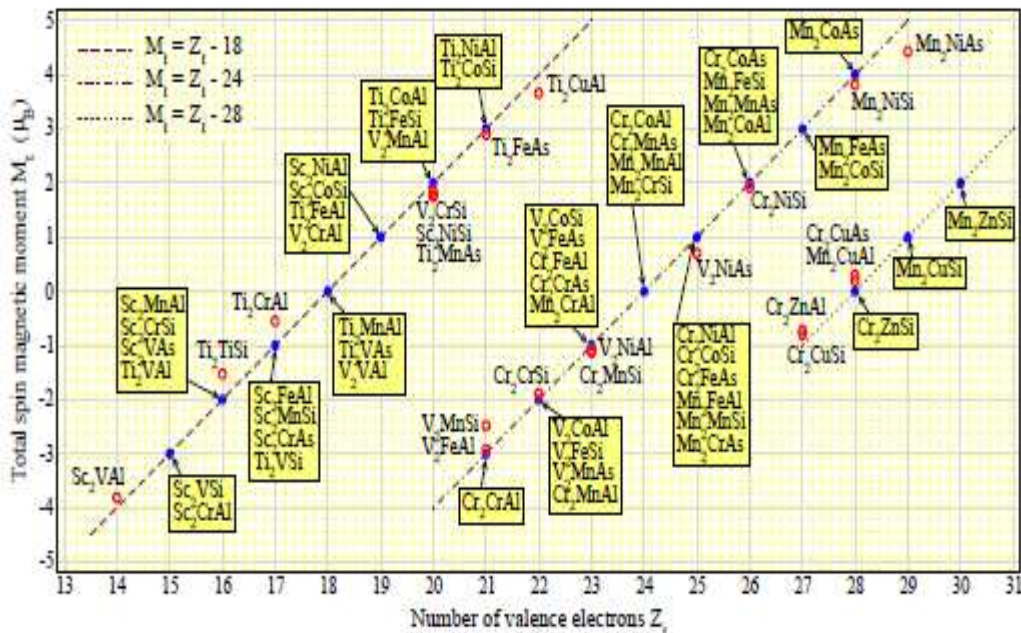


Figure. **1.23.** Nombre des moments magnétiques de spin par cellule unitaire (en μ_B) en fonction du nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire de plusieurs composés à l'étude. Les lignes représentent les trois formes différentes de la règle Slater - Pauling. Les composés au sein des trames ombragées suivent l'une de ces règles et ils sont des demi- métaux parfaits, tandis que le reste des alliages légèrement dévient et on note leur moment magnétique total de spin avec un cercle rouge ouverte. Remarquez que le signe de moments magnétique de spin a été choisi de sorte que le gap demi- métallique est dans la bande spin down. [108]

En conclusion, S. Skaftouros et collègue ont présenté de nombreuses Principes fondamentaux calculs sur les composés totalement inverses Heusler ayant la formule chimique X_2YZ où ($X = \text{Sc, Ti, V, Cr}$ ou Mn), ($Z = \text{Al, Si}$ ou As) et le Y varie de Ti a Zn . Plusieurs de ces alliages ont été identifiés à être aimants demi-métalliques. avec l'apparition d'une demi-métallicité est associé dans tous les cas à un comportement de SP du moment de spin-magnétique total. Quand X est Sc ou Ti , le moment magnétique de spin total par unité de formule de μ_B suit la règle $M_t = Z_t - 18$ où Z_t est le nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire. Lorsque $X = \text{Cr}$ ou Mn , la variante suivies par M_t est $M_t = Z_t - 24$, et lorsque $X = \text{V}$ la forme de la Règle de SP est matériel spécifique. Les deux formes de la

règle de la SP ont été expliqués fondée sur des arguments d'hybridation simples des métaux de transition d'orbitales d.1 Enfin, nous ont montré que, lorsque X est Cr ou Mn , Y est Cu ou Zn, les composés demi-métalliques suivent un $Mt = Zt - 28$ en raison des orbitales d entièrement occupée de Cu (Zn). Dans le cas de semi Heusler et alliage Heusler -L21 aggrave la formulation des règles de SP offre une base théorique sur laquelle la conception expérimentale de nouveaux matériaux a eu lieu.

I.8 Application des alliages Heusler pour les dispositifs magnétorésistances

L'idée générale de l'électronique de spin est basée sur le passage du courant d'électrons dans des matériaux ferromagnétiques et d'utiliser l'influence de spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Un métal ferromagnétique par définition n'a pas une population égale de spin up et down, cette différence se traduit par un écart des énergies de ceux-ci dans une représentation classique de densité d'états (DOS), illustrée sur la figure I.24.

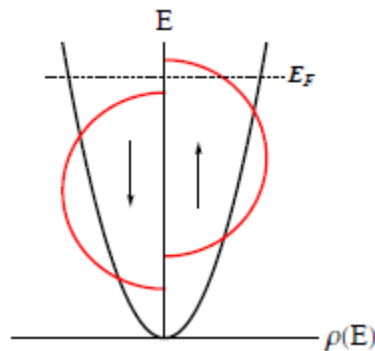


Figure I.24 – Densité d'états typique d'un métal ferromagnétique. Bandes rouges (noires) : orbitales 3d (s).

Dans cette configuration les états autour du niveau de Fermi – responsable de la conduction électrique – induisent une conductivité différente si l'on tient compte du spin ; on peut donc définir deux courants, un de spin up et l'autre de spin down. Cette idée a été mise en lumière en 1936 par Mott pour expliquer des anomalies de résistivité mesurées sur des métaux de transitions à la température de Curie. Elle est à l'origine de la magnétorésistance géante, découverte bien plus tard.

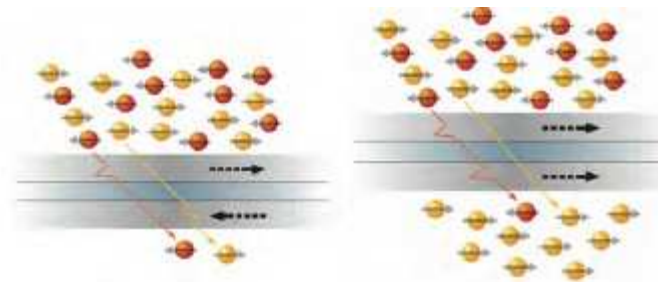


Figure I.25 Illustration de l'effet de l'aimantation des couches magnétiques sur les porteurs de charge responsables du phénomène de magnétorésistance géante.

Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Fert et Grünberg (Figure I.25) [111], [112] en 1988, ce domaine se développe autour de trois grands défis : augmentation du taux de magnétorésistance, injection de spin d'un matériaux ferromagnétique vers un matériau semi-conducteur et le phénomène de transfert de spin.

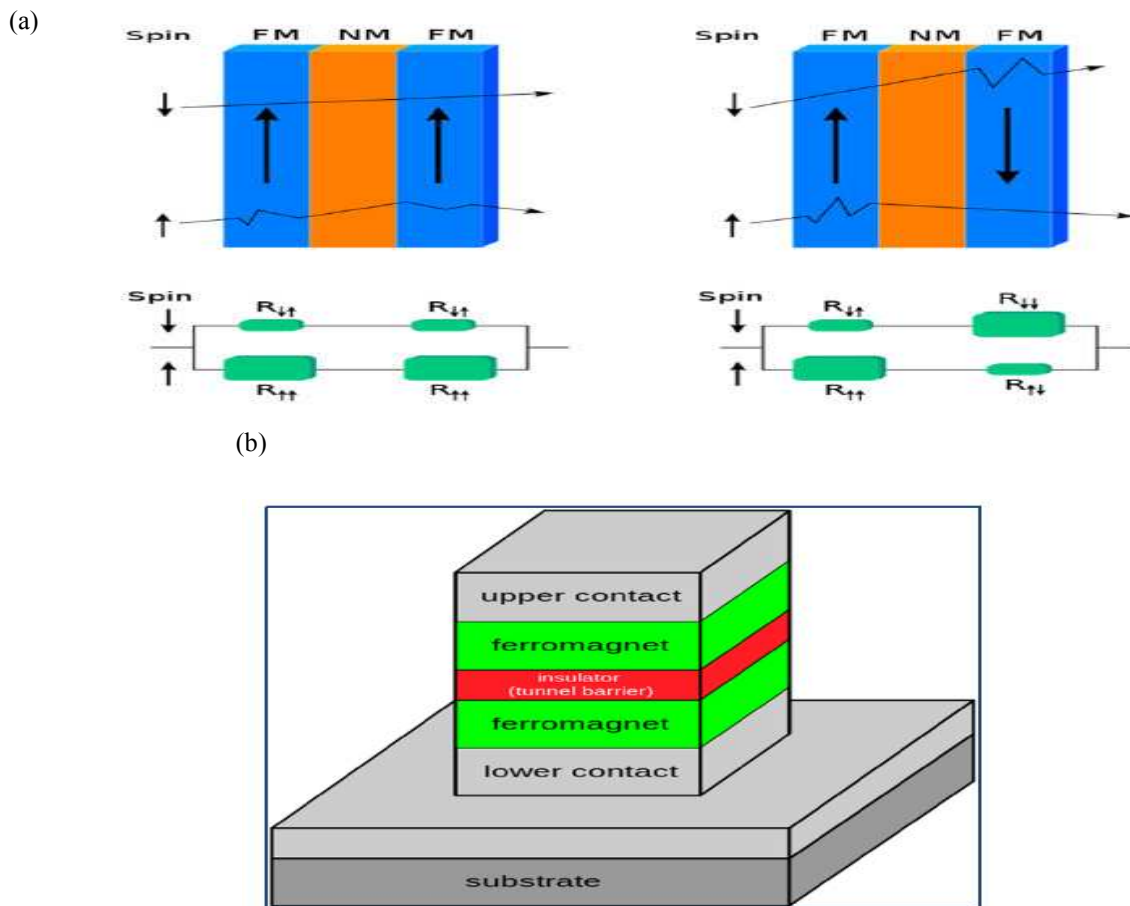


Figure I.26 : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. (a) Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. (b) Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.

Fait intéressant, le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est à dire un dispositif tunnel **Figure I.26** avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques semi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques semi-métalliques, tels que les composés Heusler.

Autre application c'est la construction des ailes des avions qui s'adapte avec le climat, dans la technologie médicale avec un capteur GMR qui permette la détection du concert plus avancés est l'informatique quantique **Figure I.27**.



Figure I.27 : application de la GMR dans l'informatique quantique.

Références

- [1] (de) Heusler F., « Über magnetische Manganlegierungen », *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 5, 1903, p. 219 ([texte integrale](#) [[archive](#)])
- [2] Knowlton A.A. and Clifford O.C., « The Heusler alloys », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 8, 1912, p. 195–206 ([lien DOI](#)[[archive](#)])
- [3] Richard M and Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-VCH, 1993, 201 p. (ISBN 0780310322)
- [4] Bouchard M., thèse de doctorat, Imperial College London, 1970
- [5] Bradley A.J. and Rogers J.W., « The Crystal Structure of the Heusler Alloys », *Proc. Roy. Soc.*, vol. A144, n° 852, 1934, p. 340–359 ([lien DOI](#)[[archive](#)])
- [6] Nesterenko Y.H.G., Osipenko I.A. and Firstov S.A., « ... », *Fiz. Metal. Metalloved.*, vol. 27, 1969, p. 135
- [7] Ohoyama T., Webster P.J. and Williams K.C., « The ordering temperature of Cu_2MnAl », *J. Phys. D*, vol. 1, n° 7, 1968, p. 951 ([lien DOI](#) [[archive](#)])
- [8] West D.R.F. and Lloyd Thomas D., « The constitution of copper rich alloys of the copper-manganese-aluminum system », *Journal of Industrial Metals*, vol. 85, 1956, p. 97
- [9] Johnston G.B. and Hall E.O., « Studies on the Heusler alloys—I. Cu_2MnAl and associated structures », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 29, n° 2, 1968, p. 193-201 ([lien DOI](#) [[archive](#)])
- [10] Oxley D.P., Tebble R.S. and Williams K.C., « Heusler Alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 34, n° 4, 1963, p. 1362
- [11] Endo K., Ohoyama T., and Kimura R., « On the Magnetic Moment of Mn in Aluminum Heusler Alloy », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 19, n° 8, 1964, p. 1494–1495 ([lien DOI](#) [[archive](#)]))
- [12] Geldart D.J.W. and Ganguly P., « Hyperfine Fields and Curie Temperatures of the Heusler Alloys Cu_2MnAl , Cu_2MnIn , and Cu_2MnSn », *Physical Review*, vol. B1, n° 7, 1970, p. 3101 ([lien DOI](#) [[archive](#)])

- [13] A. Yanase and K. Siratori, "Band Structure in the High Temperature Phase of Fe₃O₄," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 53, no. 1, pp. 312–317, Jan. 1984.
- [14] Z. Zhang and S. Satpathy, "Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 24, pp. 13319–13331, Dec. 1991.
- [15] K. Schwarz, "CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 16, no. 9, pp. L211–L215, Sep. 1986.
- [16] J.-H. Park, Vescovo E., Kim H.-J., Kwon C., Ramesh R., and Venkatesan T., "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet," *Nature*, vol. 392, pp. 794–796, Apr. 1998.
- [17] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 1507–1523, Mar. 2007.
- [18] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic
- [19] F. Heusler, *Verh. dt. phys. Ges.* **5**, 219 (1903).
- [20] H. Itoh, T. Nakamichi, Y. Yamaguchi, and N. Kazama, *Trans. Japan Inst. Met.* **24**, 265 (1983).
- [21] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1909 (1997).
- [22] H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y. Onuki, and T. Komatsubara, *J. Magn. Mater.* **76**, 467 (1988).
- [23] J. Winterlik, G. H. Fecher, C. Felser, M. Jourdan, K. Grube, F. Hardy, H. von Löhneysen, K. L. Holman, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **78**, 184506 (2008).
- [24] K. Benabadji, Mémoire de Magister, (A B B) Tlemcen, (2009).
- [25] "Magnetic shape memory alloys" sur le site de l'Institut pour la recherche en matériaux et physique du solide de Dresde [archive]
- [26] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl Phys Lett* **88** (2006) 032503.
- [27] S. Wurmehl, H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J Phys Condens Matter* **18** (2006) 6171.
- [28] F. Casper, C. Felser, *Z Allgem Anorg Chem* **634** (2008) 2418.
- [29] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, **61** :2472–2475, Nov 1988.

- [30] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39 :4828–4830, Mar 1989.
- [31] : Wolfgang Pauli ; Zeitschrift fur Physik 31 (1925) 373.
- [32] :Fert, Baibich.
- [33] R. A. de Groot and F. M. Mueller, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [34] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, “Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited),” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, 2002.
- [35] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Half-metallic graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [36] Z. Gercsi and K. Hono, “*Ab initio* predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co₂Fe-based Heusler alloys,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 32, p. 326216, Aug. 2007.
- [37] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Mühling, P. Gülich, and R. J. Cava, “Large negative magnetoresistance effects in Co₂Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al,” *J. Solid State Chem.*, vol. 176, no. 2, pp. 646–651, Dec. 2003.
- [38] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, “Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al: A first-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 14, Apr. 2004.
- [39] X. Xu, Y. Wang, D. Zhang, and Y. Jiang, “Electronic structures and the spin polarization of Heusler alloy Co₂FeAl surface,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 263, p. 012016, Jan. 2011.
- [40] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.* 39, 1 (2011).
- [41] K. Kurosaki, H. Muta, Y. Endo, A. Charoenphakdee, M. Uno, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* 486(2009)507.
- [42] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31 (1976)1540.
- [43] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* 8 (2006)560.
- [44] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges* 5 (1903) 219.

- [45] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *Electrochim Acta* 52 (2007) 5339.
- [46] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* 68 (2003) 104330.
- [47] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* 79 (1997) 1909.
- [48] Y. Nishino, S. Deguchi, and U. Mizutani, *Phys. Rev. B* 74(2006)115115.
- [49] M. Puselj, Z. Ban, *Croat Chem Acta* 41 (1969) 79.
- [50] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, *Nat. Phys.* 5, 438 (2009).
- [51] G.D. Liu, X.F. Dai, H.Y. Liu, J.L. Chen, Y.X. Li, G.H. Wu, Gang Xiao, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 014424.
- [52] J. Winterlik, G. H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C. A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, and M. Wjcik, *Phys. Rev. B* 83, 174448 (2011).
- [53] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* 99, 222510 (2012).
- [54] K. Ozdogan, I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) L34.
- [55] K. Ozdogan and I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, L34 (2009).
- [56] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59 (1990) 469.
- [57] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25 (2002) 309.
- [58] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges* 5 (1903) 219.
- [59] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D* **40**, 1507 (2007).
- [60] L. Spina, Y.Z. Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C. Belin, *Z Kristallogr* 218 (2003) 740.
- [61] H. Nowotny, F. Holub, *Monatsh Chem.* 91 (1960) 877.
- [62] J.J. Martin, *J Phys Chem Solids* 33 (1972) 1139.
- [63] R. Juza, F. Hund, *Naturwiss* 33 (1946) 121.
- [64] F. Kalarasse, B. Bennecer, *J Phys Chem Sol* 67 (2006) 846.
- [65] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, *Phys Rev B* 81 (2010) 075208.
- [66] Tobola, J., J. Pierre, Kaprzyk, S., Skolozdra, R. V., M. A. Kouacou., 1998. *J. Phys. Condens.*

Matter10,1013.

[67] B. Balke, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, C. Felser, Kobayashi, K., Ikenaga, E., Kim, J.-j., Ueda, S., 2006. *phys. Rev. B* 74, 104405.

[68] Offernes, L., Ravindran, P., Kjekshus, A., 2007. *J. Alloys Compd.* 439, 37.

[69] J. Pierre, R.V. Skolozdra, M.A. Kouacou. 1994. *J. Magn. Mater.* 134, 95.

[70] Feng Ye, Rhee JY, Wiener TA, Lynch DW, Hubbard B E, Severs AJ, Schlagel D L, Lograsson T A, and Miller L L 2001 *Phys. Rev. B* 63, 165109.

[71] K. Endo, H. Matsuda, K. Ooiwa, M. Iijima, K. Ito, T. Goto, *J Phys Soc Jpn* 66 (1997) 1257.

[72] N. Kawamiya, Y. Nishino, M. Matsuo, S. Asano, *Phys Rev B* 44 (1991) 12406.

[73] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. 2002.

[74] T. Graf, G.H. Fecher, J. Barth, J. Winterlik, C. Felser, *J Phys D Appl Phys* 42 (2009) 084003.

[75] J. Barth, B. Balke, G.H. Fecher, H. Stryhanyuk, A. Gloskovskii, S. Naghavi, *J Phys D Appl Phys* 42 (2009) 185401.

[76] S. Chadov, X.-L. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser, and S.-C. Zhang, *Nature Materials* 9, 541 (2010).

[77] H.-J. Zhang, S. Chadov, L. Muchler, B. Yan, X.-L. Qi, J. Kübler, S.-C. Zhang, and C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* 106, 156402 (2011).

[78] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil, and M. Z. Hasan, *Nature Materials* 9, 546 (2010).

[79] J.A. Van Vechten, *Phys Rev* 117 (1969) 1007.

[80] D.M. Wood, A. Zunger, R. de Groot, *Phys Rev B* 31 (1985) 2570.

[81] K. Kuriyama, K. Kushida, R. Taguchi, *Solid State Commun.* 108 (1998) 429.

[82] R. Bacevicz, T.F. Ciscek, *Appl Phys Lett* 52 (1988) 1150.

[83] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, *Phys Rev B* 81 (2010) 075208.

[84] B. A. Bernevig, T. L. Hughes and S.-C. Zhang, *Science*, 314, 1757 (2006).

[85] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Science*, 318, 766 (2007).

[86] X.M. Zhang a, E.K. Liu a, Z.Y. Liu b, G.D. Liu c, G.H. Wu a, W.H. Wang a.

[87] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, "Atomic disorder effects on half-metallicity of the

- full-Heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 14, Apr. 2004.
- [88] K. Kämper, W. Schmitt, G. Güntherodt, R. Gambino, and R. Ruf, “CrO₂—A New Half-Metallic Ferromagnet?,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, no. 24, pp. 2788–2791, Dec. 1987.
- [89] G. H. Fecher and C. Felser, “Substituting the main group element in cobalt–iron based Heusler alloys: $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Six}$,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 1582–1586, Mar. 2007.
- [90] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida, “Phase stability and magnetic properties of L21 phase in $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Six})$ Heusler alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 9, pp. 723–726, May 2008.
- [91] H. Kijima, T. Ishikawa, T. Marukame, H. Koyama, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, “Epitaxial Growth of Full-Heusler Alloy Co_2MnSi Thin Films on MgOBuffered MgO Substrates,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, no. 10, pp. 2688–2690, Oct. 2006.
- [92] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.* 39, 1 (2011).
- [93] B. Ravel, M. Raphael, V. Harris, and Q. Huang, *Phys. Rev. B* 65, 184431 (2002).
- [94] M. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. Willard, S. Cheng, B. Das, R. Stroud, K. Bussmann, J. Claassen, and V. Harris, *Phys. Rev. B* 66, 104429 (2002).
- [95] S. Picozzi and A. J. Freeman, *J. Phys. Condens. Matter* 19, 315215 (2007).
- [96] D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler, *Phys. Rev. B* 60, 13237 (1999).
- [97] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 49, 931 (1936).
- [98] L. Pauling, *Phs. Rev.* 54, 899 (1938).
- [99] R.A. de Groot, A.M. van der Kraan, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater* 61 (1986) 330.
- [100] R.A de Groot, *Physica B* 172 (1991) 45.
- [101] S. Wurmehl, G. Fecher, H. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, “Geometric, electronic, and magnetic structure of Co_2FeSi : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 18, Nov. 2005.
- [102] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, “Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 14, Apr. 2004.
- [103] X. Xu, Y. Wang, D. Zhang, and Y. Jiang, “Electronic structures and the spin polarization

- of Heusler alloy Co₂FeAl surface,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 263, p. 012016, Jan. 2011.
- [104] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, “Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- [105] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, “Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 19, p. 193001, May 2010.
- [106] J. Kübler, “First principle theory of metallic magnetism,” *Phys. BC*, vol. 127, no. 1–3, pp. 257–263, Dec. 1984.
- [107] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, “Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.
- [108] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Savaş, and I. Galanakis
- [109] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Savaş, and B. Aktas, *Phys. Rev. B* 75, 172405 (2007); *ibid.*, *Phys. Rev. B* 75, 092407 (2007).
- [110] H. van Leuken and R. A. de Groot, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1171 (1995).
- [111] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, and F. Petroff, “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, pp. 2472–2475, Nov. 1988.
- [112] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 7, pp. 4828–4830, Mar. 1989.
- [113] M.E.Hasan and C.L.Kane, “Topological insulators” arXiv:1002.3895v1, vol.1,2010.
- [114] D. Berling, S. Zabrocki, R. Stephan, G. Garreau, J. L. Bubendorff, A. Mehdaoui, D. Bolmont, P. Wetzl, C. Pirri, and G. Gewinner, “Accurate measurement of the in-plane magnetic anisotropy energy function in ultrathin films by magneto-optics,” *J. Magn. Mater.*, vol. 297, no. 2, pp. 118–140, Feb. 2006.
- [115] S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H. D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura, and H. Ohno, “A perpendicular-anisotropy CoFeB–MgO magnetic tunnel junction,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 9, pp. 721–724, Sep. 2010.

[116] D. C. Worledge, G. Hu, D. W. Abraham, J. Z. Sun, P. L. Trouilloud, J. Nowak, S. Brown, M. C. Gaidis, E. J. O'Sullivan, and R. P. Robertazzi, "Spin torque switching of perpendicular Ta|CoFeB|MgO-based magnetic tunnel junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 2, p. 022501, 2011.

[117] W.-G. Wang, M. Li, S. Hageman, and C. L. Chien, "Electric-field-assisted switching in magnetic tunnel junctions," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 64–68, Nov. 2011.

[118] Handbook of Magnetic Materials, Volume 21 publié par K.H.J. Buschow

[119] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, *Phys. Rev. B* 69, 094423 (2004).

Chapitre II

Méthodes de calcul

Chapitre II	Méthodes de calcul
II.1 Introduction.....	56
II-2 La méthode FP-LMTO.....	56
II-2-1-Introduction	56
II.2.2 L'équation de Schrödinger.....	56
II.2.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	57
II .2.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock	58
II .2.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	58
II.2.6 Les Approximations de l'énergie d'échange et de corrélation	59
II.2.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)	59
II.2.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	60
II.2.7 Equations de Kohn et Sham.....	61
II.2.8 La méthode "Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital" FP-LMTO.....	62
II.2.8.1 L'approximation Muffin-Tin (MT)	63
II.2.8.2 Fonctions de base.....	63
II.2.8.2.1 Sphères Muffin-tin.....	63
II.2.9 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions».....	65
II.2.9.1 Propriétés de base	65
II.2.9.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	65
II.2.9.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel.....	66
II.2.10 Augmentation dans la méthode	66
II.2.11 La contribution d'échange et de corrélation	66
II.2.12 Les fonctions d'ondes.....	67
II.2.13 Calcul de la densité de charge.....	67

II.2.14 Harmoniques sphériques	68
II.2.15 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	69
II.3. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	70
II.3.1. Les fonctions de base.....	71
II-3.2 Représentation de la densité de charge et le potentiel	72
II-3-2.1 Construction des étoiles	72
II.3.2. 2La solution de l'équation de Poisson.....	74
II.3.3. Le potentiel d'échange et de corrélation.....	77
II.3.4 Les fonctions de base de la méthode LAPW.....	79
II.3.4.1. Construction des fonctions radiales	80
II.3.4.2. Les fonctions radiales relativistes	81
II.3.4.3 Les coefficients a_{lm} et b_{lm}	83
II.3.4.4 Synthèse de l'hamiltonien et de matrices de chevauchement.....	84
II.3.5 Augmentation LAPW et LMTO.....	85
Références.....	89

II.1 Introduction

La physique de la science des matériaux est concernée fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Parmi ces méthodes qu'on rencontre celles citées dans ce chapitre: La méthode Linéaire Muffin- Tin Orbitale (LMTO) et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) [1] ».

II-2 La méthode FP-LMTO

II-2-1-Introduction :

pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...) et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Cependant, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2.2 L'équation de Schrödinger

Au début du 20^{ème} siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par une équation fondamentale, de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

Tel que :

E est l'énergie du système.

Ψ la fonction d'onde électrons/ions .

H_{tot} est l'Hamiltonien exact d'un cristal .

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II. 2})$$

Donc l'Hamiltonien (II.2) s'écrit:

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 3})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum v_{e-e} + \sum v_{N-N} - \sum v_{e-N} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II. 4})$$

En général, il n'est pas possible de résoudre ce système d'équations par le recours à des approximations.

II.2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [2] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. l'hamiltonien des électrons H_e donné par:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{II. 5})$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ peut alors s'écrire :

$$\Psi(\vec{x}, \vec{R}) = \psi(\vec{x}, \vec{R})\chi(\vec{R}) \quad (\text{II. 6})$$

Ou:

- $\psi(\vec{x}, \vec{R})$, est la fonction d'onde électronique.
- $\chi(\vec{R})$, est la fonction d'onde des ions.

Cela revient donc à calculer l'énergie en résolvant l'équation de Schrödinger électronique:

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} v_{e-e}(\vec{r}) - \sum_{i,I} v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \psi(\vec{x}, \vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R})\psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II. 7})$$

Les solutions de l'équation (II.7) représentent les énergies ε_n des états électroniques n.

II .2.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock :

L'une des premières méthodes permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique fut celle de Hartree[3] qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques, L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens mono-électroniques comme suit:

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II. 8})$$

Avec :

$$H = \sum_i H_i = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{e-N}(\vec{r}_i, \vec{R}) + v_{e-e}(\vec{r}_i) \right] \quad (\text{II. 9})$$

L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{II. 10})$$

$$E = \sum_i E_i \quad (\text{II. 11})$$

avec :

$$H_i \phi_i = E_i \phi_i \quad (\text{II. 12})$$

Donc Le système d'équation (II-7) se résout de manière auto-cohérente.

Le champ moyen de Hartree permet de ramener l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron.

La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'onde mono électroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange, il est donné par [4] et [5]. :

$$\psi_{1,n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) \dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) \dots & \phi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 13})$$

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{II. 14})$$

II .2.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des

travaux de Thomas [6] et Fermi [7], et par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham[8].

la valeur minimale de la fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ est l'énergie exacte de l'état fondamental [9]. la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Cette idée est montrée par Hohenberg et Kohn (1964)[9].

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.15})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

$$H = T_e(p) + V_{ee}(r) + V_{ext}(r, R) \quad (\text{II.16})$$

En conséquence pour obtenir la densité $\rho_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'hamiltonien (II.16) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Ceci grâce à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (\text{II.17})$$

$$= \int [T_e + V_{ee} + V_{ext}] \rho_0 d^3 r_\alpha \quad (\text{II.18})$$

$$E_{V_{ext}} = F[\rho] + \int \rho(r) V_{ext} dr \quad (\text{II.19})$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur $F[\rho]$.

II.2.6 Les Approximations de l'énergie d'échange et de corrélation

II.2.6.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), La plus simple consiste à supposer que $E_{xc}[\rho]$ est une fonctionnelle locale de la densité (LDA).

L'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.20})$$

Où

$\varepsilon_{xc} = [\rho(r)]$: est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule . Par ailleurs, elle est divisée en deux contributions : énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.21})$$

II.2.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(r)|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. On obtient alors l'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation) [10] [11] : MacDonald, A. H., Pickett, W. E. and Koelling, D.D. (1980). J. Phys. **C13**, 2675.

qui donne :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla_n(r)] d^3r \quad (\text{II.22})$$

par utilisation de cette approximation Plusieurs calculs sur des matériaux différents ont été effectués : Singh et Ashkenazi (1992) [12]; Korling et Haglund (1992) [13]; Perdew, Burke, et Ernzerhof (1996) [14] ; Perdew et Wang[15].

II.2.7 Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [07] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\}\Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.23})$$

Où la densité est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Psi_i^*(r) \cdot \Psi_i(r) \quad (\text{II.24})$$

Les deux derniers potentiels V_H et V_{xc} s'écrivent en fonction de ρ :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II.25})$$

$$\text{Et : } V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.26})$$

Les deux théorèmes du développement de la théorie de la fonctionnelle de densité sont comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dr \quad (\text{II.27})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{II.28})$$

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr dr' + G[\rho] \quad (\text{II.29})$$

Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Le deuxième théorème considère que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de l'état fondamental est :

$$E = (\rho_0) = \text{Min } E (\rho) \quad (\text{II.30})$$

II.2.8 La méthode “Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital“ FP-LMTO :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est utilisée pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité. 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'ai aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

II.2.8.1 L'approximation Muffin-Tin (MT) :

L'approximation muffin-tin est introduite principalement pour décrire un potentiel cristallin, elle se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrivent bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages.

Il est évident que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à côté de la région intra-

atomique. Ceci est effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode FP-LAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) [16].

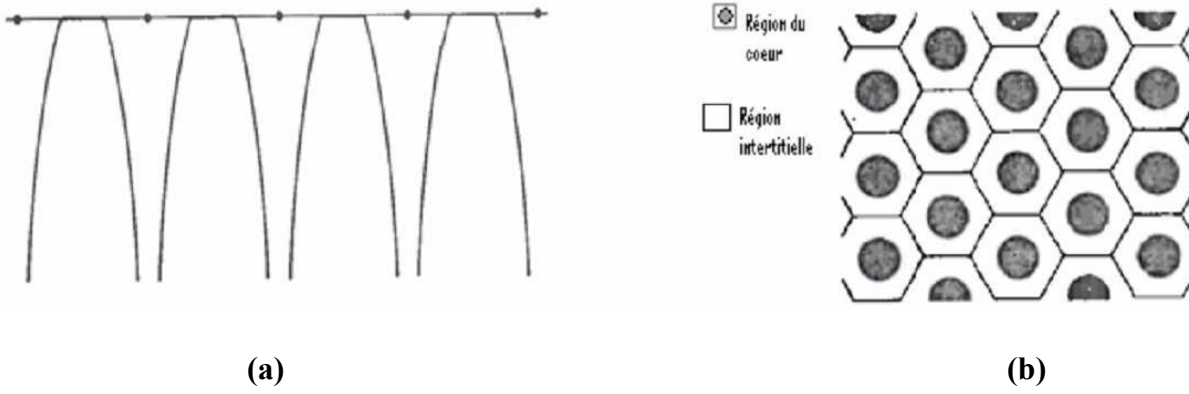


Figure II.1 : (a) Potentiel de muffin-tin tracé le long d'une rangée d'ion.

(b) Le potentiel de muffin tin est constant (nul) dans les régions interstitielles et représente un ion isolé dans chaque région de cœur [16].

Le potentiel de muffin-tin peut être formellement défini pour tout (r) par :

$$\begin{aligned} U(r) &= V(r - R), \text{ lorsque } r - R < r_0 \text{ (région de cœur ou atomique)} \\ &= V(r_0) = 0, \text{ lorsque } r - R > r_0 \text{ (région interstitielle)} \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

$$U(r) = \sum_R V(r - R) \quad (\text{II.32})$$

Dans ce qui suit, nous allons exposer les développements de la méthode FP-LMTO. On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.33})$$

$$V_\tau(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.34})$$

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

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \Psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.35})$$

$$\Psi_{\kappa\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (\text{II.36})$$

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} \left(\left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle \right) A_{Lk\tau}^{k\lambda} \quad (\text{II.37})$$

II.2.8.2 Fonctions 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 des solutions

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$.

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

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau > S_\tau \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire Φ_ν et Φ_ν avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.2.8.2.1 Sphères Muffin-tin :

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lkr}(r - R - \tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r - R - \tau) \quad (\text{II.39})$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.40})$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L\tau L\tau}^k$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l\tau} = \frac{1}{\text{Sr}(2l+1)}$

on obtient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lkr}^H(r_{\tau'})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.41})$$

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

$J_{Lk\tau}(r_{\tau}) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau})$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau})$ est une combinaison linéaire de ϕ_v , et $\dot{\phi}_v$ 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 :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = \Phi_{Lkr}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.42})$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = H_{Lkr}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.43})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lkr}^H(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) \quad (\text{II.44})$$

$$\Phi_{Lkr}^J(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) \quad (\text{II.45})$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II.46})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II.47})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II.48})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II.49})$$

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

$$\int_0^{S\tau} \phi_{\nu l\kappa\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{\nu l\kappa\tau} \dot{\phi}_{\nu l\kappa\tau} \right\} = 1 \quad (\text{II.50})$$

$$\int_0^{S\tau} \dot{\phi}_{\nu l\kappa\tau}(r) \phi_{\nu l\kappa\tau}(r) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II.51})$$

II.2.9 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.

II.2.9.1 Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [17], [18]. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard proportionnelle à $(-ikr)$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r = 0$.

II.2.9.2 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 $\mathbf{h}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{e}^{-k\mathbf{r}} / \mathbf{r}$ où \mathbf{k} définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $\mathbf{r} = |\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation

$$\text{de : } (\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II.52})$$

La forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une

$$\text{gaussienne : } (\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{II.53})$$

L'application de cette opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II.54})$$

Plusieurs quantités peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions [18].

II.2.9.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel :

La première 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.

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 pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} H_i^*(r)V(r)H_j(r)dr \quad (\text{II.55})$$

Peuvent être calculés plus efficacement.

II.2.10 Augmentation 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. 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 lisses « 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 [19], en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [20] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété.

II.2.11 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.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \rho_{L=0\tau}(r_\tau)Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_\tau) i^L Y_L(\hat{r}) = \rho_\tau^{sph}(r_\tau) + \delta\rho_\tau(r_\tau) \quad (\text{II.56})$$

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_\tau(r_\tau)] = V^{xc}[\rho_\tau^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 \quad (\text{II.57})$$

Où

$$[\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 = \delta^2\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.58})$$

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

$$V^{xc}(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \quad (\text{II.59})$$

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

$$\mu_{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad ; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \quad ; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad .$$

II.2.12 Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II-51) 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.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II.60})$$

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

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II.61})$$

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

$$S_{Lk\lambda}^{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{L'k'} S_{L\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II.62})$$

II.2.13 Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composants, 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.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_{\tau}) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.63})$$

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 $T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.64})$$

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

$$T_{l'm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II.65})$$

II.2.14 Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.66})$$

Qui est ortho normalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{m'l'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{nl} \delta_{m'm} \quad (\text{II.67})$$

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 :

$$Y_L^*(\hat{r})Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II.68})$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.69})$$

$$C_{l'm'lm}^{l''-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l''-m'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m'-m} \quad (\text{II.70})$$

II.2.15 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

les fonctions LMTO sont construites pour être semblable 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 des sphères 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 rapide , 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. Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites.

Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome orienté. 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 fournis 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 peuvent être 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 indiqués.

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 $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde. Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

II.3. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode LAPW [21], [22] [23], [24], [25], [26] est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, un cristal, et cela en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la cellule unité figure (II.2) en :

- ❖ Sphères atomiques non chevauchées centrées (I) autour des sites atomiques.
- ❖ Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW.

Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin-tin est utilisée aussi son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères I mais constant à l'extérieur II.

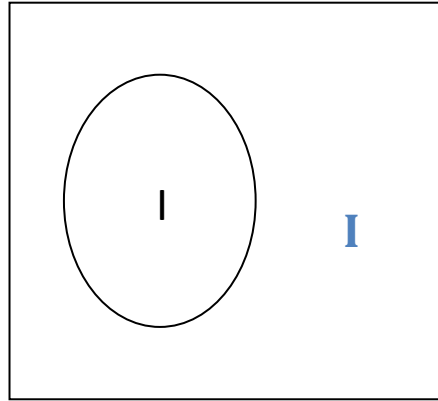


Figure II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).

II.3.1. Les fonctions de base

Dans ces régions, les différentes bases utilisées sont :

Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r, E)$ et de leurs dérivés multipliées par les harmoniques sphériques.

$$\varphi(r) = \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.71})$$

$U_l(r, E_l)$ est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie E_l choisie normalement auprès du centre de la bande correspondante avec l comme caractère. $\dot{U}_l(r, E_l)$ c'est la dérivée de U_l par rapport à l'énergie prise à la même énergie E_l . Les B_{lm} sont les coefficients de la dérivé, similaires aux A_{lm} .

Ces fonctions sont égalées aux valeurs et dérivés des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de base de la méthode LAPW.

Dans la région interstitielle un développement en ondes planes est utilisé :

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \quad (\text{II.72})$$

k est le vecteur d'onde, G est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin, et Ω est le volume de la cellule unité.

Les solutions des équations de Kohn – Sham sont développées dans ces bases de la LAPW selon:

$$\Psi_i = \sum_n C_n \varphi_n(r) \quad (\text{II.73})$$

II-3.2 Représentation de la densité de charge et le potentiel

L'efficacité de la méthode *LAPW* se base surtout sur le bon choix des représentations des fonctions d'ondes dans les différentes régions. En particulier, le développement des harmoniques sphériques sur une grille radiale à l'intérieur des sphères et des ondes planes à l'extérieur. Selon ce choix, la méthode devient très adaptée aux calcul des systèmes à plusieurs particules. Cependant, la variation rapide des fonction d'ondes implique une variation rapide de la densité de charge et du potentiel ce qui donne une meilleur flexibilité de ces derniers.

La solution dans la méthode *LAPW* consiste à utiliser une représentation duale en ce qui concerne la charge, le potentiel et les fonctions d'ondes. le développement des ondes planes est utilisée dans la région interstitielle et le développement des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères. Ceci devra conduire à un nombre limité de paramètres. Notons, que la limite des ondes planes pour la densité de charge a besoin d'être deux fois plus petite que celle des fonctions d'onde. par conséquent, la symétrie est utilisée pour réduire le nombre de paramètres à stocker. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et d'accélérer ainsi la synthèse de la matrice Hamiltonienne, on a, à l'intérieur des sphères :

- la densité à la symétrie du site.
- La densité interstitielle à la symétrie du groupe d'espace.

La densité est une quantité réelle. Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par l'opérateurs du symétrie (atomes équivalents) sont identiques à part celle de la rotation.

II-3-2.1 Construction des étoiles

Les étoiles dans la région interstitielle sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R \exp[iRG(r - t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m \exp[iR_m G.r] \quad (\text{II.74})$$

R : Sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial $\{R/t\}$.

N_{op} : est le nombre des opérations du groupe espace.

m_s : est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile, et qui peut être inférieur à N_{op} .

φ : est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

on peut noter par la suite que :

- 1- L'onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés de groupe.
- 2- Pour un réseau de haute symétrie, on a plus moins d'étoiles que des ondes planes.
- 3- Toutes les composantes de l'étoile possèdent le même $|G|$, mais pas forcément toutes les ondes planes qui ont $|G|$ doivent être dans la même étoile.
- 4- Toute fonction possède une symétrie du réseau peut être développée en étoile.
- 5- Les étoiles sont en plus orthogonales :

$$\Rightarrow \frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_s d^3r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{II.75})$$

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à G_{max} et qui vérifie la condition $|G_i| \leq G_{max}$, est construite dans le réseau réciproque. Après d'examiner tout les G_i , on les classe dans des listes suivant leur longueur (*on note que tous les éléments de l'étoile ont la même longueur*). La liste est divisée en sub-listes qui contiennent des ondes planes de même longueur, et qu'elles subdivisent à leur tour en liste des ondes planes reliées par la symétrie. Ceci forme les étoiles ϕ_s . Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations de groupe spatial.

$$\{R/t\}r = Rr + t \quad (\text{II.76})$$

à partir de l'équation (II.65) on a :

$$\phi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} \exp[-iR.Gt] \quad (\text{II.77})$$

Dans l'équation (II-67) la somme est sur toutes les opérations de groupe spatial qui transforment la représentative (G) à (RG).

Pour les réseaux qui ont une inversion de symétrie, l'origine de la cellule unité peut être choisie sur le site d'inversion, et dans ce cas, les phases sont choisies pour que les étoiles sont des fonctions

réelle. Comme un résultat, les coefficients de l'étoile pour la densité et le potentiel sont aussi réelles. Dans le cas des réseaux sans inversion de symétrie, ceci est impossible, parce que l'étoile qui contient (G) ne contient pas ($-G$), et par conséquent, les coefficients de développement de l'étoile sont plus complexe.

Alternativement, les étoiles généralisées consistent que des combinaisons linéaire réelles d'étoile reliées par $G \rightarrow -G$ peuvent être construites. Malheureusement, ceci se produit dans plus qu'une étoile, et par conséquent, il complique certaines opérations nécessaire pour construire le potentiel et pour symétrie la densité de charge.

II-3-2. 2 La solution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans l'équation de *Kohn* et *Sham* contient le potentiel d'échange et de corrélation $V_{XC}(\rho)$ et le potentiel du *Coulomb* $V_C(\rho)$ qui est la somme des potentiels nucléaires. $V_C(\rho)$ est donné par la résolution de l'équation de Poisson (*en unité atomique, $e^2 = 1$*) de la forme :

$$\Delta^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.78})$$

L'intégration de cette équation peut être efficace, mais seulement dans une petite région. Cependant, la solution dans l'espace réel n'est pas toujours facile, autant quel est diagonal dans l'espace réciproque, c'est la raison pour laquelle que l'intégration de cette équation peut être calculée sous la solution trivial :

$$V_c(G) = 4\pi \frac{\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.79})$$

avec G : est le vecteur du réseau réciproque.

Malheureusement, dans la méthode *LAPW*, $\rho(r)$ contient la densité de cœur qui varie rapidement, alors, le développement de *Fourier* pour $\rho(G)$ ne converge pas. Cependant, un comportement à court porté de la densité dans le cœur atomique complique la formulation dans l'espace réciproque, ainsi que le comportement du potentiel de *Coulomb* qui complique l'approche dans l'espace réel.

Hamon (1979)[27] : D. C. Langreth et al. ont développés la méthode hybride, qui est utilisée pour surmonter ces problème. Cette méthode est basée sur trois observations :

1/- La densité de charge interstitielle est lisse et le composant qui varie rapidement est confiné dans la sphère.

2/- Le potentiel de Coulomb à l'extérieur de la sphère dépend de la charge interstitielle et les multiples de la charge à l'intérieur de la sphère.

3/- Les ondes planes sont une description bien complète de la densité de charge interstitielle, autant que la transformation de Fourier de chaque fonctions confinées dans la sphère peuvent être ajoutées.

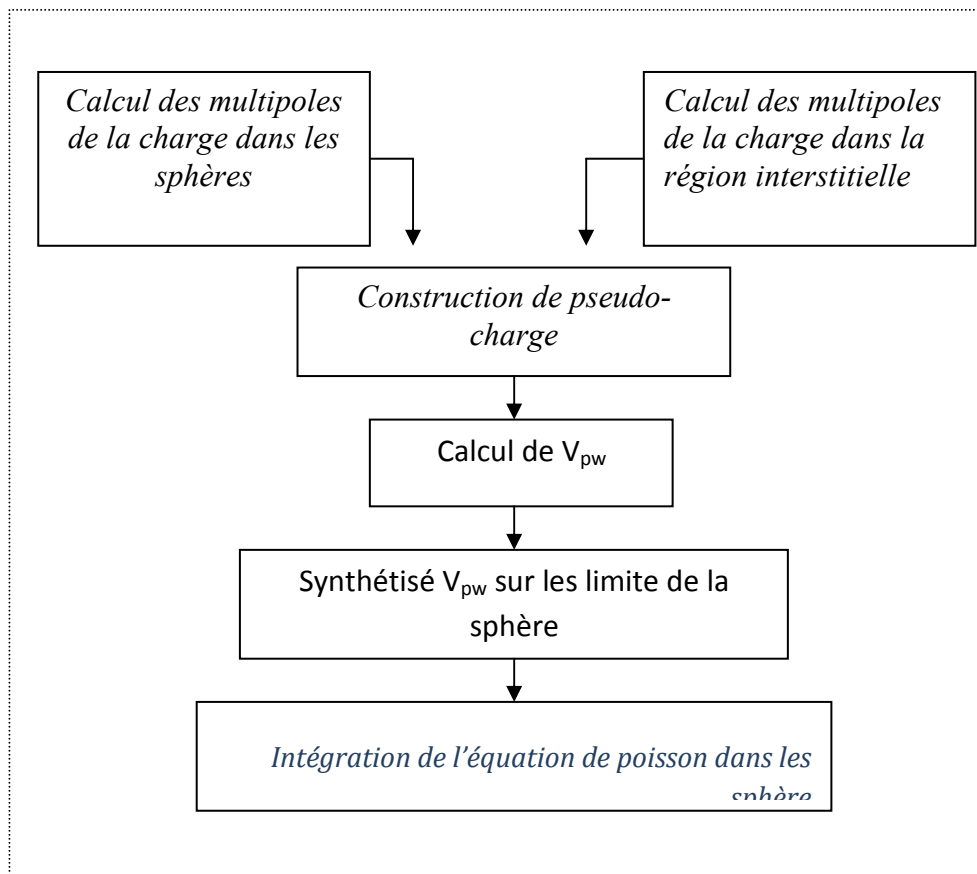


Figure II.3 : La solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.

La procédure illustrée dans la figure (II.3) est connue sous le nom de la méthode *pseudo-charge*. Les multipoles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression :

$$q_{lm} = \sum_{\nu} C_{\nu,m} \int_0^{R_{\alpha}} r^{l+2} \rho_{\nu}(r) \delta_{l,\nu} dr \quad (\text{II.80})$$

avec $\rho_v(r)$ est l'harmonique du réseau, r est la coordonnée radiale, et r_α est la position de la sphère de rayon R_α . Les multipôles q^{pw} sont calculés à partir de l'expansion de la fonction de *Bessel*.

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_l i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II.81})$$

L'intégrale exigé est :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} R^{l+3} j_l(G.R) & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{R,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.82})$$

La pseudo-charge ainsi construite est égale à la charge originale dans la région interstitielle, mais a les mêmes multipôles à l'intérieur de chaque sphère toute comme la vraie densité de charge sphérique. Ceci est réalisé par l'ajout des fonctions d'ondes lisses qui s'annule à l'extérieur de la sphère et qui ont des multipôles égales à la différence entre les multipôles de charge sphérique et ceux des ondes plane originaux. Le choix de ces fonctions est arbitraire, et consiste à utiliser une forme polynomiale.

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II.83})$$

où r est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a $(N-1)$ dérivées continues. En utilisant l'expansion de la fonction de *Bessel* (III-20), les moments multipôles \tilde{q}_{lm} s'écrivent sous la forme :

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l + \frac{3}{2}) \Gamma(N + 1)}{2\Gamma(l + N + \frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N! (2l + 1)!!}{(2l + 2N + 3)!!} \quad (\text{II.84})$$

En 1982, *Weinert* [28] a trouvé que la convergence de la transformée de Fourier dépend de N , et comme valeur pratique, on prend : $N \approx \frac{1}{2} R_\alpha G_{\max}$, avec G_{\max} est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle. Après l'ajout de la transformée de Fourier (II.74) aux coefficients d'onde plane interstitiel, le potentiel de Coulomb, V_{pw} , peut être calculé directement en utilisant l'équation (II.70). Le problème qui se pose, c'est l'intégration de l'équation de Poisson dans chaque sphère avec une vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct sur les surfaces

des sphères, les conditions aux limites sont connues, et il est convenable d'intégrer dans l'espace réel. La procédure consiste à utiliser l'équation (II.72) pour déterminer le potentiel V_{pw} ,

sur les limites des sphères dans l'expansion des harmoniques du réseau. Ceci peut être fait avec une très grande efficacité, parce que les k_v sont orthonormaux, ainsi que :

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{pw}(\hat{r}) \quad (\text{II.85})$$

$$\text{Alors : } V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{II.86})$$

l correspond à k_v . L'approche de la fonction de Green standard est utilisée dans l'espace réel pour calculer le potentiel sphérique :

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad (\text{II.87})$$

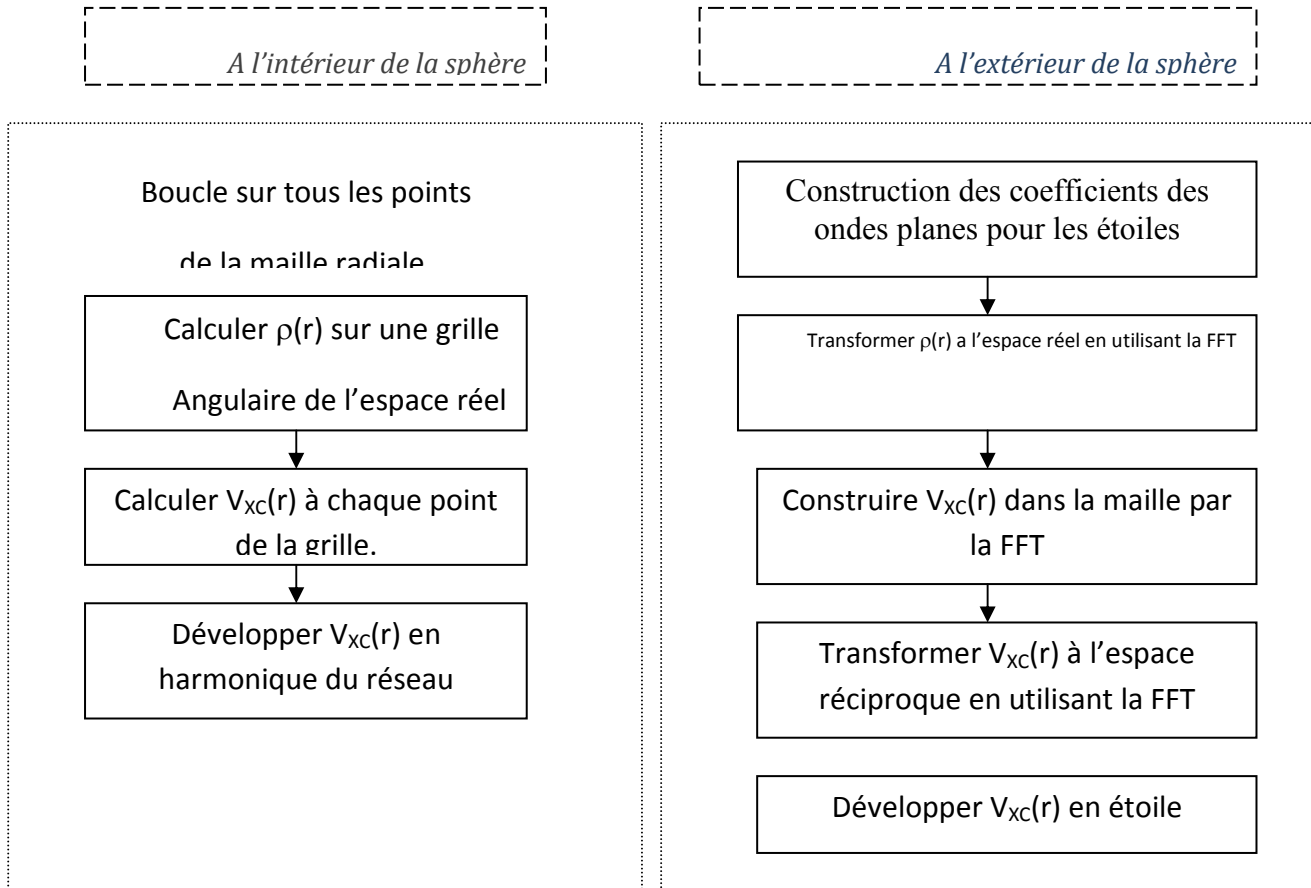
$$\text{Alors : } V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r)$$

où R dénote le rayon de la sphère, $\rho_v(r)$ est la partie radiale de l'expansion des harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour $l=0$, la charge du noyau est incluse dans ρ_0 . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

II-3-3. Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation [29], [30]. peut être résolu en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) [31], [32] et l'approximation de gradient généralisé (GGA) [25], [26]. Ce potentiel qui est différent du potentiel de Coulomb est calculé dans l'espace réel, où il est diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{XC}(r)$. et en le transformant par la suite dans la représentation LAPW (la procédure est illustré dans la figure (II-4)). Dans le cas des matériaux magnétique, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (up \uparrow) et de spin bas (down \downarrow) à

l'espace réel, en calculant les deux composantes de $V_{XC}(r)$, et en les transformant par la suite à la représentation *LAPW*.



FigureII-4 : La construction du potentiel d'échange et de corrélation.

La représentation de l'espace réel de la charge interstitielle est obtenue directement par la transformée de Fourier rapide [27]. (en utilisant la méthode de la transformée de Fourier rapide *FFT*). Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation d'étoiles de la charge interstitielle en utilisant l'équation (II.65). Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque points de la maille (inclus même ce qui trouve à l'intérieur de la sphère, pour éviter les oscillations de *Gibbs* entre les points de la maille). La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer $V_{XC}(r)$ de l'espace réel à la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenues.

Un schémas très similaire est utilisé à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . puisque la variation radiale se trouve déjà sur la grille de l'espace réel, on n'aura besoin d'aucune transformations pour ces coordonnées, et le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculer séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation harmonique et la grille de l'espace réel. La transformation directe (k_v dans l'espace réel) est faite en évaluant l'équation (III-12) : $D(R) = (-1)^l D(\alpha, \beta, \gamma)$ à chaque points, parce que les valeurs de k_v sont calculées à chaque points de la grille radiale. La transformation inverse pour obtenir la représentation harmonique du réseau de $V_{XC}(r)$ est déterminée en utilisant la procédure illustrée dans la figure ci-dessous :

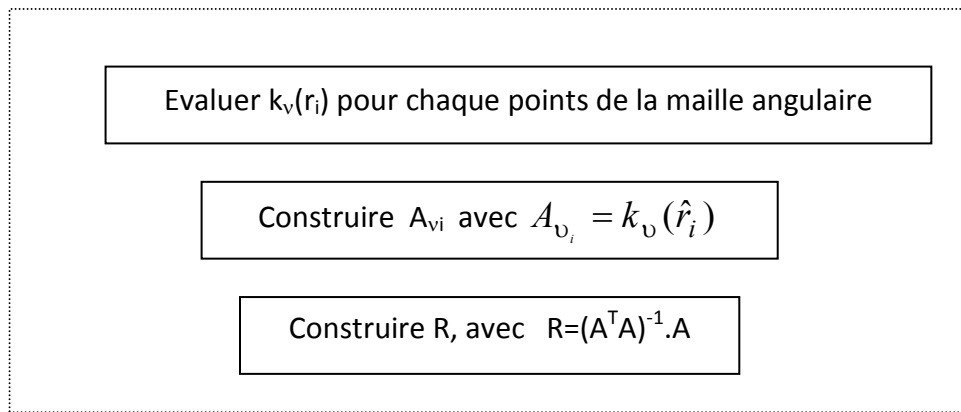


Figure II.5: A^T et R sont utilisés pour la transformation de l'harmonique du réseau vers l'espace

II.3.4 Les fonctions de base de la méthode LAPW

Nous avons déjà mentionné que, dans la méthode *LAPW* les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères centrées autour des sites atomiques avec des conditions aux limites pour les fonctions $U_l(r)$ et leur dérivée $\dot{U}_l(r)$, et à l'extérieur des sphères ces fonctions sont des ondes planes. La synthèse des fonctions de base des ondes planes linéairement augmentées consistent à :

- a)- Déterminer les fonctions radiales $U_l(r)$ et leur dérivée $\dot{U}_l(r)$.
- b)- Déterminer les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent une simple description pour la détermination des moments angulaires de coupure, l_{max} pour la représentation des sphère en terme du rayon d'onde plane G_{max} . Ceci est fait en notant que pour, un l_{max} donné il permet une représentation des fonctions avec un nœud maximal de $2l_{max}$ le long du cercle autour des sphères, e.g. une distance de $2\pi R_\alpha$, où $l_{max}/(\pi R_\alpha)$ nœuds/ a_0 en unité atomique. En d'autre formes, G_{max} correspond aux ondes planes avec G_{max}/π nœuds/ a_0 . cette égalité, suggère le critère, $R_\alpha G_{max} = l_{max}$.

II.3.4.1. Construction des fonctions radiales

Dans l'implémentation de la fonction radiale non relativiste, les $U_{lm}(r)$ sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger dans un potentiel cristallin sphérique et une énergie E_l linéaire.

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.88})$$

avec $V(r)$ est la partie radiale de l'harmonique du réseau. La condition au limite qu'on doit vérifier est $rU_l(r) = 0$. La dérivée par rapport à l'énergie en fonction de $U_l(r)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.89})$$

Cette équation différentielle est résolue sur une maille radiale, en utilisant la méthode *prédicteur-correcteur*. Cependant, puisque l'équation (II.79) est linéaire, la norme de $U_l(r)$ est indéterminée, et $\dot{U}_l + cU_l$ est considéré comme une solution. c : est une constante arbitraire. En pratique, il est commode d'appliquer la normalisation suivante :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II.90})$$

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ se fait par :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II.91})$$

avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(\|\dot{U}_l\|)$ permet une indication du rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne et raisonnable approximation. En pratique, les erreurs de linéarisation sont acceptables pour la plupart des grandeurs lorsque la condition $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| < 1$ est vérifiée, où E_l est le paramètre d'énergie et ε l'énergie des bandes (dans le calcul de l'énergie totale, par exemple, le critère doit être satisfait pour les états occupés). Pour ce but, plusieurs options sont disponibles :

1/- Diviser les rangs d'énergie dans des fenêtres, et on les traite séparément.

2/- Pour relaxer la linéarisation, on utilise l'extension des orbitales locales (*la méthode quadratique*).

3/- Pour réduire la taille de la sphère, c'est à dire, réduire la norme $U_l(r)$, les deux première options sont généralement utilisées. Cependant, de nouvelles implémentations itératives de la méthode *LAPW* impose des difficultés pour diminuer la taille des bases utilisées, où la troisième méthode peut être un bon remède alternative.

II.3.4.2. Les fonctions radiales relativistes

La correction relativiste est importante seulement quand l'énergie cinétique devient importante, en d'autre mots dit, cet effet est important dans les éléments lourds qui possèdent un nombre atomique élevé. Les bandes d'énergie dans le solide sont petites, ce qui signifie que l'effet relativiste peut être introduit seulement dans les régions où le potentiel est négatif (*au voisinage du noyau le potentiel est fortement négatif*), mais cet effet est généralement négligé dans la région interstitielle. Donc à partir de ceci, on peut dire que les modifications sont introduites seulement au niveau des fonctions radiales à l'intérieur des sphères atomiques, et par conséquent sur les composants de l'hamiltonien correspondant.

Cette modification est introduite en utilisant les équations de *Dirac* au lieu des équations de Schrödinger, c'est à dire, il consiste à remplacer l'équation ((II.79)) et ((II.80)) par l'équation correspondante de *Dirac* et sa dérivée, tout en gardant les termes relativistes qui évaluent la contribution des sphères à des éléments de la matrice Hamiltonienne. A ce stade, il est convenable de négliger l'effet spin-orbite, et le traitement devient scalaire-relativiste où nommé aussi semi-relativiste (*en utilisant les équations de Dirac mais en négligeant le couplage spin-orbite*). Dans le cas où, en introduisant ce couplage, il est commode d'utiliser la loi (*lying band wave function*). *Koelling et Harmon (1977) [27] (Rosicky et al 1976, Wood et boring 1978, Takeda 1979, et Macdonald et al 1980) [33], [34]* ont présentés une technique pour résoudre les équations de *Dirac*

dans un potentiel sphérique dans lequel les effet spin-orbite sont initialement négligés, mais peut être incorporés par la suite.

La solution de l'équation de *Dirac* est conventionnellement écrite comme suit :

$$\phi_{nk} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.92})$$

où k est le nombre quantique relativiste et $\chi_{k\mu}$ est le spin-orbite à deux composantes, la coordonnée radiale a été supprimée. *Koelling* et *Harmon*²⁷ utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2MC} g'_k \quad (\text{II.93})$$

avec
$$M = m + \frac{1}{2C^2}(E - V) \quad (\text{II.94})$$

où g'_k est la dérivée radiale de g_k , m est la masse et C est la vitesse de lumière. Au niveau de l'énergie E , la solution est réécrite en fonction des nombres quantiques habituelle lm comme suit :

$$\phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2MC} \sigma_r (-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma) y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II.95})$$

où χ_s est le spinor non relativiste.

Définissant : $P_l = rg_l$ et $Q_l = rC\phi_l$, l'équation séculaire relativiste devient :

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{2}P_l \quad (\text{II.96})$$

$$Q'_l = \frac{-1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II.97})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} ([l(l+1) + 1 - (2Z/C)^2]^{1/2} - 1) \quad (\text{II.98})$$

le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme $-\left(\frac{V'}{4M^2C^2}\right)(k+1)P$ au membre droit de l'équation (II.88). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{II.99})$$

$$\text{et } \dot{Q}_l = \frac{-1}{r}\dot{Q}_l\left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l)\right]\dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1\right]P_l \quad (\text{II.100})$$

les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l . Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (*pour les composantes non sphériques de l'hamiltonien, par exemple*). Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (II.81) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

II.3.4.3 Les coefficients a_{lm} et b_{lm}

On a déjà mentionné que, les fonctions de base dans la méthode *LAPW* sont construites de telle façon qu'elles soient continues jusqu'aux premières dérivées à la limites de la sphère. En vérifiant ces conditions, on peut déterminer les coefficients $a_{lm}(k+G)$ et $b_{lm}(k+G)$ des ondes planes. Pour ce but, on utilise :

1/- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition des moments angulaires des ondes planes (II.72).

2/- La valeur et la dérivée radiale de U_{lm} et \dot{U}_{lm} à la limite de la sphère. La continuité de chaque composant lm , en $l=l_{max}$ assure que la dérivée angulaire est continue en l_{max-1} .

Dans le cas où il y'a deux atomes équivalents par cellule unitaire tel que le cas du carbone diamant, l'utilisation du système des coordonnées globales pour les harmoniques sphériques Y_{lm} est non convenable.

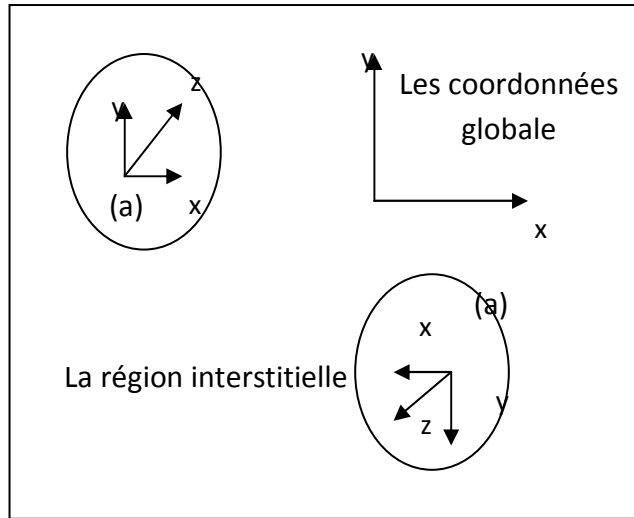


Figure II.6 : Les coordonnées du système à l'intérieur des atomes équivalents.

Les coordonnées sont transformées par rotation autour du centre, en utilisant la partie rotationnelle R des opérations du groupe spatial (II.67) qui génère les atomes en question à partir des atomes représentative (figure II.6). Tant que la représentation de l'harmonique du réseau est aussi reliés, ce choix simplifié la construction et la symétrie de la densité de charge et les opérations des composés non sphérique de l'hamiltonien dans la sphère.

Ainsi on obtient :

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+G)r} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+G)r_\alpha} \sum_{lm} j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(R|k+G|) Y_{lm}(R|r-r_\alpha|) \quad (\text{II.101})$$

qui est réécrite en terme de facteur de structure $F_{lm,\alpha}(k+G)$ comme suit :

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+G)r} = \frac{1}{R_\alpha^2} \sum_{lm} F_{lm,\alpha}(k+G) j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \quad (\text{II.102})$$

où r_α est la location de sphère, r est un point dans le cadre globale, et R_α est le rayon de la sphère. Dans la dernière équation, toute dépendance radiale est explicitement continus dans l'argument de la fonction de *Bessel*, ainsi que la dérivée radiale est donnée par une expression similaire mais qui contient j'_l au lieu de j_l .

Les fonctions de base pour r à l'intérieur de la sphère, α , sont données par :

$$\phi_{k+G}(r) = \sum_{lm} Y_{lm}(R|r-r_\alpha|) [a_{lm} U_l(|r-r_\alpha|) + b_{lm} \dot{U}_l(|r-r_\alpha|)] \quad (\text{II.103})$$

En utilisant les conditions d'adaptation on peut déterminer les coefficients a_{lm} et b_{lm} , et le système à résoudre devient linéaire de dimension (2x2).

II.3.4.4 Synthèse de l'hamiltonien et de matrices de chevauchement

Les éléments de matrice de chevauchement $S_{GG'}$ et l'hamiltonien $H_{GG'}$ s'écrit sous la forme :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G / \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II.104})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G / H / \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II.105})$$

La forme de la matrice de chevauchement peut être décomposés en deux composants, interstitielle et sphérique, de même l'hamiltonien se décompose lui aussi en deux termes, sphérique et non sphérique.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G)r} \theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II.106})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II.107})$$

où T est l'opérateur de l'énergie cinétique. Les $S_{\alpha}(G, G')$ sont les conditions de chevauchement des sphère, $H_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions sphériques correspond à l'hamiltonien, $V_{\alpha}^{NS}(G, G')$

sont les contributions du potentiel pour $l \neq 0$, et $\theta(r)$ c'est la fonction pas. Cette fonction pas est égale à l'unité à l'extérieur des sphères et nulle à l'intérieur.

II.3.5 Augmentation LAPW et LMTO

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères 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 a 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, 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-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est 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 la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité 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 nécessaire. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(r) = h_i(kr)Y_L(\hat{r})$, se composent 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, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure II.7.

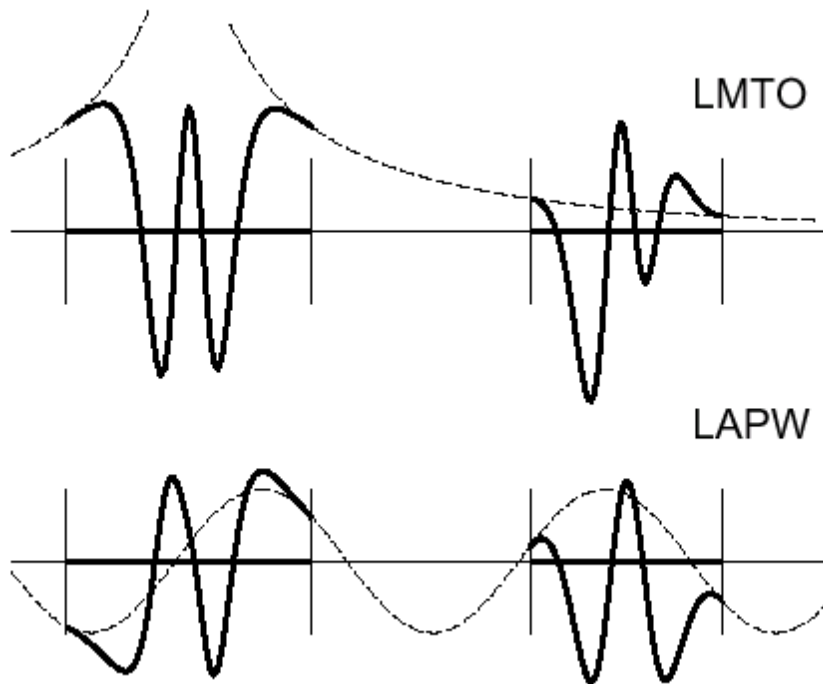


Figure II-7 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes 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.

Références

- [1] L. R. Saravia and D. Brust, Phys. Rev. 170, 683 (1969).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87** (1927) 457.
- [3] D. R. Hartree, Proc. Camb. Philos. Soc. **24** (1928) 89.
- [4] V. Fock, Z. Phys. **61** (1930) 126.
- [5] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France **55** (2002) 451.
- [6] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23** (1927) 542.
- [7] E. Fermi, Z. Phys. **53** (1951).
- [8] W. Kohn et L.J. Sham: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, **140** No 4A, (1965) 1133.
- [09] P. Hohenbergan W. KOHN: Inhomogenous electron gas. Physical, **136** (Issue 3B) (1964) 864.
- [10] J.P. Perdew, Phys. **55** (1985) 1665.
- [11] J. P. Perdew, Physica **B172** (1991) 1.
- [12] Singh, D.J and Ashkenazi. J. Phys. **B46** (1992) 11570.
- [13] Karling, M. and Haglund. J. Phys **B45** (1992) 13293.
- [14] John P. Perdew and Yue Wang Phys. **B45** (1992) 13244.
- [15] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. Phys. **B34** (1986) 8391.
- [16] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, solid state physics, Copyright © by harcrou, Inc (1976).
on smooth functions”, lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.
- [17] M. Methfessel, PhD thesis, Katholiek Universiteit Nijmegen (1986).
- [18] E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997); E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, Phys. **B 26** (1982) 4199.
- [19] O. K. Andersen, Phys. Rev. **B 12**, (1975) 3060.
- [20] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. **B26** (1982) 4199.
- [21] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [22] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [23] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **30**, 561 (1984).
- [24] P. Blaha and K. Schwarz, Int. J. Quantum Chem **23**, 1535 (1983).
- [25] D. Singh, *Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode* (1994).
- [26] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* **67**, 139 (1996).

[27] : D. C. Langreth and M. J. Mechl, Phys. Rev. **B28**, 1809 (1983) ; A. D. Becke, Phys. Rev. **A38**, 3098 (1988)

[28] : Weinert, M. (1981) J. Math, Phys. **22**, 2433

[29] : O. Jepsen, O. K. Andersen, and A. R. Mackintosh, Phys. Rev. **B12**,(1957) 3083.

[30] : F. W. Averill, Phys. Rev. **B4**, 3315 (1971) ; T. M. Hattox, J. B. Conklin, Jr., J. C. Slater, and S. B. Trickey, J. Phys. Chem. Solids **34**, 1927 (1973).

[31]: G. Ortiz. Phys. Rev. **B45**, 11328 (1992)

[32] : Roscky. F., Weinberger, P. and Mark, F. (1976). J. Phys. **B9**, 2971.

[33] : MacDonald, A. H., Pickett, W. E. and Koelling, D.D. (1980). J. Phys. **C13**, 2675.

Chapitre Trois

Résultat et discussions

Chapitre III	Résultats et Discussions
III.1 Introduction	92
III.2 La méthode de calcul et ses paramètres	93
III.2 Propriétés structurale et phase de transition	95
III.4 Energie totale et paramètre de maille.....	96
III.5 Les constantes d'élasticité et la température de debye	98
III.6 Propriétés électroniques du Y_2RuPb et La_2RuPb	103
III.6.1 Structure de bande.....	103
III.6.2. Densités d'états électroniques (DOS).....	107
III.6.4 Les points de haute symétrie	108
III.6.3 Les lignes de haute symétrie.....	109
III.5. Propriétés optique	114
III.5.1 Introduction.....	114
III.5. 2 Propriétés optique.....	115
Références.....	120
Conclusion générale.....	122

Chapitre III

Résultat et discussions

III.1 Introduction:

Dans les dernières années, des séries d'efforts théoriques et expérimentales ont été consacrées de prévoir de nouveaux isolants topologiques (TIs). Plus récemment, en 2012, un nouvel ordre topologique - dit topologique cristallin - a été démontré et observé dans les sels de plomb et d'étain (par ex : SnTe). La structure électronique de l'ordre "topologique cristallin" présente des propriétés originales issues des propriétés de symétrie cristalline, en vue de leur grand potentiel pour spintronique [1-2], l'opto-électronique ou encore pour les applications de l'informatique quantique. TIs sont relativement une nouvelle classe de matériaux. Leur histoire commence avec la première prédiction de Bernevig et König, [3-4] à propos de HgTe en TI, Le BiSb est le premier isolant topologique 3D à été réalisé. Après cette découverte, les matériaux TIs sont intensivement étudiés dans les composés binaires des éléments du groupe II - VI.

Dans la période récente, beaucoup d'intérêt de travaux scientifiques et technologique est donnée à la famille des composés Heusler à exploiter leur potentiel en tant que matériaux TIs. Les composés de Heusler et leur alliage ont des propriétés physiques exceptionnelles montrant des innovations utiles et exotiques dans beaucoup de dispositifs, comme la sonde à magnéto-résistance géante (GMR), les jonctions tunnel, les valves de (spintronique) [35], [36].

Actuellement, les alliages à plusieurs composants ont suscité beaucoup d'attention en raison de leurs utilisations comme substrats, couches de revêtement, éléments actifs dans les dispositifs optoélectroniques des appareils photoniques à haute vitesse, spintronique et pour d'autres applications. Les caractéristiques de fonctionnement des dispositifs dépendent des propriétés électroniques des matériaux constitutifs.

Les études réalisées dans le passé récent ont montré leur structure de bande topologique près du niveau de Fermi et semblables au comportement des composés binaire CdTe et HgTe [5-8]. Composés Heusler dont la composition stœchiométrique X_2YZ sont appelés composés full Heusler, où les éléments X et Y appartenant au groupe des éléments des métaux de transition et l'élément Z appartient au groupe III / IV / V, des éléments du tableau périodique.

Lorsque le nombre des électrons de valence de X est supérieur à celle Y, la cristallisation de ces composés est rapporté à la structure cubique de prototype Cu_2MnAl (L21) avec une

séquence atomique X -Y- X - Z. Lorsque, le nombre des électrons de valence de Y est supérieure par rapport aux électrons de valence de X, la cristallisation de Ces composés sont rapportés a la structure de prototype Hg_2TiCu avec une séquence atomique X -X- Y-Z.

Récemment, Les composés full Heusler avec la structure de prototype Hg_2TiCu sont également appelés composés inverses Heusler. des études sur des différents composés Heusler a rapporté que la majorité des composés inverse Heusler révèlent une bande inversée, une caractéristique prometteuse des isolants topologiques, cependant leur état isolant topologique est signalé comme étant sensible à la déformation uniaxiale et la variation des constantes de réseau. Zhang et al. [7]

La connaissance des propriétés physiques d'un matériau est cruciale de comprendre ces caractéristiques pour ses applications fonctionnelles. Dans notre étude de comprendre en profondeur le comportement des composés Y_2RuPb et La_2RuPb nous présentons nos calculs au sujet des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et optiques du composé Y_2RuPb dans sa deux phases différentes, Type Hg_2CuTi - et Type Cu_2MnAl , et le composé La_2RuPb dans la phase de type Hg_2CuTi .

A notre connaissance, il semble qu'il ya un manque de données expérimentales et théorique dans la littérature scientifique sur les propriétés structurales, électronique, optiques et thermodynamique pour les deux composés Y_2RuPb et La_2RuPb , aussi bien que leur comportements sous l'effet de pression.

III.2 La méthode de calcul et ses paramètres :

Certain techniques de calcul pour la résolution des équations DFT [9-10] la méthode des ondes planes linéaires augmentée FP LAPW[11-12] et la méthode FP- LMTO [13-14] peut être utilisée pour le calcul des propriétés de l'état fondamental des matériaux.

Dans ce travail Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP- LMTO conçu dans la DFT comme a été réalisé dans le code -LMTART- [15], pour étudier les deux matériaux Y_2RuPb et La_2RuPb .

L'application utilisée pour le calcul d'énergie d'échange et de corrélation (XC), partie potentielle des calculs d'énergie totale a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) telle que développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [16] a été utilisé pour compléter nos calculs Comme pour les propriétés électroniques pour les deux

matériaux Y_2RuPb et La_2RuPb et nous avons utilisé la méthode FP-LMTO. Cette version comprend des améliorations importantes sur les versions précédentes du procédé LMTO.

Il n'y a pas de rapprochement de forme imposée à la densité de charge par rapport au potentiel de cristal. En outre, dans cette méthode de calcul, appelée full potentiel linéaire muffintin orbital FP-LMTO, pour la commodité mathématique, la cellule unitaire du cristal est divisée en deux régions muffin-tin (MT) sphères région et région interstitielle (IR) (figure III.1), et les deux régions sont traitées sur le même pied qui se traduit par l'amélioration des résultats de la précision des valeurs propres.

(a) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT (RMT: le rayon de la sphère Muffin-tin le plus petit).

(b) la région interstitielle (la région qui reste).

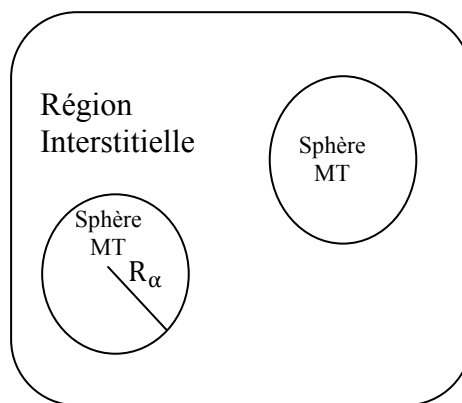


Figure III.1 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

En outre, dans cette approche, une base plus complète est utilisée à l'intérieur des sphères MT, les fonctions de base sont décrites dans la forme numérique comme solutions de l'équation de Schrödinger radiale multipliée par des harmoniques sphériques pour la partie sphérique du potentiel où, dans les régions infrarouges, les fonctions de base sont décrites en termes de séries de Fourier.

Pour exécuter des calculs pour les deux composés, à l'intérieur des sphères MT (R_{MT}) ou R_{MT} est le plus petit rayon atomique de la sphère muffin-tin, la densité de charge et le potentiel correspondant ont été illustrés, jusqu'à $l_{max} = 6$, au moyen des harmoniques sphériques.

L'intégration k points a été exécuté en utilisant la méthode tétraèdre [17] sur le bord irréductible du première zone de Brillouin en utilisant une grille K - point de (10, 10,10) alors que pour les calculs précis de l'énergie totale et la densité de charge, la convergence des calculs SCF (Champs auto cohérents) a été exécuté jusqu'à 105 de sorte que l'énergie totale du système se stabilise à 10^{-6} Rydberg.

III.3 Propriétés structurale et phase de transition

Les alliages dits inverse Heusler cristallisent dans la structure L21 dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) de type X₂YZ.

La figure III.2 montre la structure cristalline du composé considéré Y₂RuPb dans les deux types de phases Hg₂CuTi et Cu₂MnAl en même temps.

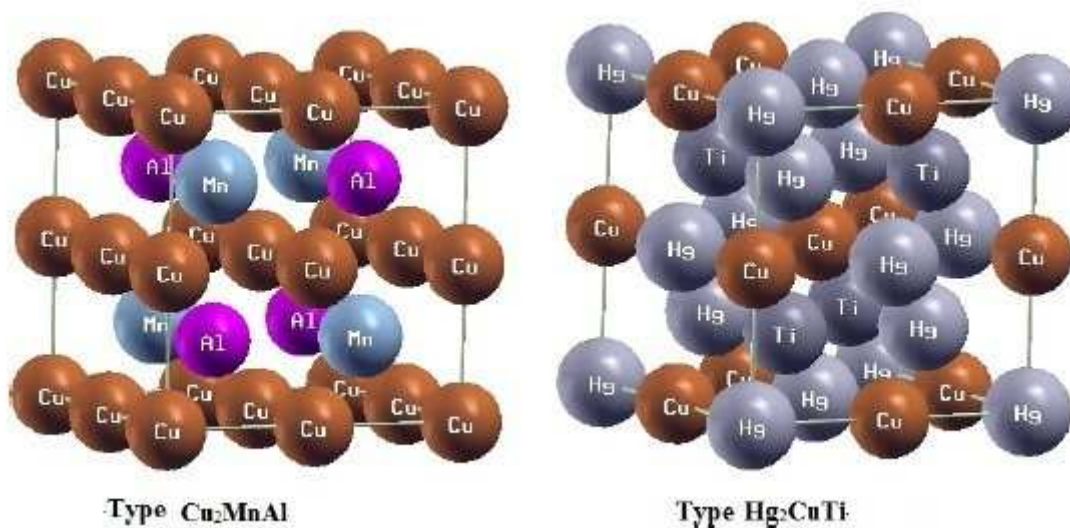


Fig. III.2. Les structures de type Cu₂MnAl et de type Hg₂CuTi pour les alliages full Heusler .

Dans La Fig. III.2, on peut observer que les composés Y₂RuPb et La₂RuPb ont quatre unités de formule dans la cellule conventionnelle. Les paramètres d'équilibre du réseau des types des phases examinées Hg₂CuTi et Cu₂MnAl du composé Y₂RuPb et La₂RuPb sont déterminées en utilisant la procédure de minimisation de l'énergie totale. Cette procédure consiste pour calculer l'énergie totale (E tot) en fonction du volume primitif des cellules (V)

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

Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle. Le fitage de E_{tot} obtenu par rapport au volume (V) données sont réalisé par l'équation d'état de Murnaghan [18] donnée par :

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{B'} \frac{1}{B'-1} + 1 \right] - \frac{B_0 \cdot V_0}{B'-1} \quad (\text{III. 1})$$

afin de déterminer les paramètres E_0 , V_0 , B et B_0 , où :

$E_0(V_0)$: est l'énergie totale de l'état fondamental et donc l'énergie minimale.

B_0 : le module de compressibilité, il est déterminé au point minimal de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 2})$$

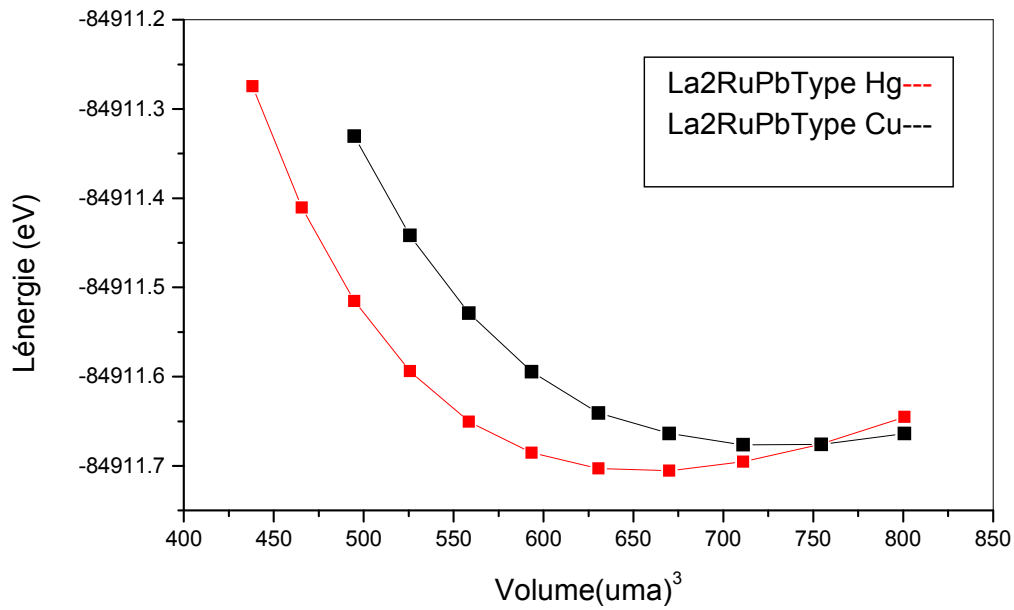
B'_0 : la dérivé du module de compressibilité par rapport à la pression, il est déterminé par la relation :

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} - v_0 \right] + \frac{B_0}{B} (v - v_0) \quad (\text{III. 3})$$

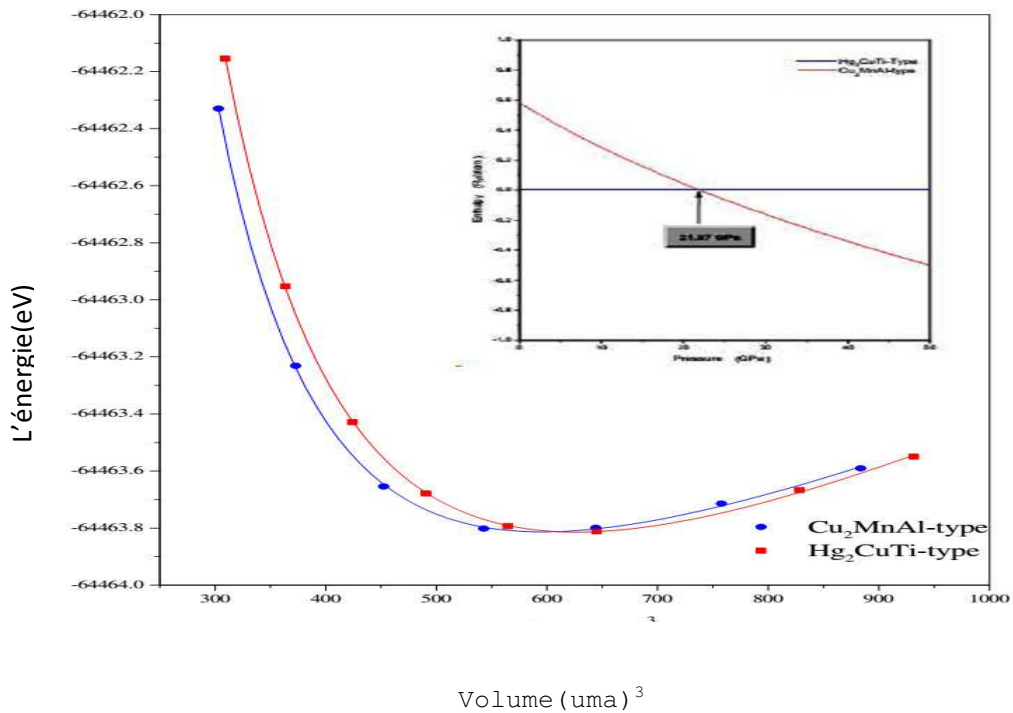
V_0 : est l'unité volume optimisées de cellules élémentaire correspondant au paramètre a_0 a l'état fondamental.

III.4 Energie totale et paramètre de maille

Il est également possible de distinguer ces alliages inverses Heusler des alliages Heusler normaux par la formule (X XY Z). Les symboles de la Fig. III.3 montrent les énergies totales calculées (E_{tot}) par rapport au volume (V) données et la ligne continue représente les moindres carrés de ces données à l'équation d'état de Murnaghan. Les valeurs obtenues pour les paramètres $a_0 = \sqrt[3]{4V_0}$, sont E_0 , V_0 , B et B_0 sont répertoriés dans le tableau III.1 accompagné d'erreurs de faitage évaluées.



(a)



(b)

Fig. III.3. (a) : L'énergie totale calculée en fonction du volume du Composé La₂RuPb dans la structures de type Hg₂CuTi et de type Cu₂MnAl. (b) : L'énergie totale calculée en fonction du volume et de l'enthalpie du Composé Y₂RuPb dans la structures de type Hg₂CuTi et de type Cu₂MnAl .

Tableau III.1. le paramètre de maille d'équilibre a_0 calculé (en Å), volume de la maille primitive V_0 (Å^3), B_0 le module de compréibilité (en GPa), sa dérivée par rapport au pression B_0 et l'énergie d'équilibre E_0 (en Ryd) pour le composé Y_2RuPb dans les structures de type Cu_2MnAl - et Hg_2CuTi et le composé La_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi .

Composé	Type de structure	a_0	V_0	B_0	B'	E_0
Y_2RuPb	Cu_2MnAl	7.1977	93.22 ± 0.40	84.98 ± 0.90	3.77 ± 0.12	-64463.80376 ± 0.08
	Hg_2CuTi	$7.0533, 7.08^{exp*}$	87.72 ± 0.40	85.16 ± 0.90	3.96 ± 0.12	-64463.83803 ± 0.08
La_2RuPb	Hg_2CuTi	$7.33, 7.35^{exp*}$	98.489 ± 0.60	$79.978 \pm E-5$	4.49 ± 0.03	$-84911.67858 \pm 8E-5$

*[37]

Au meilleur de notre connaissance, il n'y a pas de données disponibles dans la littérature scientifique pour la comparées avec nos résultats obtenus.

On remarque du tableau III.1 que les paramètres calculés des deux phases sont en étroite ressemblance.

la Fig. III.3, nous montre que la structure de type Hg_2CuTi se trouve la plus stable pour les composés Y_2RuPb et La_2RuPb à pression nulle, car la courbe $E(V)$ de la phase de type Hg_2CuTi se trouve au dessous de la courbe de la phase Cu_2MnAl pour les valeurs de plus faible énergies.

III.5 Les constantes d'élasticité et la température de debye :

Pour obtenir une plus grande clarté pour la stabilité d'une structure particulière, les calculs de l'énergie libre minimum de Gibbs (G) sont faits à l'aide de la relation, $G = E_0 + PV - TS$. Étant donné que les calculs sont effectués au zéro absolu. Donc à $0K^\circ$, la relation G réduit à $G = E_0 + PV$, ce qui à son tour est égale à l'enthalpie (H).

La stabilité d'une structure est définie en fonction de l'enthalpie que: la structure est plus stable si son enthalpie est la plus basse à une pression donnée. Lorsque la transition d'une phase est envisagée pour l'autre phase, leurs enthalpies calculées des phases correspondantes

deviennent égales. A cet égard, la Fig. III.3 met sur le point de vue de l'état d'avancement des enthalpies à la pression pour les deux phases du composé Y_2RuPb .

Comme on le voit pour le composé Y_2RuPb à partir des intersections des courbes de la Fig.III.3, la transition du type Cu_2MnAl et le type Hg_2CuTi se produit à la pression de transition (Pt) de 21,97 GPa. Ces résultats calculés sont obtenus en utilisant l'approche de l'optimisation constante du réseau cristallin.

Pour confirmer la stabilité mécanique des composés Y_2RuPb et La_2RuPb , nous avons étudié les constantes élastiques, C_{ij} dans les structures de type Cu_2MnAl et de type Hg_2CuTi , du composé Y_2RuPb et le composé La_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi puisque C_{ij} (Mesure d'une résistance offerte par le cristal à une contrainte externe) fournir fondamentale connaissances sur les forces de liaison inter- atomiques et la stabilité d'autres paramètres qui à son tour aider à identifier le potentiel d'un matériau pour les applications pratique.

Pour obtenir les valeurs C_{ij} , les calculs des énergies totales sont effectués par rapport aux contraintes avec conservation de volume en suivant l'approximation Mehl [19] comme décrit dans Réf. [20]

Afin d'illustrer le comportement mécanique d'un cristal cubique seulement trois constantes élastiques, C_{11} , C_{12} et C_{44} sont suffisantes [21] pour assuré la rigidité de la matrice positive et de remplir les critères de stabilité, connu comme les critères Born Huang, à savoir $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} > C_{12}$, $(C_{11}+2 C_{12} > 0)$ [22]. Pour estimer les valeurs C_{ij} , les calculs ont été effectuées en utilisant la méthode des premiers principes DFT, sur la base du calcul le module de cisaillement $C_{11}-C_{12}$ à partir de la Conservation de volume on utilisant le tenseur orthorhombique et le tenseur monoclinique pour calculer C_{44} . A partir de la variation de l'énergie relative en respectant les conditions ci-dessus, nous déterminons C_{11} , C_{12} et C_{44} pour nos composés.

Expérimentalement ces matériaux, dans l'ensemble, sont rapportés comme étant polycristalline, en conséquence dans la littérature afin d'évaluer leur module de cisaillement (G) , Le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν) et le facteur de cisaillement anisotrope (A) pour les deux phases, les calculs sont effectués en utilisant les relations standard poly cristallins suivantes[23], [24].

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (III. 4)$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (III-5)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+2G)} \quad (\text{III. 6})$$

$$A = \frac{2C44}{C11-C12} \quad (\text{III. 7})$$

Nos résultats calculés, au niveau de l'approximation PBE- GGA, pour les constantes élastiques et les modules élastiques sont énumérés dans le tableau 2. Nous déduisons de nos résultats mentionnés dans le tableau III.2, ainsi que suivant les critères de stabilité que les deux structures de (type- Cu_2MnAl - et type - Hg_2CuTi) pour les composés Y_2RuPb et La_2RuPb sont mécaniquement stable aux conditions ambiantes. Cependant, les valeurs plus élevées de la constante élastique unidirectionnelle $C11$ pour les phases calculées des deux matériaux par rapport aux résultats de $C44$ indiquent sa faible résistance contre les déformations de cisaillement pur.

Nous notons que les valeurs élevées de $C11$ et les valeurs inférieures de $C12$ et $C44$ de la phase de type Cu_2MnAl par rapport à la phase de type Hg_2CuTi du composé Y_2RuPb , ce qui indique que notre composé dans la phase de type Hg_2CuTi est plus rigide et que les liaisons atomiques dans le plan (100) le long de la direction $[010]$ sont plus fortes que les liaisons atomiques dans le plan (110) le long de la direction $[1-10]$, ce qui est cohérent avec le fait que le module de cisaillement et le module de Young sont plus grandes dans la phase de type Hg_2CuTi . En outre, pour comprendre la nature ductile et fragile des composés Y_2RuPb et La_2RuPb , nous nous référons à Frantsevich et co-auteurs [25] qui distinguent la ductilité et la fragilité des matériaux par le rapport B / G . La valeur critique sépare les matériaux ductiles et fragiles est d'environ 2,76. [25]. Si le rapport B / G est supérieur à 2,76, le matériau se comporte d'une manière ductile ; sinon, le matériau se comporte d'une manière fragile.

Les valeurs calculées du rapport B / G sont 2,59 et 2,06 pour les deux types Cu_2MnAl et Hg_2CuTi , respectivement du composé Y_2RuPb , où ces valeurs sont inférieures à la valeur critique de 2,76, ce qui indique la nature fragile de ce matériau dans les deux structures.

La valeur calculé du rapport B / G est 3,91 pour le composé La_2RuPb , qui indique la nature ductile de ce matériau. En outre, Frantsevich[25] concernent également le comportement de ductilité et friabilité à la valeur du coefficient de Poisson (ν) où, pour les

matériaux fragiles, est inférieur à 1/3, sinon, le matériau se comporte d'une manière ductile. La valeur calculée du coefficient de Poisson, dans les deux structures du composé Y_2RuPb sont plus petites que 0,33, qui classe également ce composé comme matériau fragile dans les deux structures, au contraire par rapport au composé La_2RuPb La valeur calculée du coefficient de Poisson (ν), dans la structure de type Hg_2CuTi est supérieure à 0,33 qui classe ce composé comme matériau ductile.

Tableau III.2. Les constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de young E (GPa) et le coefficient de poisson (ν) et le facteur de cisaillement anisotrope (A) pour les composés calculés Y_2RuPb dans les structures de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi et le composé La_2RuPb dans la structures de type Hg_2CuTi .

Composé	Type de structure	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	ν	A
Y_2RuPb	Cu_2MnAl	107.22	72.88	43.22	32.80	87.01	0.326	2.52
	Hg_2CuTi	97.67	80.05	62.86	41.24	106.52	0.291	7.13
La_2RuPb	Hg_2CuTi	102.24	68.84	23.35	20.41	56.44	0.38	1.39

Nous voudrions mentionner que nous avons utilisés le critère de Pugh du rapport B / G [26] qui sépare la ductilité et la fragilité des matériaux avec une valeur de 1,75, donc avec ce critère ces composés sont classés comme des matériaux ductiles. En outre, les futurs travaux expérimentaux confirment que ces composé est ductile ou fragile.

D'après le tableau III.2, nous notons aussi que les valeurs calculées du coefficient de Poisson dans les deux types de structures pour le composé Y_2RuPb , et le composé La_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi les atomes sont connectés de manière covalente, parce que les valeurs du coefficient de Poisson sont supérieures à la valeur critique (0,25) des matériaux ionique. [27]

La valeur du facteur de cisaillement anisotrope (A) d'un matériau fournit la connaissance du degré anisotrope élastique possédé par ce matériau. Si la valeur de A est égale à un, le matériau est considéré comme un isotrope. [28] Tout écart par rapport à la valeur de l'unité de A (supérieur / inférieur) met en évidence le degré d' anisotropie élastique .

Notre valeur calculée de (A) pour le composé Y_2RuPb au niveau du PBE- GGA est présenté dans le tableau III.2. l'écart de A a l'unité dans Nos résultats, démontrent son comportement

anisotrope pour certaine mesure et les chances de développement des défauts de fissures au niveau micro structural pendant le processus de croissance du cristal. On peut noter que le composé Y_2RuPb présente une anisotropie profonde dans la phase Hg_2CuTi .

Après avoir déterminé les valeurs du module de compressibilité, le module de Young , ainsi que le module de cisaillement , la température de Debye telle que représentée par θ_D (un paramètre important étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques telles que la température de fusion, la chaleur spécifique, etc.) peut être estimée à partir de la vitesse moyenne du son v_m (Réf [29]), en utilisant la relation suivante:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi Va} \right)^{-\frac{1}{3}} v_m, \quad (III. 8)$$

où h , k_B et Va sont , constant de plank, constante de Boltzmann, et le volume atomique respectivement. Les calculs de v_m sont effectués avec la relation suivante [29] pour le matériau polycristallin :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}, \quad (III. 9)$$

où v_t et v_l représenter les vitesses transversales et longitudinale du son, qui sont obtenus au moyen des paramètres " G " et " B " en utilisant l'équation de Navier que l'on trouve dans la référence. [30] et est donné ci-dessous:

$$v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (III. 10)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (III. 11)$$

Les résultats obtenus à partir des calculs pour v_t ; v_l et θ_D du composé Y_2RuPb dans les structures de type Cu_2MnAl et type Hg_2CuTi sont donnés dans le tableau III.3.

Au meilleur de notre connaissance, il n'y a pas une telle étude approfondie dans la littérature précédemment concernant les propriétés de ce composé importante.

Tableau III.3. Le calcul de la vitesse longitudinale, transversale, et la vitesse moyenne du son (v_l , v_t , et v_m , en ms^{-1}) et la température de Debye (θ_D , en K°) pour le composé Y_2RuPb dans le type des structures Hg_2CuTi et Cu_2MnAl .

Composé	Type de structure	v_t	v_l	v_m	θ_D
Y_2RuPb	Cu_2MnAl	1969.02	3878.66	2206.86	142.92
	Hg_2CuTi	2134.21	3934.31	2381.32	157.75
La_2RuPb	Hg_2CuTi	2877.66	6593.90	3249.69	208.13

Par conséquent, nos prévisions seront le premier à motiver les études théoriques plus d'autres expérimentales pour exposer son potentiel réel pour des applications adaptées à des conditions différentes.

On remarque de ce tableau que le composé Y_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi présente la valeur la plus élevée de la température de Debye.

III.6 Les propriétés électroniques du Y_2RuPb et La_2RuPb

III.6.1 Structure de bande

En physique du solide, dans l'hypothèse d'un cristal parfait et infini, on peut décrire les niveaux d'énergie par des états de Bloch rassemblés en bandes [43] : c'est la théorie des bandes. Dans un solide ; les orbitales de chaque atome individuel sont au départ toutes dégénérées mais le fait de coupler les atomes entre eux entraîne l'hybridation de ces orbitales et simultanément la levée de la dégénérescence. Etant donné le très grand nombre d'atomes en présence, on obtient une structure énergétique où les états quantiques du système couplés sont répartis sur une large gamme énergétique tout en restant très proches les uns des autres. C'est ce continuum d'états de Bloch que l'on nomme une bande. On obtient autant de bandes que l'atome de départ a d'orbitales atomiques.

Le matériau (TI) que nous étudions dans ce manuscrit typiquement à une bande interdite directe, c'est à dire que les bandes de conduction et de valence présentent respectivement un minimum et un maximum d'énergie en centre de zone de Brillouin en $k=0$. Cette propriété nous permet de coupler les photons à ces matériaux et donc faire de l'optique. Toujours parce que les transitions optiques se font verticalement en centre de la zone. La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés

électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs sont situés au centre de la zone de Brillouin [44]. Les semi-conducteurs ont une bande de conduction (BC) et une bande de valence (BV). Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé : orbitales p_{X,Y,Z} liantes (de symétrie Γ_5), et du premier niveau vide : orbitale s anti liante (de symétrie Γ_1 plus élevée avec toutes celles du groupe Td). Entre ces deux niveaux se trouve un trou en énergie (gap) du couplage entre tous les atomes du cristal naissent les bandes d'énergie élargissant les précédents niveaux : les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti liantes celle de conduction avec, le séparant, la bande d'énergie interdite (band gap) cf. Figure III.5. La prise en compte du spin amène à considérer le groupe (double Td) [45], ce qui transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Du fait enfin du couplage spin-orbite, les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} Figure III-4.

Quant à la bande de valence Γ_8 , elle se compose en réalité de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La courbure de ces bandes étant négative, on introduit le concept de trou (hole) : quasi-particule de charge positive correspondant à une lacune électronique se déplaçant dans la bande de valence peuplée par quelques 10^{23} d'électrons ; l'électron lacunaire étant dans la bande de conduction.

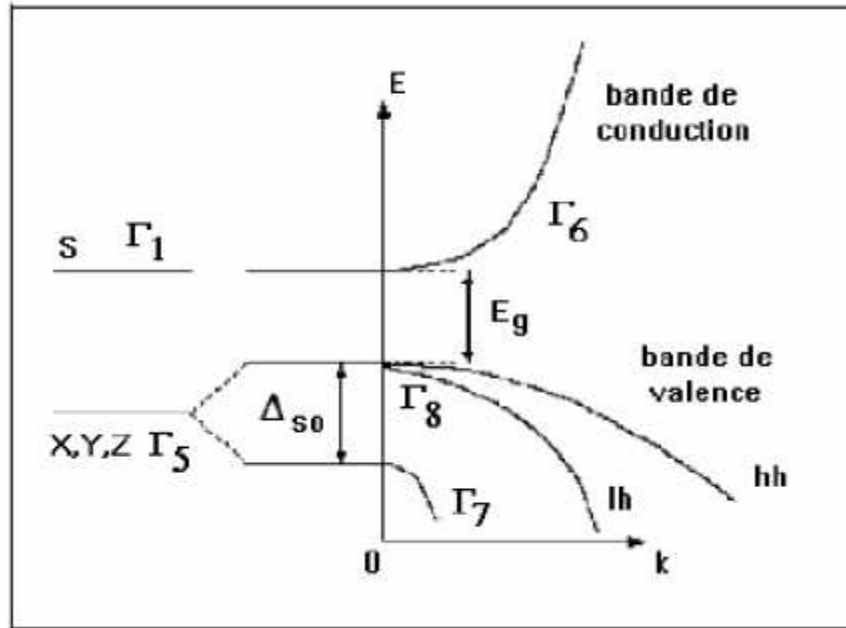


Figure III.4: Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.

La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light-holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes) cf. Figure III-5.

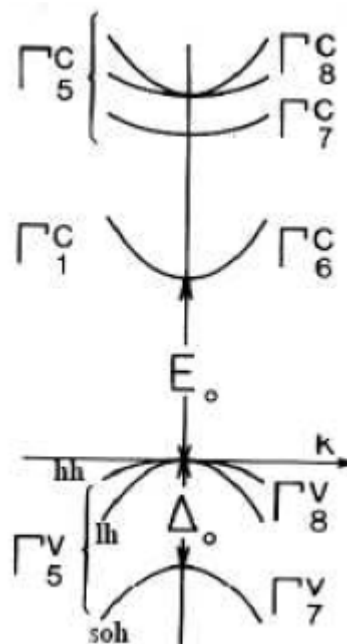


Figure III.5 : Structure de bande du semi-conducteur direct dans l'approximation parabolique au centre de la zone de Brillouin.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. Durant des décennies, des efforts ont été concentrés sur la détermination précise (théorique et

expérimentale) des structures de bandes des matériaux [38-39], le calcul de la structure de bandes d'énergie d'un semi-conducteur donné, représente un problème des plus ardues. Cela est dû à l'absence d'une expression analytique de l'énergie potentielle.

L'existence de la semi-métallicité de ces matériaux peut être attribuée à la constante du réseau un changement de 1,8%. Il a été constaté que la largeur du gap est très sensible aux paramètres du réseau et diminue avec l'expansion de ce paramètre, Zhang [40].

Dans cette section, nous nous mettons la lumière sur les résultats calculés liés aux propriétés électroniques du composé Y_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi via le calcul de la structure de bande d'énergie électronique à pression nulle suivant les directions des points de haute symétrie principaux dans la zone de Brillouin, ainsi que la densité totale des états (TDOS) et les sites atomiques-projection 1- densités d'états décomposés partiels (PDOS). Les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur l'approximation GGA (PBE). La structure de la bande et TDOS et PDOS sont affichés dans les Fig. III.6 et Fig.III.8, Fig.III.9, respectivement.

D'après la figures III.6., nous remarquons que le composé Y_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi possède un gap direct dans la direction Γ , où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ , puisque ce gap est très petit, donc il est plus proche de celui d'un semi-conducteur, que caractéristique d'un bon isolant conventionnel (gap de plusieurs eV). C'est pour cela qui est isolant topologique [41].

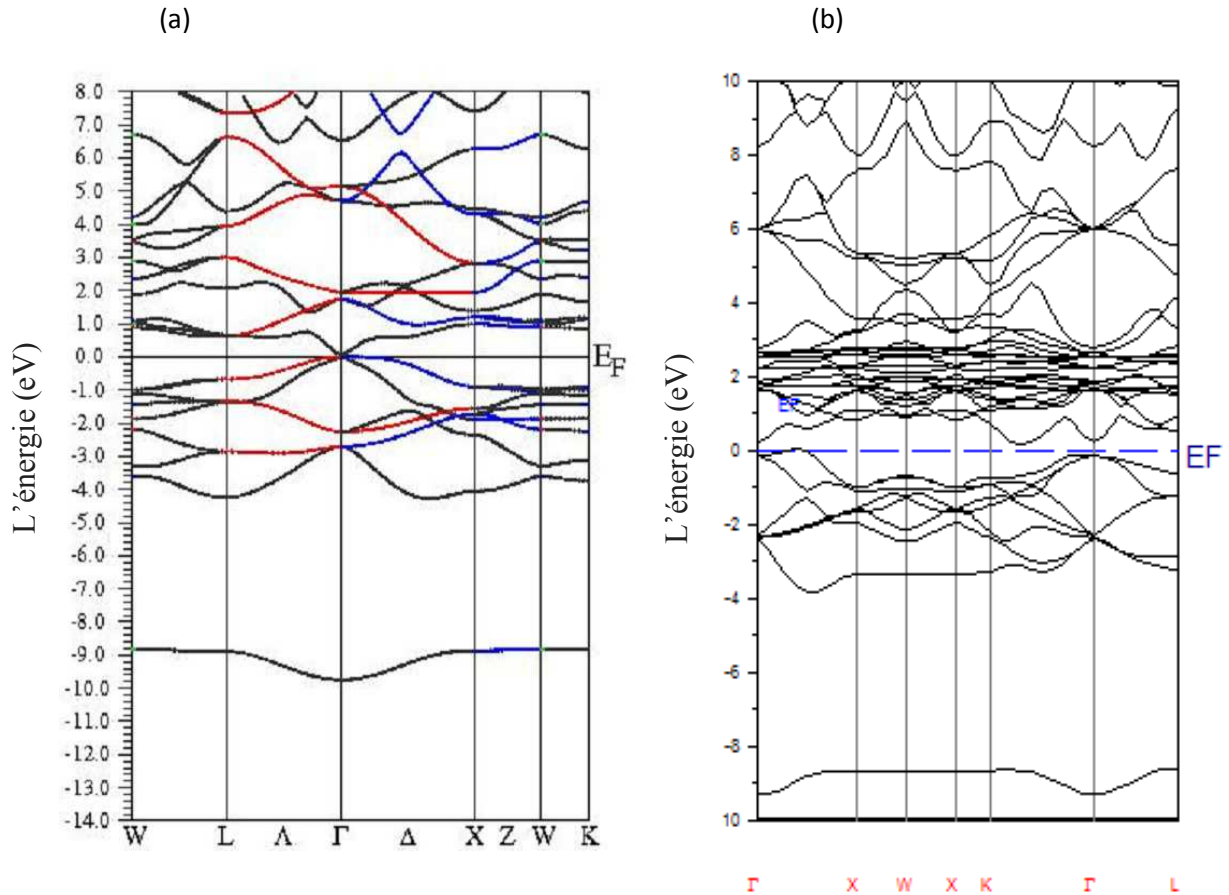


Figure.III.6. la structure de bande le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin dans la constante d'équilibre de réseau pour les composés Y_2RuPb (a) et La_2RuPb (b) dans la structure de type Hg_2CuTi .

III.6.2 Densités d'états électroniques DOS

En physique du solide, la densité d'états électroniques, (en anglais *Density of States*) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau Considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

Nous avons calculé les bandes d'énergies Des composés Y_2RuPb et La_2RuPb le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées est formée d'un octaèdre tronqué. L'espace du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie :

W $(1/2, 1/4, 3/4)$, L $(1/2, 1/2, 1/2)$, Γ $(0, 0, 0)$, X $(1/2, 0, 1/2)$ et K $(3/8, 3/8, 3/4)$ ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points figure (III.7).

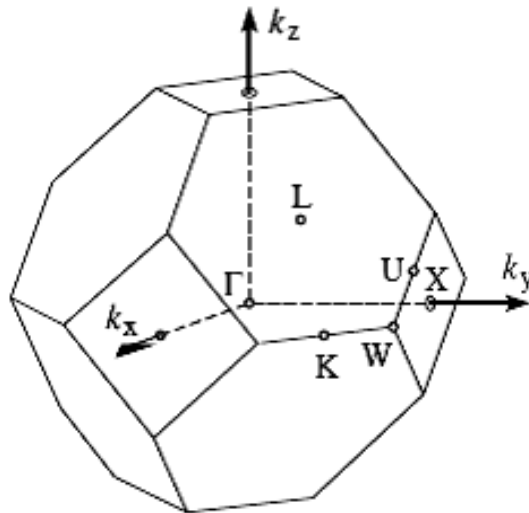


Figure III.7 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centrée (cfc).

III.6.3 Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $K_{\Gamma} = (0,0,0)$

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées.

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$K_L = \frac{2\pi}{a} (1,1,1) \quad (\text{III. 12})$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont :

$$K_W = \frac{2\pi}{a} (0, \frac{1}{2}, 1) \quad (\text{III. 13})$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées

$$K_z = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 1\right) \quad (\text{III. 14})$$

III.6.4 Les lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (\text{III. 15})$$

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Il existe des algorithmes permettant d'obtenir une valeur de la Densité d'états électroniques, comme VASP ou PHONONS. Ils permettent de faire des

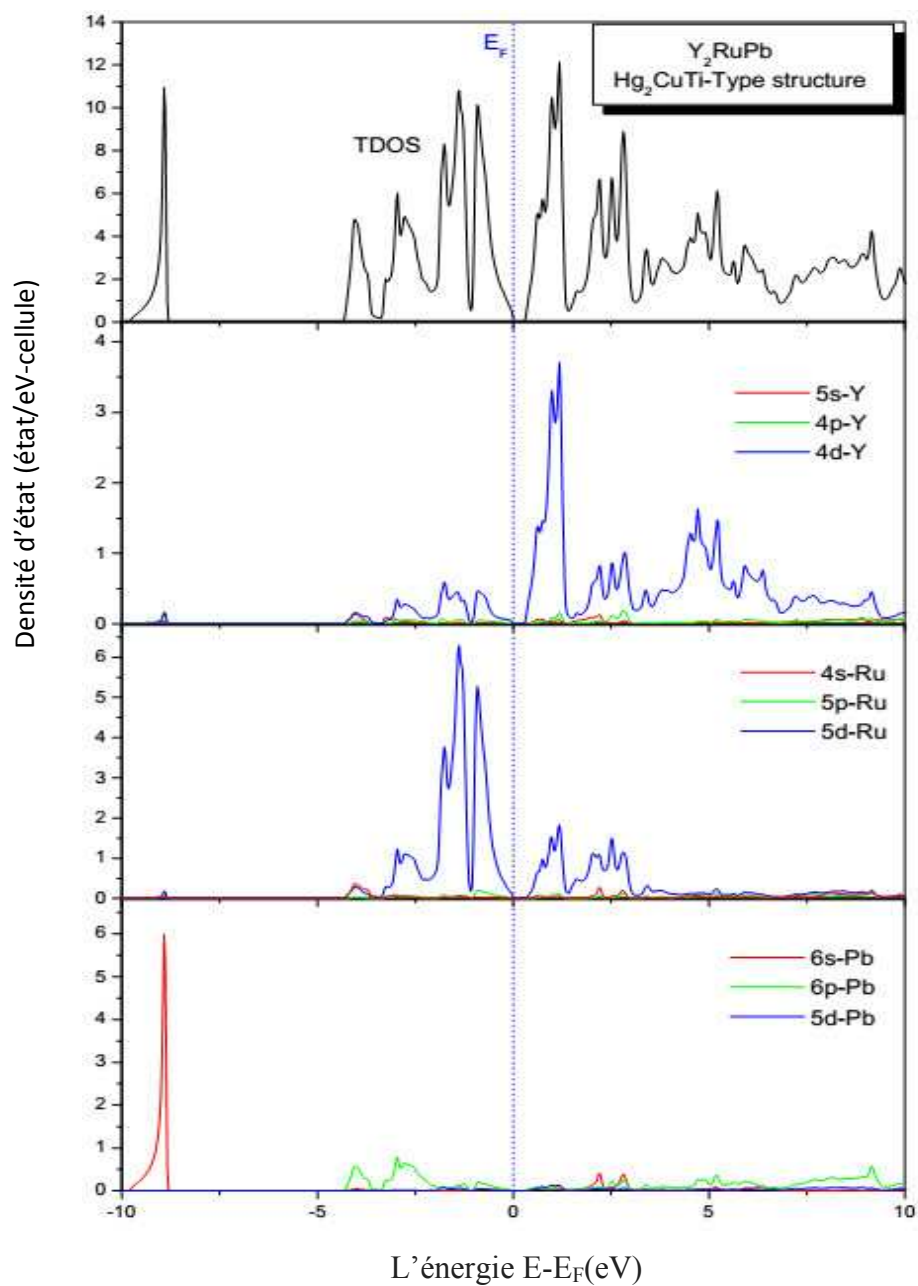


Figure. III.8. La densité totale et partielle des états (TDOS , PDOS) pour le composé Y_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi .

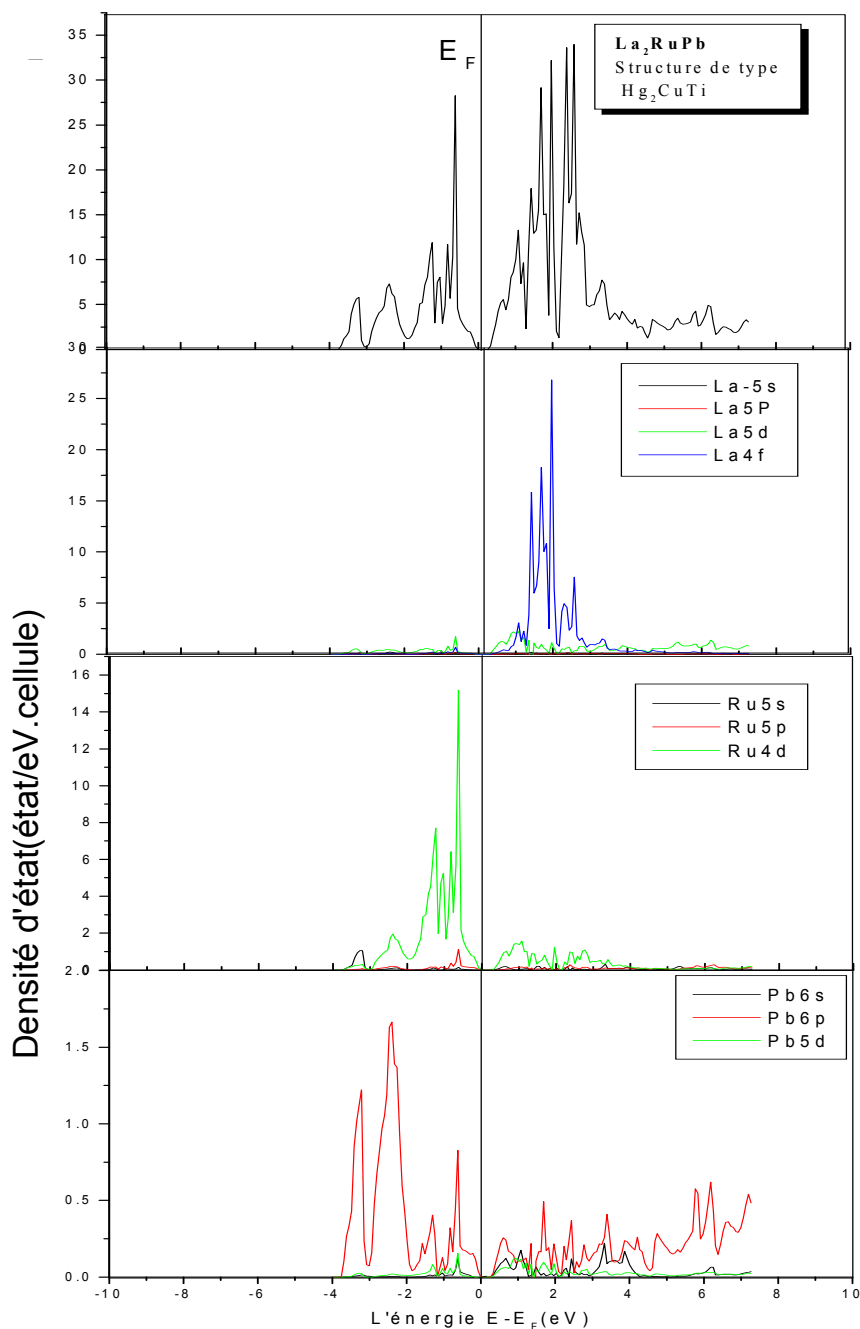


Figure. III.9. La densité d'états totale et partielle (TDOS , PDOS) pour le composé La_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi .

Bien que ce soit un fait reconnu que la DFT auto-cohérent , les calculs d'énergie de gap, au niveau de l'approximation de la densité locale (LDA) par rapport a (PBE-GGA)

fonctionnelle d'échange et de corrélation sont sous-estimés. Il ressort de la nature de structure de bande de ces composés comme le montre la Fig. III.6 que ces composés sont des semi-conducteurs ayant un gap d'énergie de bande directe de l'ordre de 0,065 eV et 0.359 eV au point (Γ) pour les deux composés Y_2RuPb et La_2RuPb respectivement. Il est bien connu que la GGA sous-estime les gaps énergétiques [42] par rapport à ceux de l'expérience d'environ 50%. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le Formalisme de la DFT. Elles décrivent d'une manière très précise les états d'équilibre mais ceux des états excités sont mal décrits. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap, c'est-à-dire au fait que cette approximation a des formes simples qui ne permettent pas de reproduire de manière précise le potentiel d'échange et de corrélation. La DFT n'est pas conçue pour les états excités.

De plus, nous notons que notre composé présente la forme de cône Dirac (responsable des propriétés électroniques remarquables du matériau) au niveau d'énergie de surface, qui sont responsables des propriétés topologiques des matériaux TIS. (Les porteurs de charges dans ces états de surface sont en particulier protégés des phénomènes de rétrodiffusion, qui doivent nécessairement s'accompagner d'un retournement du spin (à chaque sens de mouvement (k et $-k$) correspond un spin bien défini). Cette protection topologique (liée à des raisons de symétrie) de leurs états électroniques rend ces matériaux intéressants pour le développement d'applications en spintronique, opto-électronique ou encore pour le traitement de l'informatique quantique).

Nous notons que le profil de bande de la structure de bande calculée est semblable à celui obtenu par Zhang et collègues [7], avec une petite différence en raison de l'absence du couplage spin-orbite dans notre calcul, qui joue un rôle essentiel dans le mécanisme d'inversion de bande [13], [14], [31] et en particulier, les atomes du zinc blende Y-Z sont beaucoup plus lourds que ceux dans X-X. Nous devrions indiquer que ce détail a été mentionné par Zhang et al. [7] que, les composés de bande topologique sont très sensibles à la variation de la constante de réseau et contrainte uni-axial. Les composés Y_2RuPb présentent une différence d'énergie positive entre les bandes Γ_6 et Γ_8 ($\Delta E = \Gamma_6 - \Gamma_8$) ce qui les rends semi-conducteur trivial et peut être converti en semi-conducteur non trivial en incluant le couplage spin-orbite (SOC) et degré d'hybridation se contrôle par une contrainte appropriée (croissance du paramètre de maille). Nous notons également que nos résultats sont en bonne entente avec

Zhang et al. [7] A partir des spectres de PDOS, on peut déterminer la nature (atome et orbital), des états électroniques qui forment les bandes d'énergie .

La figure III.8 montre que le spectre TDOS du composé Y_2RuPb est subdivisé en trois zones principales et le composé La_2RuPb est subdivisé en deux zones : la zone inférieure comprise entre -5 eV et -10 eV a été établie en raison de la principale contribution des états 6S de l'atome Pb impliqué dans le composé Y_2RuPb . La deuxième région est élargie au niveau de Fermi et montre une forte hybridation entre les états 4d des atomes Y et les états 5d des atomes Ru pour le composé Y_2RuPb , une grande contribution d'orbitale 4d-Ru de la bande de valence du ternaire La_2RuPb où on peut remarquer qu'elle est dix fois plus grande des autres contributions 6p-Pb.

A l'inverse, la dernière région représente la bande de conduction, et montre une forte contribution des états 4d des atomes Y une faible contribution des états 6p des atomes Pb pour le composé Y_2RuPb et on peut remarquer la présence d'une contribution de l'orbitale 4f des atomes La dans la bande de conduction est significative dans notre système La_2RuPb tandis que pour les autres orbitales leurs contributions n'a pas une influence considérable 6p-Pb. Ceci explique pourquoi le gap est inférieur pour ces matériaux puisque les orbitales *f* sont connues pour produire cet effet, mais ce n'est pas suffisant pour expliquer ce phénomène puisque les composés full Heusler présentent également une contribution significative de l'orbitale *f* dans leur structure.

Afin de comprendre la nature de la liaison chimique, Nous avons tracé le contour de la densité de charge pour le système le long du plan (110) du composé Y_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi , Fig .III.9. Nous pouvons voir dans cette figure que près de la distribution de charge sphérique autour des atomes de Y1 en position du site (0 0 0) sont négligeables , ce qui indique que la liaison entre (Y1–Y2, Y1–Ru et Y1–Pb) sont prévus pour être de nature ionique, mais entre les sites atomiques restants , Y et atomes Pb montrent une hybridation avec l'atome Ru , sont prévus pour être de nature ionique, mais entre les sites atomiques restants , Y et atomes Pb montrent une hybridation avec l'atome Ru , ce qui indique qu'une interaction covalente se produit entre les atomes Y et Pb avec les atomes de Ru . Le caractère de liaison, par conséquent, peut être décrite comme un mélange de liaison covalente et liaison ionique, ce qui explique le caractère métallique reflété par les valeurs du coefficient de poisson trouvé 0.291 qui est dans un domaine transitoire entre le caractère covalent et ionique.

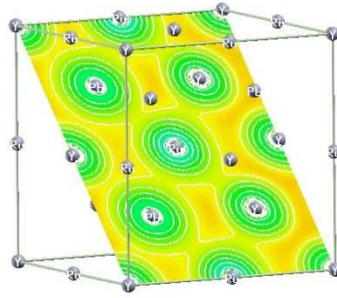


Figure. III.10. La distribution de la densité de charge dans le plan (110) pour le composé Y_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi .

On constate que les alliages deviennent les véritables isolants topologiques sous une déformation du réseau approprié ou le dopage. Le couplage spin-orbite et l'effet d'hybridation interatomique se renforcent mutuellement pour effectuer l'inversion de la bande dans X_2RuPb

III.7 Propriétés optique

III.7.1 Introduction

Pour décrire le comportement des semi-conducteurs Y_2RuPb soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), à savoir l'absorption, la réflectivité à l'aide des méthodes ab initio implémenté dans le code Lmrtart en utilisant l'approximation GGA. nous avons calculé la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ qui est une fonction complexe [46],[47].

Théoriquement, l'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière-matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\epsilon(\omega)$, qui contient deux composantes :

- partie imaginaire reliée à l'absorption optique,
- Partie réelle relié à la dissipation.

La connaissance des propriétés optiques est cruciale de comprendre le comportement optoélectronique d'un matériau particulier. Le paramètre le plus important pour décrire les propriétés optiques d'un solide est la permittivité complexe dépendant de la fréquence de la lumière (fonction diélectrique), qui est donnée par la relation suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 16})$$

où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont utilisés pour représenter les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique respectivement. La partie imaginaire est donnée par :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3 k \quad (\text{III. 17})$$

L'intégrale est au-dessus de la première zone de Brillouin. La tendance (momentum) des éléments dipolaires :

$$M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | \delta \nabla | u_{vk} \rangle, \quad (\text{III. 18})$$

où δ est le vecteur potentiel définissant le champ électrique, sont éléments de matrice pour les transitions directes entre les états bande de valence - $u_{vk}(r)$ et la bande de conduction $u_{ck}(r)$ et l'énergie $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ est l'énergie la transition correspondante.

La partie réelle de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_1(\omega)$ peut être calculée à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers - Kronig [32]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (\text{III. 19})$$

où P implique la principale valeur de l'intégrale.

Des réelles et imaginaires parties de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence, nous pouvons calculer l'indice de réfraction $n(\omega)$ suivant cette relation [33] , [34]

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{III. 20})$$

III.7.2 Propriétés optique

Dans cette étude, nous avons calculé la fréquence des parties réelles et imaginaires dépendantes de la fonction diélectrique et indice de réfraction $n(\omega)$ du composé Y_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi en utilisant la structure optimisée au condition d'équilibre moyenne à pression nulle.

Pour expliquer le spectre optique, le transfert des bandes non occupées de celui occupé est considéré comme un phénomène habituel dans la structure de bande d'énergie électronique,

notamment au niveau des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les fréquences dépendantes des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont représentées sur la Fig. III.10. Pour analyser la réponse optique de ce matériau, les photons dans la gamme d'énergie de 0 eV à 13,6 eV sont pris en compte. Les nombreux pics principaux, situés entre 1,0 eV et 6,0 eV pour les deux composés Y_2RuPb et La_2RuPb , ont été observés dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Ces pics montrent leur correspondance avec les transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction.

Ce spectre montre également l'apparition du premier point critique optique à 0,06 eV et 0,27eV pour la fonction diélectrique de ces matériaux. Ces points est située dans la largeur $\Gamma_c - \Gamma_v$, qui indique le seuil de la transition optique directe à partir du maximum de la bande de valence au minimum de la bande de conduction, connu sous le nom la limite de bord d'absorption fondamentale (Lorsque l'énergie quantique du rayonnement incident devient plus petit que le travail requis pour éjecter un électron d'un ou d'autres états quantiques dans le constituant absorbant atome le rayonnement incident cesse d'être absorbé par cet état).

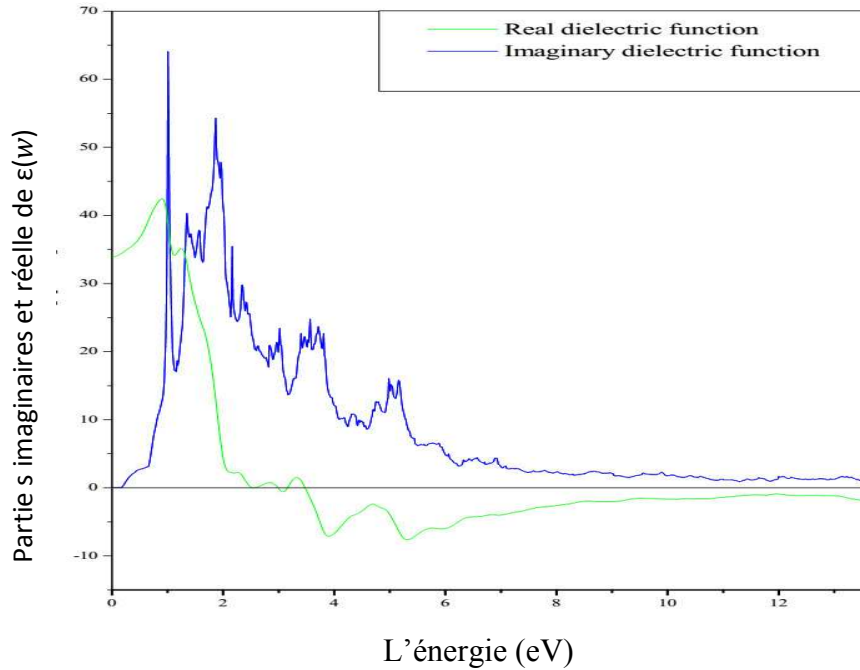


Figure.III.11. calcul de la parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé Y_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi .

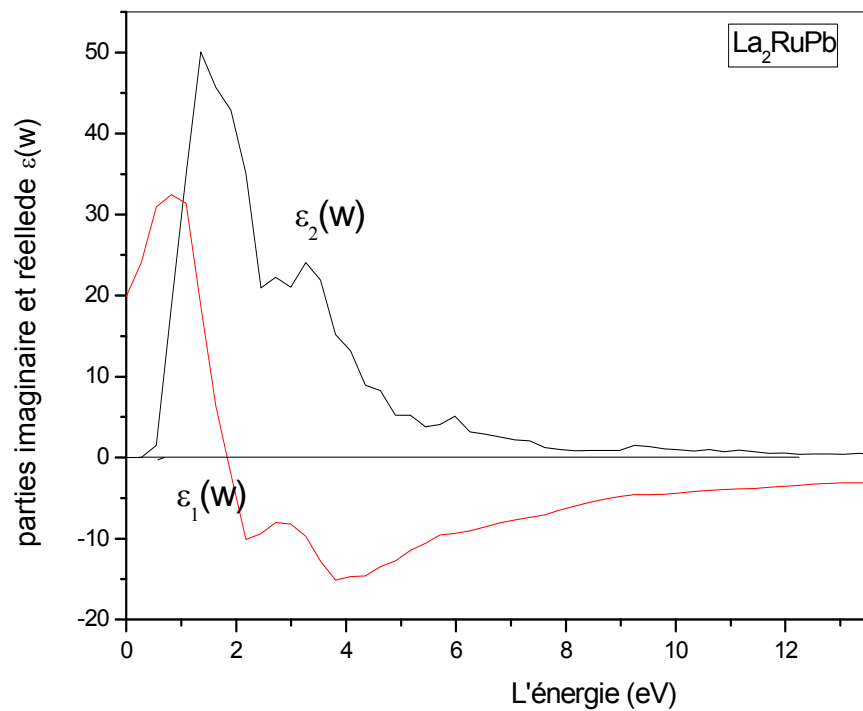


Figure.III.12. calcul de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé La_2RuPb dans la structure de type Hg_2CuTi .

Plus loin de ce point, la courbe augmente rapidement en raison du fait que le nombre des points contribuant à la partie imaginaire augmente d'une façon inattendue. Le pic principal dans le spectre est positionné à 1 eV et 1.36eV pour Y_2RuPb et La_2RuPb respectivement. Pour le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique, le pic principal, avec une magnitude (mesure de la luminosité apparente) de 42,46 et 32.28, est situé à environ à 0,89 eV pour les deux composés. Le minimum de la partie réelle du spectre est à environ 5,32 eV et 3.789eV pour les deux composés. La constante diélectrique statique à 0 eV est d'environ 33,94 et 19,89 pour Y_2RuPb et La_2RuPb respectivement. Nous affichons sur la Fig .III.11, la dispersion calculée de l'indice de réfraction n dans la même gamme spectrale, ce qui est l'un des paramètres extrêmement précieux pour la détermination de la propagation de la lumière à travers le milieu optique.

Notre calcul statique d'indice de réfraction $n(0)$ se trouve être de 5,82 et 4.53 pour les deux composés Y_2RuPb et La_2RuPb respectivement alors que la valeur maximale de l'indice de réfraction a été prédite révélé a 6,64 et 6.24 à 0,92 eV et 1.026eV pour les deux composés Y_2RuPb et La_2RuPb respectivement de l'énergie des photons.

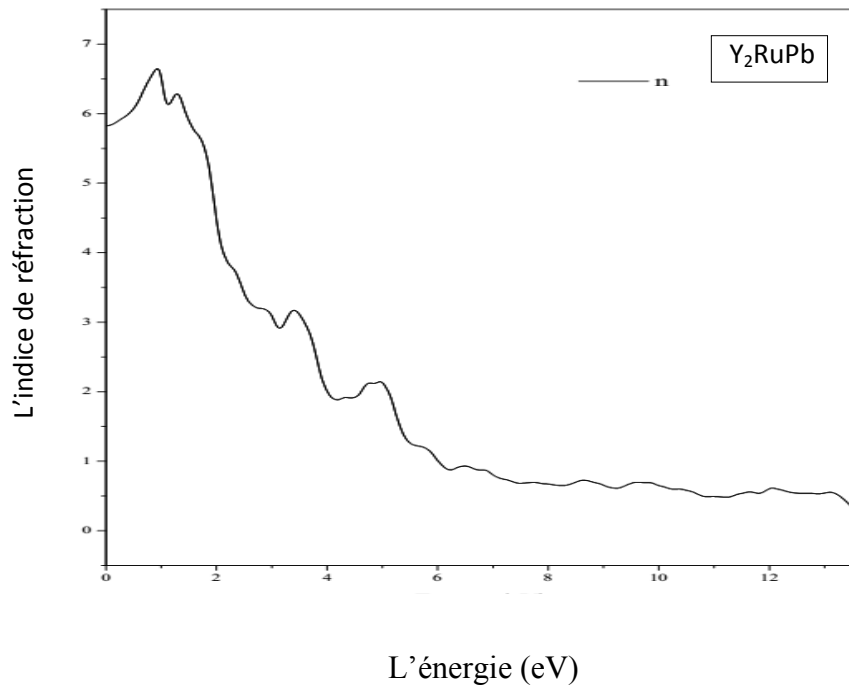


Figure.III.13. L' indice de réfraction (n) en fonction de l'énergie pour les composés Y₂RuPb dans la structure de type Hg₂CuTi .

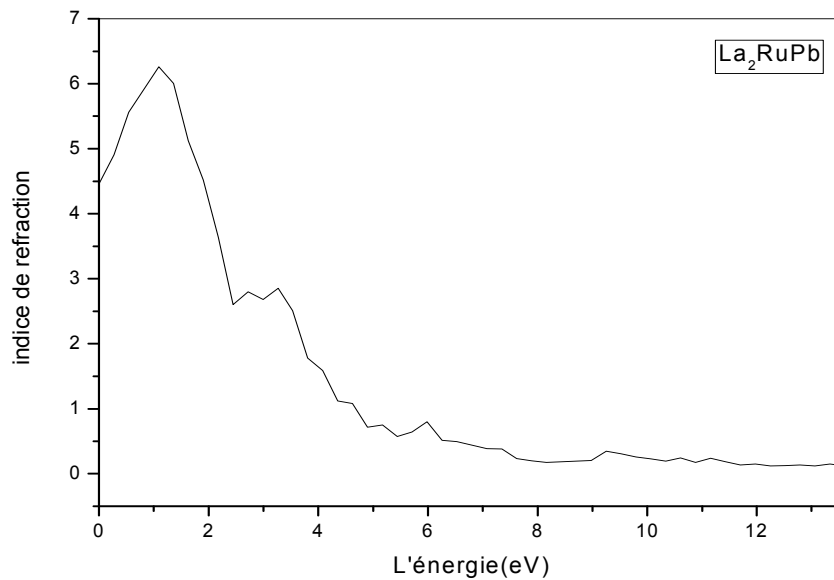


Figure.III.14. L' indice de réfraction (n) en fonction de l'énergie pour le composés La₂RuPb dans la structure de type Hg₂CuTi .

Références

- [1]. L. Fu, C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* 98, 106803 (2007).
- [2]. J. E. Moore, *Nat. Phys.* 5, 378 (2009).
- [3]. B. A. Bernevig, T. L. Hughes and S.-C. Zhang, *Science* 314, 1757 (2006).
- [4]. M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi and S.-C. Zhang, *Science* 318, 766 (2007).
- [5] S. Chadov, X.-L. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser and S.-C. Zhang, *Nat. Mater.* 9, 541 (2010).
- [6]. H.-J. Zhang, S. Chadov, L. Muchler, B. Yan, X.-L. Qi, J. Kübler, S.-C. Zhang and C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* 106, 156402 (2011).
- [7]. X. M. Zhang, E. K. Liu, Z. Y. Liu, G. D. Liu, G. H. Wu and W. H. Wang, *Comput. Mater. Sci.* 70, 145 (2013).
- [8]. H. Rached, D. Rached, R. Khenata, B. Abidri, M. Rabah, N. Benkhattou and S. Bin Omran, *J. Magnet. Magnet. Mater.* 379, 84 (2015)
- [9]. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864 (1964).
- [10]. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [11]. K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 113, 014304 (2013).
- [12]. K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 114, 034901 (2013).
- [13]. S. Savrasov and D. Savrasov, *Phys. Rev. B* 46, 12181 (1992).
- [14]. S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54, 16470 (1996).
- [15]. S. Y. Savrasov, *New Jersey Inst. Technol.* (2004).
- [16]. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [17]. P. Blochl, O. Jepsen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49, 16223 (1994).
- [18]. F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 50, 697 (1944).
- [19]. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* 41, 10311 (1990).
- [20]. H. Rached, D. Rached, R. Khenata, A. H. Reshak and M. Rabah, *Phys. Status Solidi B* 246, 1580 (2009).
- [21]. F. I. Fedoras, *Theory of Elastic Waves in Crystals* (Oxford University Press, New York,

- 1985).
- [22]. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory and Experiment I* (Springer Verlag, Berlin, 1982).
- [23]. H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata and A. H. Reshak, *Physica B* 405, 3515 (2010).
- [24]. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, B. G. Teubner (Leipzig, Berlin, 1928).
- [25]. I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, eds. I. N. Frantsevich (Naukova Dumka, Kiev, 1983).
- [26]. S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [27]. J. Haines, J. M. Leger and G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31, 1 (2001).
- [28]. Z. Biskri, H. Rached, M. Boucheur and D. Rached, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 32, 345 (2014).
- [29]. O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909 (1963).
- [30]. E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga (McGraw-Hill, New York, 1973).
- [31]. H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil and M. Z. Hasan, *Nat. Mater.* 9, 546 (2010).
- [32]. C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175, 1 (2006).
- [33]. A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* 54, 1673 (1996).
- [34]. Y. P. Yu and M. Cardona, *Fundamental of Semiconductors Physics and Materials Properties*, 2nd edn., Vol. 233 (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- [35] K.A. Kilian and R.H. Victora, *J. Appl. Phys.* 87;7064(2000)
- [36] C.T. Tanka, J. Nowak, A. Dj. S. Moodera, *J. Appl. Phys.* 86, 6239 (1999).
- [37] Zhang X M, Liu E K, Liu Z Y, Liu G D, Wu G H, Wang W H 2013 *Comput. Mater. Sci.* 70 145
- [38] W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 16, 354 (1966).
- [39] E. O. Kane, *Phys. Rev.* 146, 558 (1966).
- [40] X.M. Zhang a, E.K. Liu a, Z.Y. Liu b, G.D. Liu c, G.H. Wu a, W.H. Wang a.
- [41] Wang Xiao-Tian, Dai Xue-Fang, Jia Hong-Ying, Wang Li-Ying, Liu Ran, Li Yong, Liu Xiao-Chuang, Zhang Xiao-Ming, Wang Wen-Hong, Wu Guang-Heng, Liu Guo-Dong.
- [42] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50, 7279 (1994).
- [43] Harrison, Walter A. *Solid state theory*. Courier Corporation, 1970
- [44] E. Engel and S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, 13164 (1993).

[45] F. D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).

[46] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished (1998).

[47] M. Fox, Optical properties of Solids, New York: Oxford University Press (2001).

Conclusion générale

Conclusions

Dans cette étude, on a employé La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) pour étudier les matériaux La_2RuPb et Y_2RuPb , la méthode ab initio des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) pour faire la comparaison dans la partie théorique.

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ils ont été appliquée pour étudier les calculs de stabilités structurales, les propriétés mécaniques, élastiques, électroniques et optiques ont été réalisées pour les composés inverse heusler Y_2RuPb et La_2RuPb qui ont un intérêt technologique important dans différents domaines tel que la spintronique et l'informatique quantique. Pour estimer la fonctionnelle d'échange - corrélation, nous avons utilisé l'approximation (GGA).

Nous avons déterminées Les propriétés structurelle à une pression nulle et à la température ambiante de la structures des composés Y_2RuPb et La_2RuPb , paramètres de maille (a_0), les valeurs du modules de compressibilité et sa dérivé (B_0 et B'), et l'énergie totale (E) pour le type Hg_2CuTi et type Cu_2MnAl .

De l'ensemble des résultats des calculs de l'énergie, les deux composés Y_2RuPb et La_2RuPb a été jugée stable dans la structure de type Hg_2CuTi . En outre, nos résultats concernant les propriétés mécaniques ont montré que le composé Y_2RuPb est mécaniquement stable dans les deux phases contre toute déformation élastique même résonnement pour le composé La_2RuPb .

A partir des propriétés électroniques, nos composés présentent des gaps d'énergie directe au point de haute symétrie Γ qui correspond à des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction et sont classés comme isolant topologique et montre aussi que l'hybridation entre les états (d) des atomes de transition est responsable de la formation du gap au niveau de fermi (EF), les résultats trouvés pour le composé Y_2RuPb sont en accord avec ceux présenté par zhang et all.

Outre les propriétés électroniques des composés Y_2RuPb et La_2RuPb , les propriétés optiques sont également examinées dans cette étude, y compris les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique et de l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour les deux composés.

Enfin, nous notons que nous n'avons trouvés, aucune donnée disponible dans la littérature pour ces composés sauf les paramètres des mailles.

ملخص

في العقود الأخيرة، نظرا للتقدم في الإعلام الآلي تم تطوير خوارزميات أكثر كفاءة ساهمت في تطوير تقنيات نمذجة المواد على المستوى الذري. على الرغم من أن الدراسة العملية لأنظمة معقدة تتطلب بعض القيم التقريبية، و النتائج لا تعتمد على أي عامل تجريبي قابل للتعديل. هذا هو السبب في أن هذه التقنيات تعرف عادة ببرامج المحاكاة (ab-initio). منذ عام 1990 تم تطبيق هذه الأساليب على نطاق واسع لدراسة المواد و ساهمت في تحسين فهمنا للخواص المجهرية للمواد.

العوازل الطوبولوجية (TI) تدرس إلى حد بعيد لما لها من ميزات واعدة في مجال الالكترونيات (spintronique) وتطبيقات الحوسبة الكمونية (informatique quantique). أظهر المواد التي لديها سبيكة من نوع Hg_2CuTi كمون العوازل الطوبولوجية في هذا العمل نقدم دراسة نظرية باستعمال طريقة المبدأ الأول أبي نيسيو للخواص الميكانيكية، الالكترونية و الضوئية للمركبات هسلر La_2RuPb و Y_2RuPb . تم تنفيذ العمليات الحسابية على مستوى معلمات (برديو - بيرك - أرزرف) (PBE)

وتستند طريقة الحساب على (FP-LMTO) بالنسبة للمركبين La_2RuPb و Y_2RuPb . كما ذكرنا طريقة الأمواج المستوية (FP-LAPW) على أساس المقارنة مع طريقة (FP-LMTO). طاقة التحويل و الترابط معروضة بتقريب (GGA)، و تبين أن مركبات La_2RuPb و Y_2RuPb أكثر استقرارا في الهياكل من نوع Hg_2CuTi و قد تبين أيضا بحساب بنية طاوقية (structure de bande) للمركب (Y_2RuPb) أن هناك تقارب جيد مع نتائج مع زهنغ وآخرون يدل على أنه عازل طوبولوجي.

وبالإضافة إلى ذلك، فإن المركبات الحقيقية و الخيالية للدالة العازلة $\epsilon_1(w)$ و معامل الانكسار $n(w)$ قد تم تحليلهما.

الكلمات المفتاحية:

FP-LAPW, FP-LMTO, الخصائص الهيكلية - الخصائص الإلكترونية - الخصائص البصرية، سباتك هسلر، La_2RuPb ، Y_2RuPb .

Abstract

In recent decades, increasing computing power available and the development of algorithms more efficient contributed to the development of modeling techniques of materials at the atomic scale. Although the practical study of complex systems requires some approximations, the results depend on any empirical adjustable parameter. This is the reason why these techniques are commonly known ab-initio calculations. Since 1990, these methods have been widely applied to the study of materials and have contributed to improving our understanding of the microscopic origin of their properties.

topological insulators (TI) are extremely studied because of their promising features for spintronics and quantum computing applications.

Materials that have the Hg₂CuTi type structure also showed their potential (TI), Here we present the study by the first principle of properties mechanical, electrical and optical structure of compounds Y₂RuPb La₂RuPb. The calculations are performed at the methods full-potential linearized muffin-tin orbital (FP-LMTO) for both compounds Y₂RuPb and La₂RuPb and we used the method (FP-LAPW) for comparison in chapter II with method (FP-LMTO), by using the generalized gradient approximation (GGA), it is found that Y₂RuPb La₂RuPb compounds are more stable in their Hg₂CuTi type structures, predicted the electronic band structure of the compound and Y₂RuPb good agreement of results with Zhang et al, shows that it is a topological insulator.

In addition, the real and imaginary parts of the dielectric function $\epsilon(\omega)$ and the refractive index $n(\omega)$ are both analyzed.

Keywords:

FP-LMTO, FP-LAPW, Structural properties, electronic properties, optical properties, Y₂RuPb, La₂RuPb.

Résumé

Lors des dernières décennies, l'accroissement de la puissance informatique disponible ainsi que le développement d'algorithmes de plus en plus performants ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Même si l'étude pratique des systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique ajustable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont communément appelées calculs ab-initio. Depuis 1990, ces méthodes ont été largement appliquées à l'étude des matériaux et ont contribué à améliorer notre compréhension de l'origine microscopique de leurs propriétés.

Isolants topologiques (TI) sont extrêmement étudiés en raison de leurs caractéristiques prometteuses pour spintronique et les applications de l'informatique quantique.

Les matériaux qui ont la structure de type Hg_2CuTi ont également montré leur potentiel de TIs ainsi, Ici, nous présentons l'étude par le premier principe des propriétés mécanique, électrique et optique de la structure des composés Y_2RuPb et La_2RuPb .

Les calculs sont exécutés au niveau de la méthodes full- potentiel linéarisé mufintin orbital (FP-LMTO) pour les deux composés Y_2RuPb et La_2RuPb , en employant l'approximation du gradient généralisée (GGA), et nous avons utilisés la méthode (FP-LAPW) pour la comparaison dans la partie théorique, il est constaté que les composés Y_2RuPb et La_2RuPb sont plus stable dans leur structures de type Hg_2CuTi , la structure de bande électronique prédite du composé Y_2RuPb et une bonne concordance des résultats obtenus avec Zhang et al, montre qu'il est un matériau isolant topologique.

En outre, les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$, sont aussi bien analysés.

Mots clés: FP-LMTO, FP-LAPW, alliages Heusler, propriétés structurales, structure de bande, propriétés optiques Y_2RuPb , La_2RuPb .