

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
ACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : M^{me} MOUSSALI Amal

Spécialité : Science en physique

Option : Physique et chimie des Matériaux

Intitulée

**Contribution à l'étude des propriétés structurales,
électroniques, élastiques et thermodynamiques des alliages
Heusler Ni₂LaZ (Z=As, Sb et Bi): Méthode ab-initio.**

Soutenue le :

Devant le jury composé de :

Président: M^r Moulay Nour Eddine

Examinatrice: M^{me} BOUDIA Keltouma

Examinatrice: M^{me} BELKHARROUBI Fadela

Directeur de thèse: M^r AMERI Mohammed

MCA-UDL-SBA

MCA-CU Tèssimsilte

MCA-UST -Oran

Pr-UDL-SBA

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

*Ce travail de recherche a été réalisé aux laboratoires (L.p.c.m.a) du département de physique de l'université de Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes, sous la direction de Monsieur **AMERJ Mohammed**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes. Je tiens à le remercier vivement, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour les moyens informatiques importants dont il m'a permis de bénéficier et pour son aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son assistance, sa confiance, et sa sollicitude, les encouragements, les conseils qui m'ont permis de mener ce travail à terme.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur **MOULAY Nouredine**, Docteur à l'université de Sidi bel Abbes, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame **BOUDIA Keltoum**, Docteur au centre universitaire de Tessimssilte, et Madame **BELKHARROUBI Fadela**, Docteur à l'université des sciences et Technologies d'Oran pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ma thèse.*

Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Je souhaite remercier aussi tous les membres de mon laboratoire pour leurs soutiens et aides tous le long de ce travail.

MERCI

Nomenclature: les notations utilisées dans ce tapuscrit sont listées ci-dessous :

H	Hamiltonien d'un système.
T_E	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
V	Energie potentiel Muffin-tin.
V_{nn}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
V_{ee}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
V_{ne}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif.
$V_{Hartree}$	Potentiel de Hartree
V_{XC}	Potentiel d'échange et corrélation.
$V_{X\alpha}$	Potentiel local.
W	Interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal.
U_i	Répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$.
F_{H-K}	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
Ψ	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
ψ	Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.
φ_j	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule j (orbitale de Kohn-Scham).
ρ_{fond}	Densité électronique de l'état fondamental.
∇	Opérateur gradient $\frac{\delta}{\delta x} \vec{i} + \frac{\delta}{\delta y} \vec{j} + \frac{\delta}{\delta z} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
Δ	Opérateur Laplacien $\frac{\delta^2}{\delta x^2} \vec{i} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} \vec{j} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
θ_D	Température de Debye
N_A	Le nombre d'Avogadro.
M	La masse molaire
ρ	La densité
v_m	La vitesse de son moyenne

Quelques constantes

h Constante de Planck : $6,626\ 18(4) \cdot 10^{-34}$ J.s $\hbar = h/2\pi$

m_e Masse d'électron : $9,109\ 53(5) \cdot 10^{-31}$ kg

e Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5) \cdot 10^{-19}$ Coulomb

a_0 Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5) \cdot 10^{-10}$ m

c Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s-1

k_B Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K-1)

Indices et exposants

fond Relatif à l'état fondamental.

MT Muffin-Tin.

F Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.

H.K Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.

K.S Relatif à la théorie de Kohn et Sham.

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité.

LDA Approximation de la densité local.

GGA Approximation du gradient généralisé.

Eg Energy gap (ev)

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique (alliages Heusler).	7
Figure I.2	Structure cristalline des alliages Half-Heusler.	9
Figure I.3	Structure demi-Heusler: le désordre de type C1.	10
Figure I.4	Structure demi-Heusler: le désordre de type L2 ₁ .	11
Figure I.5	Structure demi-Heusler: le désordre de type B2.	11
Figure I.6.	Structure demi-Heusler: le désordre de type NaTl.	12
Figure I.7	Structure demi-Heusler: le désordre de type A2.	12
Figure I.8	Structure cristalline des alliages Full-Heusler.	13
Figure I.9	Structure des alliages full-Heusler: le désordre de type B2 de type (CsCl).	14
Figure I.10	Structure des alliages full-Heusler: le désordre de type B32a (NaTi).	14
Figure I.11	Structure des alliages full-Heusler: le désordre de type DO ₃ .	15
Figure I.12	Structure des alliages full-Heusler: le désordre de type tungstène (A2).	15
Figure I.13	Structure de l'alliage Heusler inverse (CuHg ₂ Ti).	16
Figure I.14	Représentation du principe de fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.	17
Figure I.15	Représentation d'unemagnétorésistance à effet tunnel.	19
Figure I.16	Jonction magnétorésistance géante (les deux états, parallèle et antiparallèle).	20
Figure I.17	Concept d'applications des dispositifsspintronique	21
Figure II.1	Calcul self consistant de la fonctionnelle de densité	36
Figure III.1	Potentiel Muffin-Tin.	40
Figure III.2	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.	46
Figure III.3.	Représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.	53

Figure IV.1	Structure des alliages Heusler de type X_2YZ .	57
Figure IV.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Ni_2LaAs en utilisant (GGA) et (GGA+S).	60
Figure IV.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Ni_2LaSb en utilisant (GGA) et (GGA+S).	60
Figure IV.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Ni_2LaBi en utilisant (GGA) et (GGA+S).	61
Figure IV.5	Structure de bandes du Ni_2LaAs en utilisant la GGA.	62
Figure IV.6	Structure de bandes du Ni_2LaSb en utilisant la GGA.	63
Figure IV.7	Structure de bandes du Ni_2LaBi en utilisant la GGA.	63
Figure IV.8	Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique δ^2 pour Ni_2LaAs en utilisant GGA.	66
Figure IV.9	Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte monoclinique δ^2 pour Ni_2LaAs en utilisant GGA.	66
Figure IV.10	Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique δ^2 pour Ni_2LaSb en utilisant GGA.	67
Figure IV.11	Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte monoclinique δ^2 pour Ni_2LaSb en utilisant GGA.	67
Figure IV.12	Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique δ^2 pour Ni_2LaBi en utilisant GGA.	68
Figure IV.13	Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte monoclinique δ^2 pour Ni_2LaBi en utilisant GGA.	68
Figure IV.14	Variation du volume de la maille élémentaire V en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.	74
Figure IV.15	Variation du volume de la maille élémentaire V en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.	75
Figure IV.16	Variation du volume de la maille élémentaire V en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.	75
Figure IV.17	Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni_2LaAs en	76

	utilisant la GGA.	
Figure IV.18	Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.	77
Figure IV.19	Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.	77
Figure IV.20	Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.	79
Figure IV.21	Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.	79
Figure IV.22	Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.	80
Figure IV.23	Variation de la capacité thermique à pression constante C_p en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.	81
Figure IV.24	Variation de la capacité thermique à pression constante C_p en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.	81
Figure IV.25	Variation de la capacité thermique à pression constante C_p en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.	82
Figure IV.26	Variation de la température de Debye en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.	82
Figure IV.27	Variation de la température de Debye en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.	83
Figure IV.28	Variation de la température de Debye en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.	83
Figure IV.29	Variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.	84
Figure IV.30	Variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.	85
Figure IV.31	Variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.	85
Figure IV.32	Variation de coefficients de dilatation thermique en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.	86

Figure IV.33	Variation de coefficients de dilatation thermique en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.	87
Figure IV.34	Variation de coefficients de dilatation thermique en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.	87
Figure IV.35	Variation l'entropie en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.	88
Figure IV.36	Variation l'entropie en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.	88
Figure IV.37	Variation l'entropie en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.	89

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Probabilités d’occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1 _b .	9
Tableau I.2	Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l’espace groupe des Half-Heusler	10
Tableau I.3	Différentes structures des alliages full-Heuslers	13
Tableau IV.1	Paramètres constitutifs utilisés dans nos calculs de Ni ₂ LaAs, Ni ₂ LaSb et Ni ₂ LaBi.	58
Tableau IV.2	propriétés structurales : paramètre du réseau a_{eq} , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' et l’énergie minimale à l’équilibre E_0 des alliages Ni ₂ LaAs, Ni ₂ LaSb et Ni ₂ LaBi.	61
Tableau IV.3	Constants élastiques C_{11} C_{12} C_{44} (GPa), module de compressibilité B (GPa), paramètre anisotrope A, module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson (ν) et le rapport B/G pour Ni ₂ LaAs, Ni ₂ LaSb and Ni ₂ LaBi.	71

TABLE DE MATIÈRE

Introduction Générale

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	5

Chapitre I : Un bref aperçue sur les alliages Heusler

I.1. Introduction.....	7
I.1.1. Alliages demi-Heuslers (<i>Half-Heuslers</i>).....	8
I.1.2. Alliages Heusler (<i>full-Heusler</i>).....	8
Structure cristalline.....	8
I.2.1. Structure cristalline des alliages Half-Heusler.....	8
I.2.2. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler.....	10
I.2.2.a. Structure de type C1 (CaF ₂).....	10
I.2.2.b. Structure de type L2 ₁	11
I.2.2.c. Structure de type B2 (CsCl).....	11
I.2.2.d. Structure de type NaTl (B32a).....	11
I.2.2.e. Structure de type A2 (W).....	12
I.2.3. Structure cristalline des alliages full-Heuslers.....	12
I.2.4. Différents types de désordre dans la structure des Full-Heusler.....	13
I.2.4.a. Structure B2 de type (CsCl).....	14
I.2.4.b. Structure B32a (NaTi).....	14
I.2.4.c. Structure type DO ₃ (BiF ₃).....	14
I.2.4.d. Structure de type A2 (W).....	15
I.2.4.e. Structure X (CuHg ₂ Ti).....	15
I.3. Technique de synthèse des alliages Heusler.....	16
I.4. Application des alliages Heusler.....	16
I.4.1. Magnéto-résistance Tunnel (TMR).....	17
I.4.2. Magnéto-résistance géante (GMR).....	18
I.4.3. La spintronique.....	20
Références bibliographiques.....	22

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1. Introduction	27
II.2. Equation de Schrödinger	27
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	28
II.4. Approximation de Hartree (des électrons libres)	29
II.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	29
II.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	30
II.5.2. Les équations de Kohn-Sham	31
II.5.3. Traitement de terme d'échange et corrélation	32
II.5.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)	32
II.5.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)	33
II.5.3.c. Approximations LDA et GGA avec polarisation du spin	33
II.5.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	33
Références bibliographiques	37

Chapitre III : La méthode de calcul FP-LMTO

III.1. Introduction	40
III.2. Approximation Muffin-Tin (MT)	40
III.3. Instruction de base	41
III.4. Fonctions de base	41
III.4.1. Sphères muffin-tin	42
III.4.2. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	43
III.5. Fonctions de Hankel lissées (Smooth Hankel functions)	46
III.5.1. Propriétés de base	46
III.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées	47
III.5.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	48
III.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien	49
III.7. La contribution d'échange et de corrélation	50
III.8. Les fonctions d'ondes	50
III.9. Calcul de la densité de charge	51
III.10. L'harmonique sphérique	51
III.11. Augmentation LAPW et LMTO	52
III.12. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO	53
Références bibliographiques	56

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1. Introduction	58
IV.2. Détail de calcul	58
IV.3. propriétés structurales	59
IV.4. Propriétés électroniques	63
IV.5. Propriétés élastiques	65
IV.5.1. L'anisotropie élastique	70
IV.5.2. Module cisaillement	70
IV.5.3. Module de Young	70

IV.5.4. Coefficient de poisson.....	71
IV.5.5. Stabilité mécanique.....	72
IV.5.6. Dureté et fragilité.....	73
IV.6. Propriétés thermodynamique.....	73
IV.6.1. Effet de la température et la pression sur le volume.....	74
IV.6.2. Effet de la température et la pression sur le module de compressibilité.....	76
IV.6.3. Effet de la température et la pression sur les capacités calorifique.....	78
IV.6.3.a. La capacité calorifique à volume constant.....	78
IV.6.3.b. La capacité calorifique à pression constante.....	78
IV.6.4. Effet de la température et la pression sur la température de Debye.....	80
IV.6.5. Effet de la température et la pression sur l'énergie de Gibbs.....	84
IV.6.6. Effet de la température et la pression sur le coefficient de dilatation thermique.....	84
IV.6.7. Effet de la température et la pression sur l'entropie.....	87
Références bibliographiques.....	91

Conclusion Générale

Conclusion générale.....	94
--------------------------	----

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'industrie moderne a connue une révolution technologique qui a envahi le monde dans tous les secteurs au cours de la dernière décennie et quels que soient les domaines d'applications considérés : la thermoélectrique [1, 2] la micro-électronique, la technologie des cellules solaires [3]...ect grâce à la science des matériaux qui a déployé beaucoup de travaux dans la recherche de nouveaux matériaux avec de meilleures caractéristiques.

Au fil des dernières années, les physiciens ont consacré leurs efforts pour élaborer de nouvelles techniques d'investigations qui permettent d'explorer les différentes propriétés des matériaux en calculant leurs structures électroniques afin d'aboutir à une meilleur compréhension des relations existantes entre la structure cristallographique et les propriétés physiques et chimiques des matériaux [4]. Ces techniques d'investigations se basent sur des simulations numériques qui consistent à reproduire de façon virtuelle le comportement d'un phénomène réel, sont devenues aujourd'hui un complément important à l'expérience qui est parfois dangereuse où ne peut pas être accessible au laboratoire et permettent de gagner en terme de cout et de temps. Actuellement, les simulations numériques sont devenues très prépondérantes dans l'élaboration de nouveaux matériaux, mais, malheureusement, elles sont très complexes, car elles tentent de décrire le comportement d'un très grand nombre de particules qui constituent les matériaux : les électrons et les noyaux fortement interagissant entre eux ce qui a poussé les chercheurs à développer un certain nombre de techniques de calculs qui permet de traiter le problème à plusieurs particules.

Parmi ces techniques, on trouve les méthodes ab-initio [5], qui ont connue un grand succès dans les calculs de la structure électronique et devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des systèmes les plus complexes. Ces méthodes se reposent généralement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité « *Density Functional Theory* » (DFT) suggérée par le physicien britannique Thomas à la fin des années 1927 [6, 7] et développée par Pierre Hohenberg et Walter Khon en 1964 [8]. Cette théorie permet de calculer la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental du système cristallin en se basant sur la résolution de l'équation de Schrödinger [4]. Elle s'est révélée être un outil théorique largement utilisé pour la prédiction des propriétés des matériaux.

Au début des années 90, une nouvelle classe des matériaux est apparue dite les alliages Heusler. Ces alliages ont attiré une attention particulière en raison de la diversité de leurs propriétés physiques et magnétiques, en précisément, la semi-métallicité prédite par de Groot et al. [10] et Galanakis et al. [11] en rendant de cette classe des matériaux très prometteuse

dans plusieurs applications technologiques en particulier, la spintronique ou l'électronique de spin qui a connue aujourd'hui une croissance très rapidement dans le domaine de l'information en développant les dispositifs de stockage tels que les disques durs avec des têtes de lecture magnétiques [12].

La spintronique a vu le jour grâce à la découverte de la Magnétorésistance à effet tunnel « *Tunneling Magneto Resistance découverte* » (TMR) par Michel Jullière en 1975 [13] l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, présenté par Mark Johnson et Robert H. Silsbee en 1985 [14], et notamment, la Magnétorésistance géante « *Giant magnéto-Résistance* » (GMR), découverte par Fert et al en 1988, et Grünber et al. en 1989 qui ont reçu le prix Nobel de physique en 2007 pour cette découverte [15].

La découverte des alliages Heusler remonte à 1903 quand le chimiste allemand Friedrich Heusler rapporta que l'ajout d'un élément « sp » (Al, In, Sn, Sb ou Bi) en alliage Cu-Mn rend ce dernier un matériau ferromagnétique, même s'il ne contient aucun élément magnétique [16]. Mais, la compréhension approfondie de la structure cristalline et les différentes propriétés de ces alliages est demeurée inconnue pendant très longtemps jusqu'à ce que le physicien Harold Herbert Potter a montré en 1929 [17], que ces alliages s'ordonnent dans un réseau cubique à faces centrées « c.f.c » en appliquant des mesures aux rayons X sur les alliages Cu₂MnAl. Ensuite, Bradley et Rodgers ont étudié le système Cu₂MnAl en détail en utilisant la diffusion des rayons X. Les auteurs ont réussi à établir une relation entre la composition, l'ordre chimique et les propriétés magnétiques [18].

Outre l'expérimentales, plusieurs études théoriques ont été effectuées afin de déterminer la structure électronique des alliages Heusler. Ishida et ces collaborateurs étaient les premiers à calculer la structure des bandes des alliages Heusler au début des années quatre-vingts. En utilisant des ondes planes augmentées sphériques non auto-cohérentes (SAPW), ils ont présenté la structure électronique des alliages Cu₂MnAl [19], Ni₂MnSn et Pd₂MnSn [20]. En 1983, Kubler et ces collaborateurs ont fait une étude approfondie sur la formation et le couplage des moments magnétiques dans plusieurs alliages Heusler à l'aide des ondes sphériques augmentées auto-cohérentes (ASW) [21].

Après ces interprétations de la structure cristalline de ces matériaux, de nombreuses études ont été concentrées sur les Heuslers en montrant que ces alliages sont généralement des composés ternaires qui se comportent comme des demi-métaux, des semi-conducteurs, de supraconducteurs [22]. Ces alliages peuvent être classés en deux grandes classes selon leur formule chimique: les Heusler complets « *Full-Heuslers* » avec une formule X₂YZ ou X et Y

sont des métaux de transitions, et Z est un élément appartenant aux colonnes (III, IV et V) du tableau périodique se cristallisent dans des structures cubiques $L2_1$ qui appartient au groupe d'espace (Fm- $3m\bar{n}$ ° 225) [23, 24] dans lequel les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome La occupe le site Y (1/4, 1/4, 1/4), et les atomes Z occupent le site D (3/4, 3/4, 3/4) et les semi-Heusler « *Half-Heuslers* » avec une formule générale XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique $C1_b$ qui appartient au groupe d'espace (F-43m N° 216) [25] cette structure est caractérisée par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (c.f.c), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z. Les positions occupées sont respectivement (0,0,0), (1/4,1/4,1/4) et (3/4,3/4,3/4).

Aujourd'hui, il existe une large gamme des alliages Heusler qui présentent une variété des propriétés physiques et chimiques en plaçant cette classe des matériaux la plus prometteuses. Parmi ces alliage, on trouve la série des Heusler à base de terre rares Ni_2LaZ (Z=As, Sb et Bi) qui font l'objet de ce travail, ou on a effectué sur ces alliages une étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques par la méthode du premier principe (ab-initio) basée sur la théorie de la fonctionnelle densité couplée par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées « linear muffin-tin orbital » (FP-LMTO) [26- 30], l'une des plus importantes approches qui sert à fournir des informations utiles sur les matériaux, ces méthodes de calculs seront bien détaillées dans les chapitres qui suivent.

Ce tapuscrit est structuré de quatre parties :

- Dans la première partie, nous expliquons en détail le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (DFT) en exposant les différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.
- Dans la partie qui suit, nous présentons la méthode de calcul FP-LMTO utilisée le long de ce travail.
- Dans la troisième partie, nous présentons un bref aperçu sur les alliages Heusler.
- Et dans la dernière partie, on reporte en détail les différents résultats obtenus par nos calculs.
- Nous terminons ce tapuscrit par une conclusion générale qui résume les différents points abordés dans notre travail.

- [1] S.Sakurada and N.Shutoh , Appl.Phys.Lett ,86, pp. 082105 (2005).
- [2] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli and G.P.Meisner, Phys. Rev, B59, p 8615 (1999).
- [3] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser and T.Gruhn , Phys. Rev, B81, pp. 075208 (2010).
- [4] A.ROUABHIA, Thèse de Magister « Etude ab initio des propriétés structurales et Magnétique des antis pérovskites Fe₃Mc (M=Zn, Al, Ga, et Sn) .Université des Sciences et de la Technologie D'Oran-Mohamed Boudiaf, (2010).
- [5] P.A.M.Dirac,Proc. Roy. Soc London 123, 714 (1929)
- [6] R.M.Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, ed. Springer-Verlag, Berlin, 1990. pp. 1-304 (1990).
- [7] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23, 542 (1928).
- [8] p. Hohenberg and W. Kohn, phys.Rev.B, 136,864 (1964).
- [9] E.Shrodinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves » , Ann. Phys. (Leipzig) 82 : 265, (1927).
- [10] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett., 50 :2024 (1983).
- [11] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B, vol. 66, no. 17,(2002).
- [12] A. Schuhl et D. Lacour, C. R. Physique 6, 945 (2005)
- [13] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54 :225 (1975).
- [14] M. Johnson et R. H. Silsbee, Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals, Phys. Rev. Lett. 55, 1790 (1985).
- [15] G. Ortiz hernandez, Doctorat de l'université de Toulouse, France (2013).
- [13] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, J Phys D Appl Phys 42, 195004 (2009).
- [14] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, J Phys D Appl Phys 42, 084015 (2009).
- [15] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, Appl Phys Lett 94, 142504 (2009).
- [16] F Heusler Verhandlungen der DeutschenPhysikalischen Gesellschaft 5, 219 (1903).
- [17] Harold Herbert Potter H H Potter Proceedings of the Physical Society 41, 135 (1929).
- [18] A J Bradley and J W Rodgers Proceedings of the Royal Society A 144 340 (1934).

- [19] S Ishida, J Ishida, S Asano and J Yamashita Journal of the Physical Society of Japan 45, 1239 (1978).
- [20] S Ishida, Y Kubo, J Ishida and S Asano Journal of the Physical Society of Japan 48, 814 (1980).
- [21] J. Kubler, A. R. Williams, and C. B. Sommers Phys. Rev. B, 28, 4, (1983).
- [22] H. Tuzcuoglu , « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co₂FeAl », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII ,Thèse (2014).
- [23] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [24] O. Heusler, Ann. Phys. 19, 155 (1934).
- [25] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [26] O.K. Andersen, Phys. Rev. B, 12, 3060 (1975).
- [27] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B, 46, 12181 (1992).
- [28] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B, 54, 16470 (1996).
- [29] W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev, B140, pp. 1133-1138 (1965).
- [30] M. Methfessel, Phys. Rev. B, 38, 1537 (1988).

CHAPITRE I :
Un bref aperçu sur les
alliages Heusler

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous donnons un bref aperçu sur la classe de la série des alliages étudiés dans ce travail à savoir les alliages Heusler en décrivant leurs différentes structures, les principales propriétés et les domaines d'utilisation.

Les alliages Heusler ont été découverts pour la première fois par le chimiste allemand Friedrich Heusler en 1903 [1], quand il a révélé que l'ajout d'un élément « sp » (Al, In, Sn, Sb ou Bi) en alliage Cu-Mn rend ce dernier un matériau ferromagnétique, même s'il ne contient aucun élément magnétique. Cette découverte a donné naissance à une nouvelle classe des matériaux qui a ouvert de grande porte aux technologies du futur [2, 3].

Les alliages Heusler sont généralement des composés ternaires qui se comportent comme des demi-métaux, des semi-conducteurs, de supraconducteurs [4]. Ils se divisent en deux grandes classes selon leur composition chimique: les Heusler complets (*Full-Heuslers*) d'une composition X_2YZ et les semi-Heusler (*Half-Heuslers*) d'une composition XYZ et se cristallisent généralement dans une structure cristalline cubique.

Aujourd'hui, cette classe des matériaux comporte plus de 3000 composés Heuslers avec une variété de propriétés ce qui rend cette classe des matériaux la plus prometteuses. En combinant les différents éléments de tableau périodique tel qu'il est montré dans la figure (I.1), on pourra avoir un grand nombre d'alliages Heusler.

Composés Heusler X_2YZ

H																	He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra																																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

Figure I.1. Les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique (alliages Heusler) [5].

I.1.1. Alliages demi-Heuslers (*Half-Heuslers*)

Les alliages de cette classe ont une formule chimique de type XYZ, généralement, ces alliages sont constitués de deux parties, une partie covalente et l'autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, alors que Z peut être considéré comme anionique [6, 7, 8]. L'électronégativité de ces éléments est prise comme un bon paramètre pour les trier dont l'élément le plus électropositif se place au début de la formule, et l'élément le plus électronégatif se trouve en fin de la formule. Les éléments X et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transitions ou des éléments des terres rares. L'élément Z est aussi un élément d'un groupe principal mais de la seconde moitié de la classification périodique comme le Ge, Sn, Sb. Exemples de ces composés: LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn[9-11].

I.1.2. Alliages Heusler (*full-Heusler*)

Les alliages Heusler complet ou Full-Heusler sont connus par une formule générale de type X₂YZ, dont X et Y sont des métaux de transition où les éléments X sont les atomes les plus électropositifs se trouvant en deux fois au début de la formule et les atomes Z qui appartiennent au groupe (III), (IV) ou (V) du tableau de Mendeleïev sont les éléments les plus électronégatifs placés à la fin de la formule. Notons qu'il existe des cas où les atomes les plus électropositifs sont mis au début comme par exemple les composés LiCu₂Sb et YPd₂Sb [12].

I.2. Structure cristalline

Les alliages Heusler peuvent être classés en deux classes selon leur structure cristalline et la structure de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Plusieurs propriétés de ces alliages dépendent de l'ordre atomique et les quantités de désordre dans la répartition des atomes sur les sites du réseau qui provoquent des changements considérables dans leurs structures électroniques, et aussi dans leurs propriétés magnétiques en particulier celles du transport [13].

I.2.1. Structure cristalline des alliages Half-Heusler

Les alliages Half-Heusler avec une stoechiométrie (1 : 1 : 1) et une formule générale XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique C1_b qui appartient au groupe d'espace (F-43m N° 216)[6].

En général, la structure des demi-Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois

sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), elle est décrite selon le prototype MgAgAs, où les atomes X et Y forment une maille de type NaCl et les éléments Y et Z construisent un sous-réseau de type ZnS[14]. Mais réellement, ce prototype ne s'accorde pas avec la majorité des alliages demi-Heuslers[15] qui s'arrangent selon le composé MgCuSb[14, 16], où les éléments Y et Z forment un sous-réseau covalent de type ZnS, alors que les éléments X les plus électropositifs et Y les plus électronégatifs forment une maille de type NaCl. La structure des demi-Heusler est représentée dans la (figure I.2)[17].

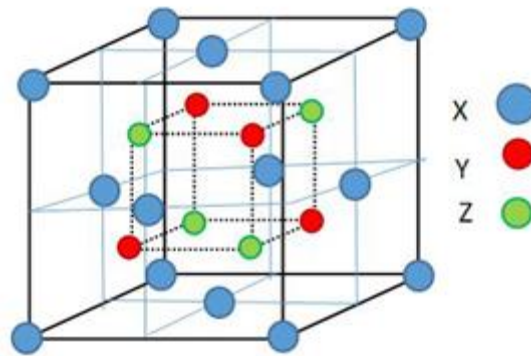


Figure I.2. Structure cristalline des alliages Half-Heusler[17].

Selon les positions occupées: 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4), plusieurs possibilités d'association des trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure ($C1_b$) comme le montre le tableau (I.1) [18], ou, l'ordre atomique le plus observé et celui des deux types I et II.

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

Tableau I.1. Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler $C1_b$ [18].

I.2.2. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler

La structure cristalline décrite précédemment de ces alliages est un arrangement atomique, ou, la moindre modification dans l'empilement peut conduire à une nouvelle structure électronique avec de nouvelles propriétés. Plusieurs types de structure atomique désordonnée pour les Half-Heusler ont été observés, ces structures sont résumées dans le tableau (I.2)[19].

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi	C1 _b	cF16	F-43m (N°. 216)
4a= 4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	cF12	Fm-3m (N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m (N°. 225)
4a= 4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
4a= 4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a= 4b= 4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Tableau I.2. Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler[19].

I.2.2.a. Structure de type C1 (CaF₂)

Quand les atomes X et Z prennent la position 4a et la position 4b d'une manière aléatoire, on obtiendra alors une structure de type C1 (CaF₂) selon le groupe d'espace Fm3m (N° 225). Dans la figure (I.3) [20], on représente la structure C1.

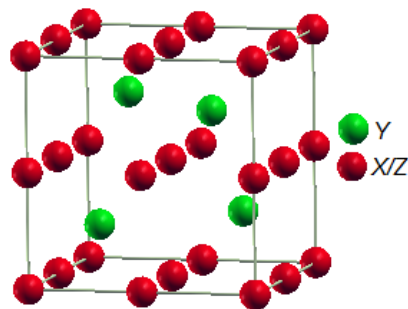


Figure I.3 Structure demi-Heusler: le désordre de type C1[20]. .

I.2.2.b. Structure de type $L2_1$

La structure de type Cu_2MnAl fait partie du groupe d'espace $Fm-3m$ (N° 225). Cette structure est un mélange des positions 4c et 4d vacants toujours en même temps comme le montre la figure (I.4)[20].

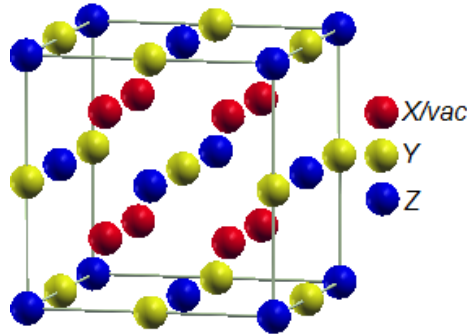


Figure I.4 Structure demi-Heusler: le désordre de type $L2_1$ [20].

I.2.2.c. Structure de type B2 (CsCl)

Lorsque les atomes dans les positions 4a et 4b remplacent leurs sites (désordre Y-Z) et occupent finalement leurs sites de façon absolument aléatoire, l'alliage se transforme en structure B2 avec un groupe d'espace $Pm-3m$ (N° 221). La structure B2 est illustrée sur la figure (I.5)[20].

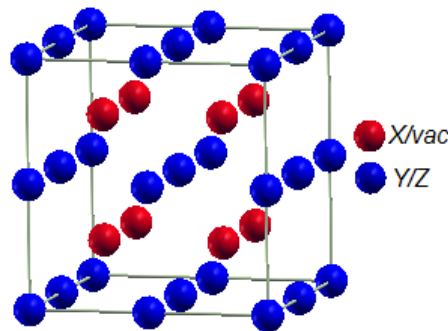


Figure I.5. Structure demi-Heusler: le désordre de type B2 [20].

I.2.2.d. Structure de type NaTl (B32a)

Sur la figure (I.6) [20], on représente la structure NaTl. Ce type de structure appartient au groupe spatial ($Fd-3m$ N° 227) qui se présente généralement dans le cas d'un désordre entre la position 4a et la position 4c d'une part, et 4b et 4d d'autre part.

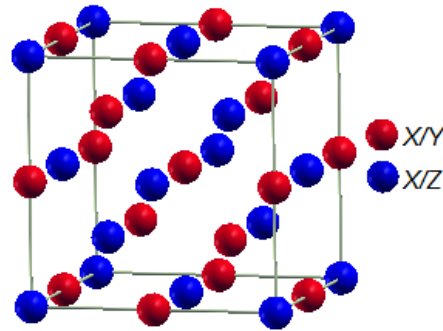


Figure I.6. Structure demi-Heusler: le désordre de type NaTi[20].

I.2.2.e. Structure de type A2 (W)

La figure (I.7)[20] montre la structure A2. Dans cette structure tous les atomes occupent les positions de 4a, 4b, 4c et 4d d'une façon totalement aléatoire ce qui mène à un désordre de type tungstène selon le group d'espace $Im\bar{3}m$ (N° 229).

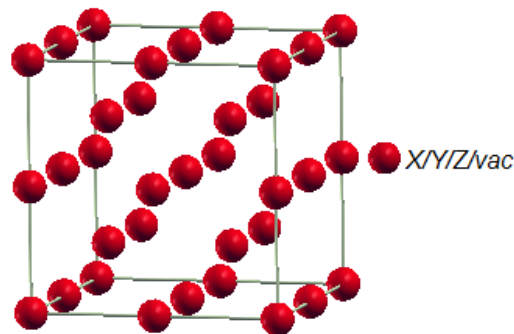


Figure I.7. Structure demi-Heusler: le désordre de type A2 [20].

I.2.3. Structure cristalline des alliages full-Heuslers

Les composés full Heusler avec la stoechiométrie (2: 1: 1) se cristallisent selon la structure cubique à face centrée avec le prototype Cu_2MnAl ($L2_1$) qui appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N°225) [21, 22, 23]. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux (c-f-c) interpénétrés. Mais, il existe des cas où l'atome Y est le plus électronégatif que l'atome X, par conséquent le composé se cristallise dans la structure prototype $AgLi_2Sb$ qui appartient au groupe d'espace ($F\bar{4}3m$ N°216) [24].

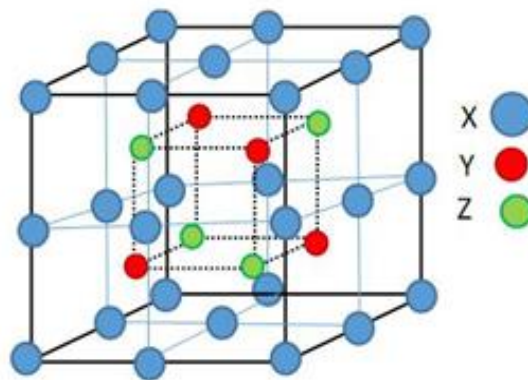


Figure I.8. Structure cristalline des alliages Full-Heusler[17].

Dans cette structure, tous les atomes sont bien arrangés tandis qu'il existe d'autres structures qui comportent un désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau. Ce désordre va introduire des modifications dans la structure électronique ce qui va changer de multiples propriétés de ces alliages [25].

I.2.4. Différents types de désordre dans la structure des Full-Heusler

Plusieurs types de structures désordonnées ont été déterminés pour les alliages full-Heuslers, comme la structure L2₁, Y, A2, DO₃, et B2 tel qu'il est montré sur le tableau (I.3)[26].

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X', Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X, X'=Y, Z	XX' ₂ Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X'=Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
X=Y, X'=Z	X ₂ X' ₂	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
X=X'=Y=Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Tableau I.3. Différentes structures des alliages full-Heuslers[26].

I.2.4.a. Structure B2 de type (CsCl)

Le type B2 est une autre structure fréquemment observée, elle est caractérisée par une structure de type CsCl selon le groupe d'espace ($Pm-3m$ N° 221). La figure (I.9) [18] illustre cette structure, ou, les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes ce qui conduit la structure cristalline $L2_1$ de passer d'une phase complètement ordonnée à une autre partiellement désordonnée (la phase B2).

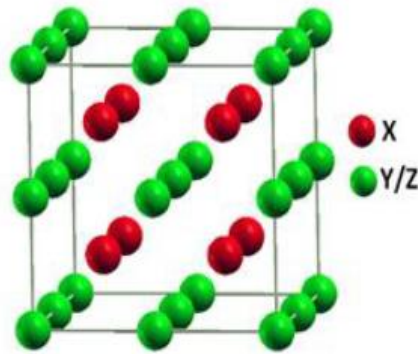


Figure I.9. Structure des alliages full-Heusler: le désordre de type B2 de type (CsCl)[18].

I.2.4.b. Structure B32a (NaTi)

Ce type de désordre est également connu comme le désordre (NaTi) figurant dans la figure (1.10)[27]. Dans cette catégorie de structure qui est apparue dans le groupe d'espace ($Fd-3m$ N° 227). Les atomes sont positionnés comme suit : les atomes X au position 8a (0, 0, 0), les atomes Y et Z sont répartis d'une façon aléatoire dans la position 8b ($1/2, 1/2, 1/2$).

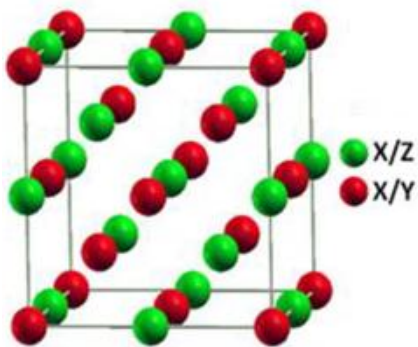


Figure I.10. Structure des alliages full-Heusler: le désordre de type B32a (NaTi) [27].

I.2.4.c. Structure type DO3 (BiF3)

Dans ce type de structure, la distribution aléatoire des atomes : X et Y ou X et Z conduit à un désordre de type DO3 [7]. Cette structure appartient au groupe d'espace ($Fm-3m$ N° 225) est représentée dans la figure (I.11) [27].

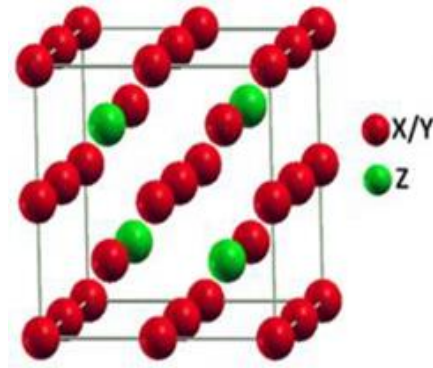


Figure I.11. Structure des alliages full-Heusler: le désordre de type DO3 [27].

I.2.4.d. Structure de type A2 (W)

La phase A2 est une structure de type tungstène (W) qui appartient au groupe d'espace ($Im\bar{3}m$ N° 229). Dans cette structure, tous les sites atomiques sont occupés d'une façon aléatoire par les trois différents atomes. Quand les atomes X, Y et Z sont répartis aléatoirement parmi les sites atomiques, elle passe à la phase A2 complètement désordonnée. Cette structure est schématisée sur la figure (I.12) [27].

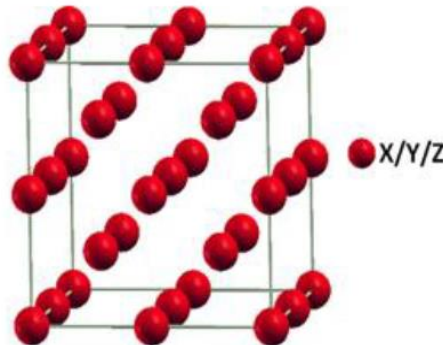


Figure I.12. Structure des alliages full-Heusler: le désordre de type tungstène (A2)[27].

I.2.4.e. Structure X (CuHg₂Ti)

En plus des structures décrites précédemment, une structure Heusler inverse est observée qui appartient au groupe d'espace ($F\bar{4}3m$ N°216). Les composés cristallisant selon cette structure ont également la formule chimique X_2YZ , où, le numéro atomique de l'atome Y est plus élevé que le numéro atomique de l'atome appartenant à la même période mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [28]. L'élément X est généralement plus électropositif que l'élément Y ce qui conduit les éléments X et Z à réaliser une coordination octaédrique et forment une structure rock salt. Les atomes X et les atomes Y occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. Les composés inverses de

Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [29]. Dans la littérature, il existe plusieurs études des alliages Heuslers inversés en utilisant les premiers principes pour calcul de structure électronique [29-33].

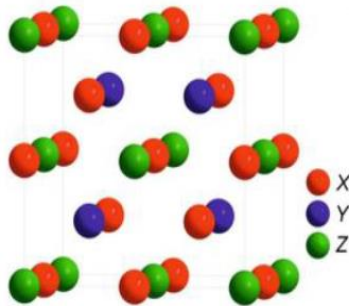


Figure I.13. Structure de l'alliage Heusler inverse ($CuHg_2Ti$).

I.3. Technique de synthèse des alliages Heusler

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des composés Heuslers dont « le frittage plasma par étincelage » (Spark Plasma Sintering) est la méthode la plus utilisée [34]. Cette méthode consiste à fritter très rapidement les matériaux sans faire grossir la taille de grain. Le terme plasma dans la dénomination de la méthode provient du fait que l'on suppose qu'il se forme un plasma à la surface des grains pendant le frittage [35]. Le principe de cette méthode est de faire passer un courant continu pulsé intense à travers la poudre qui contient les éléments consternés. Cette poudre se réchauffe très rapidement due à la dissipation thermique qui résulte de l'effet Joule qui est enfermées dans un container de forme cylindrique, en graphite en appliquant simultanément une forte pression par deux pistons comme s'est schématisé dans la figure (I.14) [36].

I.4. Application des alliages Heusler

La découverte des alliages Heusler remonte à 1903, mais c'est en cette dernière décennie que ces alliages ont eu un grand intérêt en raison de leurs diverses propriétés qui sont indispensables pour plusieurs applications technologiques [37]. Parmi ces propriétés qui font l'objet de multiples travaux sur ces alliages, on cite le caractère semi-métallique qui a été énoncé par de Groot et ces collaborateurs en 1983, pour les demi-Heuslers [38].

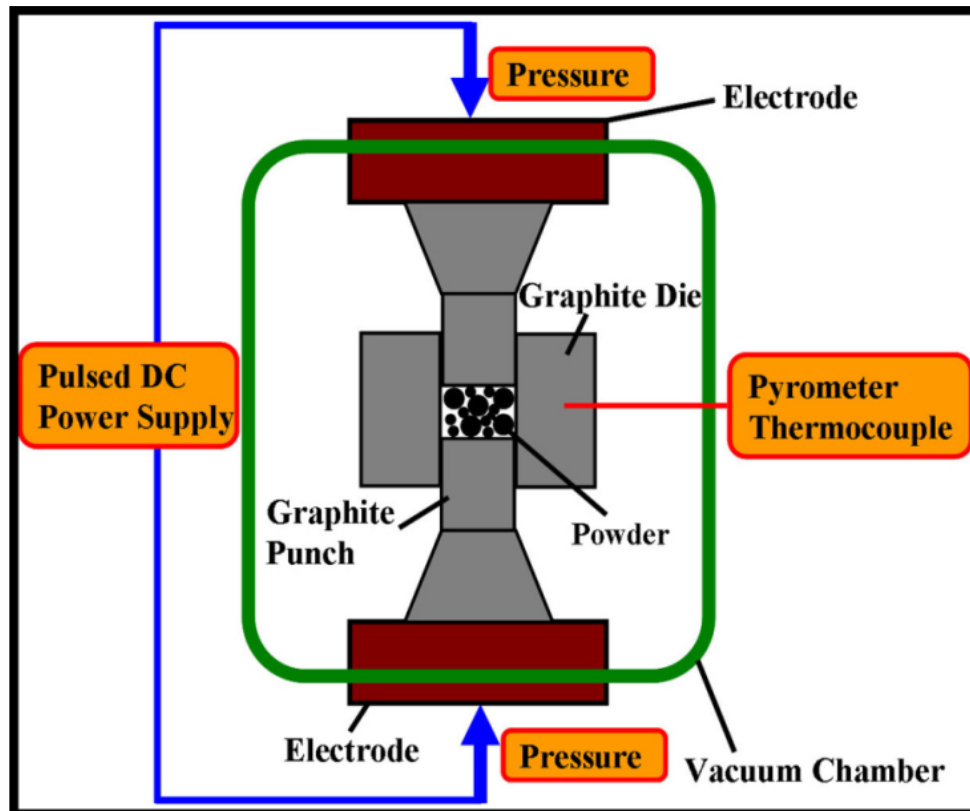


Figure I.14. Représentation du principe de fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering[36].

Quelques années plus tard, Galanakis et ces collaborateurs ont montré que les alliages Full-Heusler sont aussi des demi-métaux [39, 40].

D'autres propriétés importantes des alliages Heusler, la température de Curie élevée [41] qui reste paramètre indispensable dans le développement des nouveaux dispositifs.

I.4.1. Magnétorésistance Tunnel (TMR)

La magnétorésistance à effet tunnel (Tunneling Magneto Resistance) est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique, elle ressemble à la magnétorésistance géante dans ce phénomène physique, la conduction électronique dépend de la différence entre les densités d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire pour les deux électrodes magnétiques. En 1975, les premières observations de ce phénomène ont été faites par Julliere[42], au début des 1995, Moodera et ces collaborateurs ont effectué des études sur des empilements Co/Al₂O₃/ CoFe où la TMR a connu un regain d'intérêt. Le dispositif le plus utilisé dans les technologies actuelles par exemple dans les mémoires MRAM, exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique

MTJ (Magnetic Tunnel Junction) qui est formée par deux électrodes ferromagnétiques séparées par un isolant comme pour une vanne de spin, les électrons passent la barrière isolante par effet tunnel (appelée barrière tunnel). Si les électrodes sont en parallèle, la résistance est plus petite que lorsque les électrodes sont antiparallèles. Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparées par une barrière diélectrique (MgO ou Al₂O₃).

Au cours de cette décennie, de multiples travaux ont effectué des de la TMR avec plusieurs matériaux ferromagnétiques. En 2004, Parkin et ses collaborateurs [43], et Yuasa et ses collaborateurs [44] ont observé une TMR de 200%, à température ambiante, pour un empilement Fe/MgO/Fe. Ensuite, en 2008, Ikeda et ses collaborateurs [45], ont observé une TMR de 600%, à température ambiante, dans un empilement FeCoB/MgO/FeCoB.

Au début des années 2000, plusieurs travaux ont été faits sur les propriétés de magnétorésistance tunnel de jonctions tunnel magnétiques réalisées avec des électrodes en alliage Heusler. Parmi ces travaux, nous trouvons l'étude de Wang et ses collaborateurs. Les auteurs ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co₂FeAl [46]. D'autre part, une étude a été faite par Ishikawa et ses collaborateurs qui résulte la valeur de 182% avec des électrodes de Co₂MnSi et une barrière de MgO [47]. Cela montre le grand intérêt que présentent les alliages Heusler pour les TMR.

De nombreuses Jonctions tunnel magnétiques sont réalisées par les alliages Heusler telles que des jonctions tunnel magnétiques qui ont été fabriquées à partir d'une électrode de Co₂FeAl et d'une barrière d'AlO_x, avec une TMR de 51% mesurée à température ambiante sur un substrat de SiO₂ et sur un substrat de MgO pour une TMR de 75% obtenue à 5K [48] et les jonctions tunnel magnétiques Co₂MnGe/MgO/Co_{0.75}Fe_{0.25} ont été fabriquées avec des valeurs mesurées de TMR de 14% à température ambiante et de 70% à 7 K [49].

I.4.2. Magnétorésistance géante (GMR)

L'effet de la magnétorésistance géante « Giant MagnetoResistance » (GMR) a été découvert en 1988 [51, 52], c'est une propriété que possèdent certains matériaux à avoir une résistance électrique quand ils sont soumis à un champ magnétique. Cette découverte est une vraie révolution technologique dans le domaine de l'information tel que les dispositifs de stockage comme les disques durs avec des têtes de lecture magnétiques très sensibles [53] capable de détecter des champs magnétiques générés par les transitions des bits de données dans un support d'information. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture et d'écriture pour disques durs est constituée de têtes magnéto-résistives de type vanne de spin. Une croissance considérable de la densité de stockage de l'information a permis la

conception des disques avec de très petites tailles peuvent être employés aux appareils de photographie numérique et à certains téléphones portables [54].

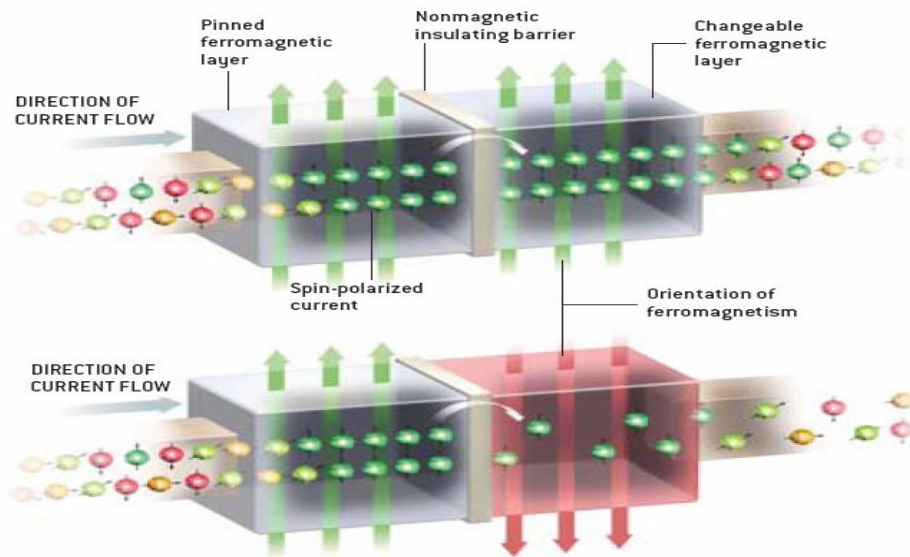


Figure I.15. Représentation d'unemagnétorésistance à effet tunnel [50].

La GMR est un effet quantique observé dans un empilement de couches de fer et de chrome [51, 52]. Ces systèmes sont formés par un empilement de deux couches ferromagnétiques minces séparées par une couche conductrice non-magnétique. Il existe des matériaux largement utilisés dans la conception des électrodes ferromagnétiques tel que le Cobalt, le Fer et leurs alliages, tandis que le chrome et le cuivre sont utilisés pour la couche non-magnétique. Dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, une variation significative de résistance sous l'effet d'un champ magnétique extérieur est observé quand les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle vers un état parallèle Afin d'augmenter la sensibilité des éléments magnétorésistifs, plusieurs structures plus complexes ont été développées ce qui a donné naissance à des dispositifs les plus prometteurs appelés les vannes de spin GMR, le principe de fonctionnement est présenté dans la figure (1.6)[55].

Les alliages d'Heusler sont des meilleurs candidats pour les électrodes magnétiques dans des vannes de spin grâce à leur polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi et leurs températures de Curie très élevée. Plusieurs effort ont été concentrés aux dispositifs avec alliages Heusler comme électrode ferromagnétique tels que :les vannes de spin à base de Co_2MnGe réalisées par $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Mn}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ et $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{V}/\text{Co}_2\text{MnGe}$, ou, on a mesurée

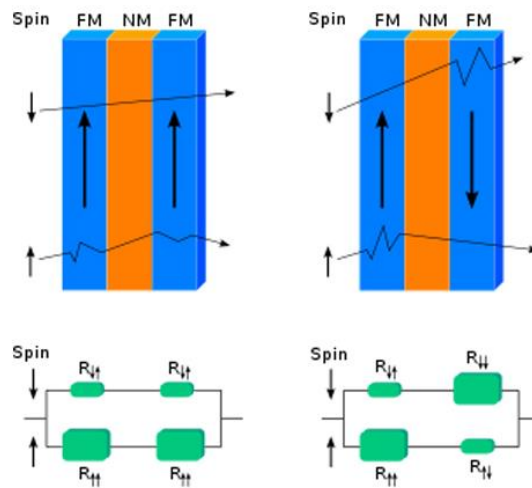


Figure I.16 : Jonction magnétorésistance géante (les deux états, parallèle et antiparallèle)[55].

Une GMR de 1% à température ambiante pour les deux cas [56]. Le couplage magnétique des couches de Co_2MnGe est effectué dans les multicouches $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Au}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ [57], $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ [58] et $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{V}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ [59]. Vannes de spin à base de Co_2MnSi Des mesures de ont donné des valeurs mesurés de GMR obtenues varient de 2.4% à 5.2% à température ambiante pour des vannes de spin $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ [60, 61], et 28.8% pour la vanne de spin $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Ag}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ à température ambiante [62].

I.4.3. La spintronique

La découverte du phénomène de GMR et TMR était la base de la révolution du domaine de la spintronique, cette nouvelle discipline de l'électronique est consacré à exploiter de nouvelles propriété de l'électron, son spin, et non pas seulement sa charge électrique qui représentent trois différentes branches de la technologie d'information et de communication (TIC), qui permet de traiter les données avec le transport des électrons, stoker l'information en assemblant les spins et transférer les données à l'aide des connections d'optique[63, 64].

la nouvelle technologie dans le domaine de la technologie d'information et de communication nécessitent des grandes capacité du stockage de l'information et temps du traitement des données très court ce qui permet d'atteindre des limites par la combinaison des mémoires a base de matériaux ferromagnétiques et l'électronique des semi-conducteurs appelé la magnéto-électronique, autrement dit, le transport des électrons a spin polarise [65]. Les spins des électrons peuvent être reliées à l'optique en introduisant la hélicite du photon qui permet

un transfert très rapide des données. La futur technologie d'information et communication exige un taux de transfert des données très élevé a travers les fibres optiques. Ce transfert des données est fait à l'aide des diodes laser, ces dernières se dépendent essentiellement de l'efficacité de cet isolant optique. Cet isolant est constitué d'un semi-conducteur magnétique dilue DMS qui est le premiers DMS utilise dans les effets magnéto-optique [66].

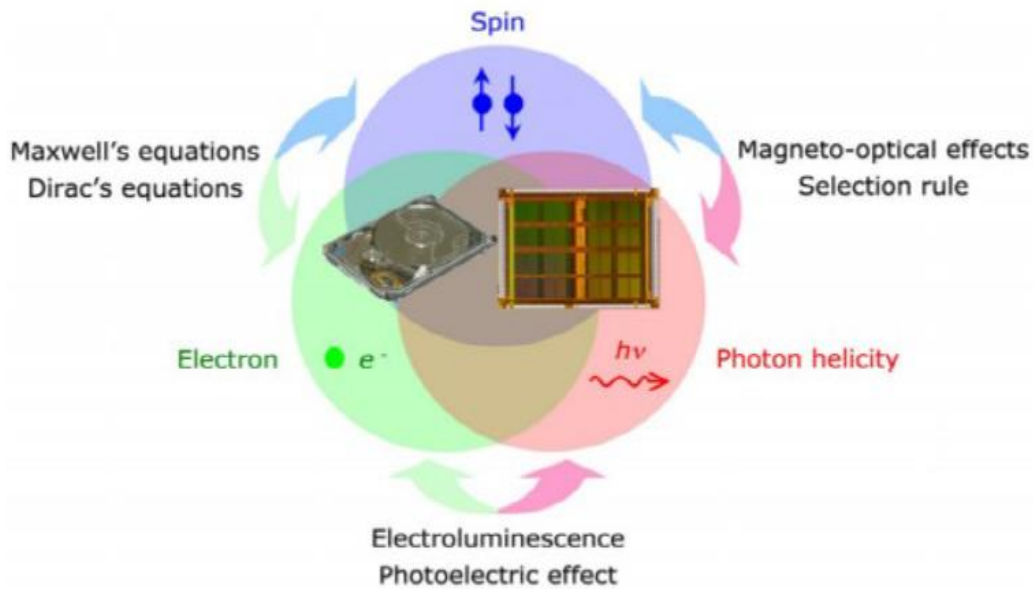


Figure.I.17. Concept d'applications des dispositifs spintronic [67].

Aujourd'hui, la spintronique est largement utilisée dans notre vie quotidienne, elle cherche à développer de nouveaux matériaux qui permettent de répondre aux exigences de la technologie et introduire à la réalisation de nouveaux dispositifs avec de nouvelles caractéristiques. Parmi ces matériaux qui ont des propriétés magnétiques tel que le transport électronique, les alliages Heusler qui font la base de la spintronique [68] dont la grande partie de ces alliages peut être magnétiques et présente 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. Parmi ces alliages semi-métalliques, on note le Co_2MnGe qui est un bon candidat dans les applications de la spintronique en raison de leur température de Curie et moment magnétique très élevés [69].

- [1] F Heusler *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5, 219 (1903).
- [2] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, *Nat. Mat*, 9, 541 (2010).
- [3] H.Lin, A.Wray, Y.Xia, S.Xu, S.Jia, R.J.Cava, A. Bansil and M.Z.Hasan, *Nat.Mater*, 9, pp. 546–549 (2010).
- [4] H. Tuzcuoglu, « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII ,Thèse (2014).
- [5] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, *Appl. Phys. Lett.*, 42,202 (1983).
- [6] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [7] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [8] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 082105 (2005).
- [9] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31, 1540 (1976).
- [10] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J Phys. Condens.Matter.*, 11,1697 (1999).
- [11] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid. State.Sci.*, 8,560 (2006).
- [12] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *Electrochim. Acta.*, 52, 5339 (2007).
- [13] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, *Phys.Rev, B* 69, pp. 144413(1–7) (2004).
- [14] H. Nowotny and W. Sibert, *J.Z. Metallkunde*, 33, pp. 391–394 (1941).
- [15] P.Villars and L.D.Calvert, "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases ", American Society of Metals, vol 1-3, pp. 1–3258 (1991).
- [16] J.Nusset M.Jansen, *Z.Anorg.Allg.Chem*, 628, pp. 1152–1157 (2002).
- [17] M. W. MOHAMEDI, « Étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermiques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires CoMnCrZ ($Z=\text{Al, As, Si, Ge}$) », Université de SIDI BEL ABBES, Thèse (2018).
- [18] S. BENAYED, « Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP », Université de Mostaganem, Master (2017).
- [19] G. E. Bacon, J. S. Plant, *J Phys F. Met. Phys.*, 1, 524 (1971).

- [20] A. BAHNES, « Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes », Université d'Oran, Thèse (2018).
- [21] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [22] O. Heusler, *Ann. Phys.* 19, 155 (1934).
- [23] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc. Roy. Soc. A*, 144, 340 (1934).
- [24] H.C. Kandpal, C. Felser, et R. Seshadri. *J Phys. D: Appl. Phys.*, 39(5), 776 (2006).
- [25] P.J. Webster, *Contemp Phys* 10, 559 (1969).
- [26] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z. Anorg. Allg. Chem* 635, pp. 976 (2009).
- [27] D. BENTAIFOUR, « Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGexSn1-x », Université de Mostaganem (2017).
- [28] M. Puselj, Z. Ban, *Croat. Chem. Acta.*, 41 79 (1969).
- [29] K. Özdoğan, I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321, L34 (2009).
- [30] M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss, *J. Phys. Condens. Matter* 23 (2011) 116005.
- [31] J. Li, H. Chen, Y. Li, Y. Xiao, Z. Li, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 083717.
- [32] M. Pugaczowa-Michalska, *Intermetallics* 24 (2012) 128.
- [33] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 2945 (2011) 179. M. Pugaczowa-Michalska, *Intermetallics* 24 (2012) 128.
- [34] O. Guillon, J.G. Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J.R. Athel, et M. Herrmann. *Advanced Engineering Materials*, 16(7), 830- 849 (2014).
- [35] L. Andrea, *Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques*, Thèse de Doctorat en physique Paris VI. (2016).
- [36] A. BESBES, « Etude par simulation des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques d'un Heusler par la méthode DFT », Université de Mostaganem, Thèse (2018).
- [37] F. Heusler *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5, 219 (1903).
- [38] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :2024 (1983).
- [39] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. *Phys. Rev. B*, 66 :174429 (2002).
- [40] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. *Journal of Applied Physics*, 105 :07B110 (2009).
- [41] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17 (2002).
- [42] M. Julliere. *Tunneling between ferromagnetic films. Physics Letters A*, 54, 225 (1975).

- [43] S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.H. Yang. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers. *Nature materials*, 3, 862 (2004).
- [44] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. *Nature materials*, 3 :868 (2004).
- [45] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature. *Applied Physics Letters*, 93, 082508 (2008).
- [46] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 95, 182502 (2009).
- [47] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, Half-metallic electronic structure of Co₂MnSi electrodes in fully epitaxial Co₂MnSi/MgO/Co₂MnSi magnetic tunnel junctions investigated by tunneling spectroscopy (invited). *Journal of Applied Physics*, 105, 07B110 (2009).
- [48] Koichiro Inomata, Naomichi Ikeda, Nobuki Tezuka, Ryogo Goto, Satoshi Sugimoto, Marek Wojcik, and Eva Jedryka. Highly spin-polarized materials and devices for spintronics. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(1), 014101 (2008).
- [49] M. Yamamoto, T. Marukame, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Arita. Fabrication of fully epitaxial magnetic tunnel junctions using cobalt-based full-Heusler alloy thin film and their tunnel magnetoresistance characteristics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5), 824 (2006).
- [50] http://iramis.cea.fr/spec/cbarreau/physique_du_solide/exposes/spintronique.pdf
- [51] 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. *Physical Review Letters*, 61(21), 2472 (1988).
- [52] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39(7), 4828 (1989).
- [53] A. Schuhl et D. Lacour, *C. R. Physique* 6, 945 (2005)
- [54] G. Prinz, *Science*, 282, 1660, 1998 ; *J. Mag. Mag. Mat.* 200, 57 (1999).
- [55] https://fr.wikipedia.org/wi_wikipedia.org

- [56] T. Ambrose, J. J. Krebs, and G. A. Prinz. Magnetotransport properties of single crystal A21 Co2MnGe/NM/Co2MnGe trilayer epitaxially grown on GaAs (001). *Journal of Applied Physics*, 89(11), 7522 (2001).
- [57] J. Grabis, A. Bergmann, A. Nefedov, K. Westerholt, and H. Zabel. Element-speci_c characterization of the interface magnetism in [Co2MnGe/Au]_n multilayers by x-ray resonant magnetic scattering. *Physical Review B*, 72(2), 024438 (2005).
- [58] K. Westerholt, U. Geiersbach, and A. Bergmann. Exchange bias in [Co2MnGe/Au]_n, [Co2MnGe/Cr]_n and [Co2MnGe/Cu2MnAl]_n multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 257, 239 (2003).
- [59] A. Bergmann, J. Grabis, B. P. Toperverg, V. Leiner, M. Wol_, H. Zabel, and K. Westerholt. Antiferromagnetic dipolar ordering in [Co2MnGe/V]_N multilayers. *Physical Review B*, 72(21) :214403 (2005).
- [60] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono. Current perpendicular- to-plane magnetoresistance in epitaxial Co2MnSi/Cr/Co2MnSi trilayers. *Applied Physics Letters*, 88(22), 222504 (2006).
- [61] Y. Sakuraba, T. Iwase, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi. Enhancement of spin asymmetry by L21-ordering in Co2MnSi/Cr/Co2MnSi current-perpendicular-to-plane magnetoresistance devices. *Applied Physics Letters*, 94(1) :012511 (2009).
- [62] Taku Iwase, Yuya Sakuraba, Subrojati Bosu, Kesami Saito, Seiji Mitani, and Koki Takanashi. Large Interface Spin-Asymmetry and Magnetoresistance in Fully Epitaxial Co2MnSi/Ag/Co2MnSi Current-Perpendicular-to-Plane Magnetoresistive Devices. *Applied Physics Express*, 2 :063003 (2009).
- [63] M. Ziese et M. J. Thornton (ed) 2001 *Spin Electronics* (Berlin: Springer).
- [64] G A Prinz 1998 *Science* 282 1660.
- [65] H Munekata, H Ohno, S von Molnar, A Segmoller, L L u Chang and L Esaki *Phys. Rev. Lett.* 63, 1849 (1989).
- [66] J Q Xiao, J S Jiang and C L Chien 1992 *Phys. Rev. Lett.* 68 3749.
- [67] Atsufumi Hirohata et Koki Takanashi³, Future perspectives for spintronic devices, [Journal of Physics D Applied Physics](#), 47(19):193001 (2014).
- [68] G.E. Moore, *Proceedings of the IEEE* 86 (1998).
- [69] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, and G. Schonhense. *J. Appl. Phys.*, 99: 08J106 (2006).

CHAPITRE II :
La théorie de la
fonctionnelle de la densité

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité « *DensityFunctional Theory* » (DFT) une des méthodes ab-initio qui sert à donner une bonne prédiction des différentes propriétés des matériaux avec des résultats satisfaisants[1-3]. Cette méthode repose sur la résolution des équations de la mécanique quantique et précisément l'équation de Schrödinger [4] dont la résolution est très difficile vu le nombre infini des électrons et les noyaux constituant les systèmes à plusieurs particules en interaction coulombienne ce qui a poussé les chercheurs au cours des dernières décennies à développer de multiples approximations dans le but de rendre la résolution de cette équation plus facile en réduisant le problème à plusieurs particules en un problème à une particule. Nous discutons aussi les bases sur lesquels repose la DFT en exposant les différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger telle que l'approximation de Born-Oppenheimer[5] et l'approximation de Hartree [6], puis le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui se base principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn[7] et les équations de Kohn et Sham[3]. Dans la suite, nous présentons le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (LDA) [8] et l'approximation du gradient généralisée (GGA) [9]. Et enfin, Nous terminons par une description de l'approximation de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé(GGA) avec polarisation du spin.

II.2. Equation de Schrödinger

en 1926, le physicien Autrichien Erwin Schrödinger [4] a proposé une équation qui fait la base de la mécanique quantique appelée l'équation Schrödinger. Cette équation sert à décrire toutes les propriétés des matériaux à l'échelle macroscopique et comprendre la façon dans laquelle les particules (les noyaux et les électrons) constituant leurs systèmes s'organisent et réagissent entre eux. Elle est donnée par :

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

Avec:

E: Energie totale du système.

ψ : Fonction d'onde (Fonction propre).

\hat{H} : L'opérateur Hamiltonien donné par la relation suivante [10]:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

Où :

\hat{T}_n : L'énergie cinétique des noyaux.

\hat{V}_{nn} : terme d'interaction noyaux- noyaux.

\hat{V}_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.

\hat{V}_{ee} : terme d'interaction électron-électron.

\hat{T}_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

l'Hamiltonien \hat{H} du système donné par la relation (II-2) devient:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Avec:

∇_i : représente l'opérateur gradient de la particule i .

\vec{r}_i : la position des électrons

\vec{R}_j : la position des noyaux

Z_i, Z_j : sont les nombres atomiques des noyaux (i) et (j) respectivement.

e : la charge de l'électron.

m : la masse de l'électron.

M : la masse du noyau.

ϵ_0 : est la constante de permittivité du vide.

Sous cette forme l'équation de Schrödinger est trop complexe et par conséquent sa résolution est très difficile voire impossible due au nombre très élevé des particules et les interactions mise en jeux.

Donc, il est indispensable de simplifier cette équation en un système d'équations mono-particules en utilisant certaines approximations.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

en 1927, Max Born et Robert Oppenheimer [5] ont décrit une approximation qui consiste à négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons ce qui rend leur déplacement plus rapide que celui des noyaux atomiques. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_n sera négligée et l'énergie potentielle noyaux-noyaux \hat{V}_{nn} devient une constante, elle est choisit comme la nouvelle origine des énergies. Alor, l'Hamiltonien électronique remplace l'Hamiltonien total, et s'exprime comme suit [11]:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\widehat{H}_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II.5})$$

E_{TOT} : est l'énergie totale du système est donc donnée par:

$$E_{TOTALE} = E_e + E_{noy} \quad (\text{II.6})$$

Malgré cette simplification de l'équation (II.1), sa résolution exacte reste toujours très difficile voir impossible. Donc il est nécessaire d'introduire d'autres approximations.

II.4. Approximation de Hartree (des électrons libres)

En 1928, Hartree [6] a proposé une approximation dans le but de simplifier l'équation de Schrödinger pour pouvoir la résoudre. Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres. Elle consiste à ne pas prendre en compte les interactions entre les électrons et les états de spin et déterminer les fonctions propres de l'Hamiltonien \widehat{H} sous la forme qui est d'un produit mono-électronique [12]:

$$\psi(x_1 x_2 \dots x_N) = |\varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) \dots \dots \dots \varphi_k(x_{N1})| \quad (\text{II.7})$$

Donc, chaque électron est traité individuellement et l'équation de Schrödinger devient [13]:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

Où: $V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$: représente le potentiel externe d'interaction Coulombienne attractive entre l'électron \vec{r}_i et les noyaux \vec{R} , et $V_H(\vec{r}_i, \vec{R})$: est le potentiel d'Hartree qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques, issu de l'interaction Coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongée dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_i . Donc la répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée et le principe d'exclusion de *Pauli* est négligé, ce qui exige la recherche d'autres approximations qui vérifient ce critère.

II.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

A la fin des années 1927, Thomas et Fermi [14, 15] étaient les premiers à donner une approche sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2, 3] qui est devenue aujourd'hui un outil incontournable dans les calculs de la structure électronique. Elle sert à traiter les systèmes de taille importante composés d'un nombre élevé d'électrons et des noyaux en interaction en connaissant juste la densité électronique. Les auteurs ont proposé un modèle basé sur l'utilisation de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système au lieu de la fonction d'onde à N corps $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots \dots \mathbf{r}_n)$ comme c'est le cas pour la méthode de Hartree.

Depuis l'apparition de cette approche, les techniques et les approximations de calculs ne cessent de se développer dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Au milieu des années 1960, les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn[7] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham[8] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

II.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Khon[7] ont donné une nouvelle reformule de la théorie de densité fonctionnelle proposée par Thomas et Fermi en développant une approche qui peut être appliquée pour tout système à plusieurs corps en interaction. Sa formulation est basée sur deux théorèmes :

Théorème I : Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale E d'un système à l'état fondamental dans d'un potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons $\rho(\mathbf{r})$. Autrement dit, que la connaissance de la densité électronique suffit pour déterminer toutes les fonctions d'onde, elle peut être écrite sous la forme:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})](II.9)$$

$$E[\rho_r] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r(II.10)$$

Avec:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho](II.11)$$

Où :

$F[\rho(\mathbf{r})]$: est une fonction universelle de la densité électronique ρ pour n'importe quel système à plusieurs coprs.

$V_{ext}(\mathbf{r})$:le potentiel externe qui agisse sur ces particules.

T : l'énergie cinétique des électrons.

V_{e-e} : l'énergie d'interaction électron-électron.

Théorème II : Le 2ème théorème énonce que la valeur minimale de cette fonctionnelle c'est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui donne cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental et que tous les propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho_0)(II.12)$$

Où ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, sous ce formalisme la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $F[\rho_r]$, qui est pas connue pour les théorèmes précédents ce qui rend la résolution des

équations correspondantes difficile. Donc, il est nécessaire de chercher d'autres approximations qui permettent de traiter la fonctionnelle de densité.

II.5.2. Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham[3] ont cherché à développer des équations qui décrivent la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres afin d'obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E[\rho_r]$ en utilisant le principe vibrationnel. Où, $E[\rho_r]$ s'exprime sous la forme :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.13})$$

Avec, T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interactions, et E_H : le terme de Hartree, de l'interaction Coulombienne décrit par:

$$E_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{II.14})$$

E_{xc} : terme de l'énergie d'échange et de corrélation donné par :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.15})$$

V_{ext} : décrit l'interaction coulombienne des électrons avec le potentiel extérieure est :

$$V_{ext}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.16})$$

Le terme de Hartree et le terme de l'énergie cinétique sont indispensables pour décrire les états des électrons libres et traiter les l'interaction entre eux.

Les équations de Kohn et Sham sont décrites comme des fonctions mono-électronique ce qui facilite la résolution de ces équations.

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_s(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = E \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

Avec : $V_s(\vec{r})$ est le potentiel externe ressenti par les électrons.

Alors, l'équation de Schrödinger aura la forme suivante :

$$\hat{H}_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.18})$$

Où : $\varphi_i(\vec{r})$: est la fonction d'onde à une particule.

ε_i : l'énergie d'une particule.

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ qui est défini par la sommation de trois potentiels [16, 17]:

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

$$\widehat{V}_H(\vec{r}) \text{ et } \widehat{V}_{xc}(\vec{r}) \text{ sont décrits par les relations suivantes: } \left\{ \begin{array}{l} \widehat{V}_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \\ \widehat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \end{array} \right.$$

La densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ est devient:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

Les équations de Kohn et Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente. Tous les calculs de type DFT pour déterminer l'état fondamental du système sont basés sur la résolution itérative de ces équations.

II.5.3. Traitement de terme d'échange et corrélation

L'objectif principale de la DFT consiste à déterminer la fonctionnelle $E[\rho]$ qui a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. Pour effectuer les calculs du terme d'échange et de corrélation, il est nécessaire de simplifier l'expression cette fonctionnelle en introduisant quelque d'approximations qui permettent la résolution des équations de Kohn-Sham.

II.5.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité local [8] (*Linear Density Approximation*) ou LDA est la première approximation introduite pour calculer l'énergie d'échange et corrélation. Elle suppose que la densité $\rho(\vec{r})$ d'un gaz d'électrons inhomogène et d'un gaz homogène d'électrons de même densité sont identique localement en un point « r ». L'énergie d'échange et corrélation E_{xc}^{LDA} est décrite de la manière suivante [18, 19] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 r \quad (\text{II.21})$$

Où : $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: fonction qui représente l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$. Elle est considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.22})$$

Avec : $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: est le terme d'échange, appelé aussi échange de Dirac [20], il est calculé à partir de la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.23})$$

$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: est le terme de l'énergie de corrélation qui ne peut pas être exprimé de manière exacte ce qui exige l'utilisation de quelques techniques de paramétrage qui ont été

développées durant les dernières décennies comme celles de Barth et Hedin (1972) [21], Vosko et al (1980) [22], Monte-Carlo et Ceperley et Alder (1980)[23] et Perdew et Zunger (1981) [24]. L'approximation LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Donc l'énergie d'échange est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est surestimée. L'approximation LDA ne peut pas décrire d'une manière correcte les propriétés des systèmes ce qui exige l'introduction d'autres approximations afin d'élever le niveau d'exactitude des résultats de la méthode DFT.

II.5.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximations) GGA [9] est une approximation développée afin d'améliorer l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} de l'approximation de densité locale LDA. Elle consiste à introduire des termes en gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$ et dans le but de prendre en considération l'inhomogénéité du système. Nous obtenons alors l'énergie d'échange et de corrélation par [25] :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r})) = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.24})$$

Avec : $f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$: est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

L'approximation GGA a été développée pour élever le niveau de la précision des calculs par rapport à l'approximation LDA à l'aide de certaines versions telles que Langreth et Perdew[26] ; Becke (B88)[27] ; Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE)[28] Wu et Cohen (WC-2006) [29] qui sont largement utilisées en physique du solide.

II.5.3.c. Approximations LDA et GGA avec polarisation du spin

Pour un système magnétique (couches « d » et « f » sont incomplètes), les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : les densités électroniques de spin majoritaire $\rho\uparrow$ et les densités électroniques de spin minoritaire $\rho\downarrow$ où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle de deux densités de spin haut et bas (spin up et spin down) et elle est définie de la manière suivante [30] :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.25})$$

$$E_{xc}^{GGA}(\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow, \nabla\rho\uparrow, \nabla\rho\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.26})$$

$$\text{Où } \rho = \rho\uparrow + \rho\downarrow \quad (\text{II.27})$$

II.5.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham (KS), il est important de choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) donnés par:

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum C_{ji} \varphi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.28})$$

Où, $\varphi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$: sont les fonctions de base, C_{ji} : sont les fonctions de l'expansion.

Pour résoudre les équations de KS il faut déterminer les coefficients C_{ji} des orbitales occupées minimisant l'énergie totale. La résolution des équations de KS se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent [31] commémoré l'organigramme de la figure (II-2)

Au départ, on injecte la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_j S) C_j = 0 \quad (\text{II.29})$$

Avec :

H : représente la matrice Hamiltonienne.

S : la matrice de recouvrement.

Ensuite, une nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire par l'utilisation de la densité de charge totale qui est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Après, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^j + \alpha \rho_{out}^j \quad (\text{II.30})$$

Où,

J : est la $j^{ème}$ itération et

α : le paramètre de mixage.

La procédure d'itération est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit effectuée.

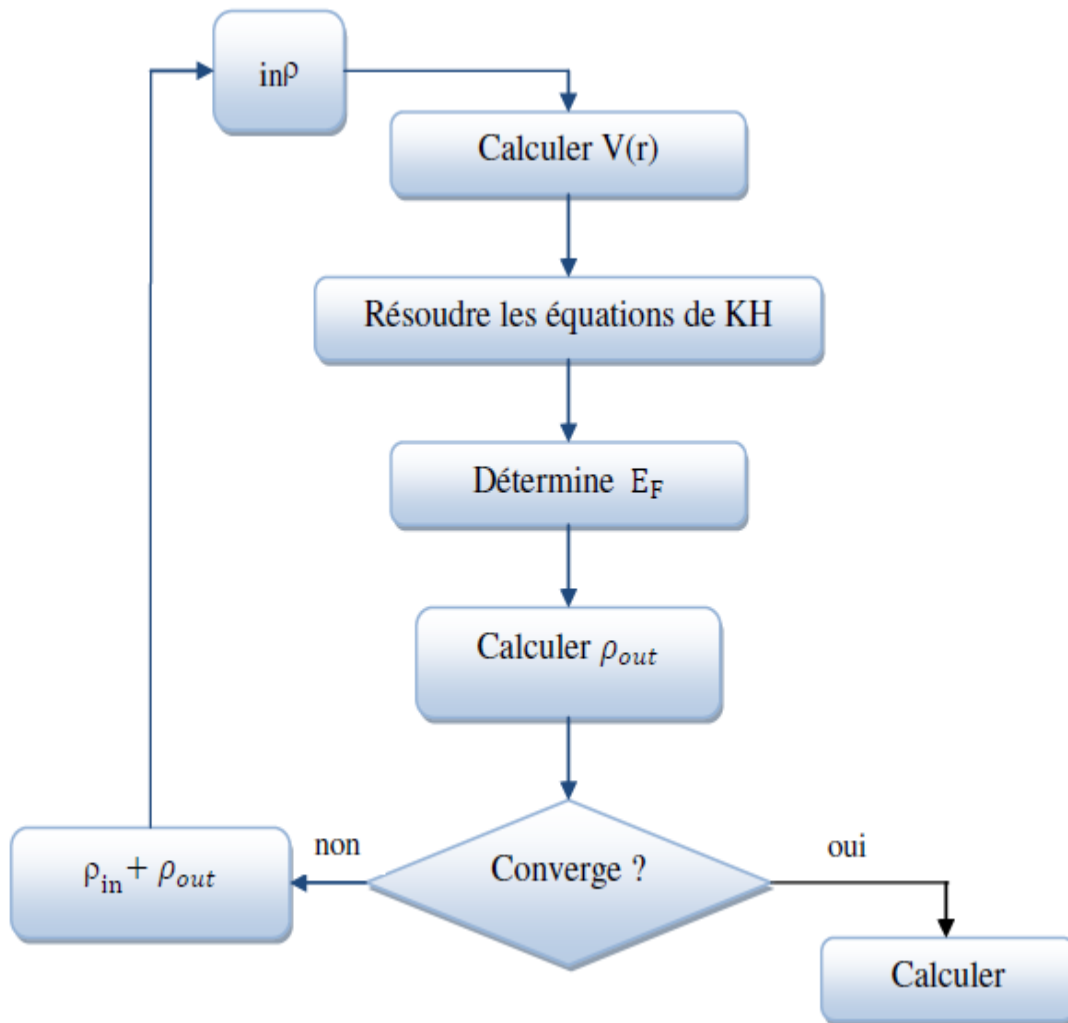


Figure II.1. Calcul self consistant de la fonctionnelle de densité [32].

- [1] P.A.M.Dirac, Proc.Roy.Soc (London) 123, 714 (1929).
- [2] R.M.Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, ed. Springer-Verlag, Berlin, 1990. pp. 1-304 (1990).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev.A. 140, 1133 (1965).
- [4] E.Shrödinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves » , Ann. Phys. (Leipzig) 82 : 265, (1927).
- [5] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [6] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] p.Hohenberg and W.Kohn, phys.Rev.B, 136,864 (1964).
- [8] D.L. Mitchell, R.F. Wallis, Phys. Rev. 151, 581 (1966).
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof 'Generalized Gradient Approximation Made Simple' Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [10] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 361 (1926)
- [11] P. Kiréev, La physique des semi-conducteur Livre 2 édition, édition Mir Moscou (1975)
- [12] S.Matar, " Approches Monoélectronique ", Institut de chimie de matière condense du Bordeaux (2004).
- [13] J. E. Demuth, H. Ibach, Chem. Phys. Lett. 60, 395 (1979).
- [14] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23, 542 (1928).
- [15] E. Fermi, Z. Phys 48, 73 (1928).
- [16] R. M. Martin, Electronic Structure-Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, (2004).
- [17] M. C. Payne, M. P. Teter, and D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. of Mod.Phys. 64, 1045 (1992).
- [18] R.M. Martin 'Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004).
- [19] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos , "Iterative minimisation techniques for iterative ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [20] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, Physical. Review. B 40, 1997 (1989).
- [21] U. Von Barth, L. Hedin, J. Phys. C. 5, 1629 (1972).
- [22] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, J. Can. Phys. Rev. 58, 1200 (1980).
- [23] D. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 4264 (1980).
- [24] J. Perdew, A. Aunger, Phys. Rev. B. 23, 5048 (1981).
- [25] J.A.White and D.M.Bird, Phys.Rev, B50, pp. 4954-4957 (1994).

- [26] D. C. Langreth, J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 21, 5469 (1980).
- [27] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098 (1989).
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, Phys. Rev. Lett. 79, 1396 (1997).
- [29] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116, (2006).
- [30] S. Lardjane, Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt, thèse de doctorat, université de Tlemcen (2013).
- [31] S.Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction., Institut voor Kern- en Stralingsfysica: Leuven (2002).
- [32] C. G. Broyden, Math. Comp. L9, 577 (1965).

CHAPITRE III :
La méthode de calcul
FP-LMTO

III.1. Introduction

La détermination des caractéristiques structurales et électroniques des matériaux à savoir, le paramètre de réseau le module de compressibilité, les structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge...ect. est l'un des problèmes les plus difficiles qui préoccupe les scientifiques. Cependant, plusieurs réflexions ont été faites dans ce domaine afin d'aboutir à une meilleure précision de ces propriétés. Diverses méthodes ont été développées dans le but de mieux comprendre certains phénomènes qui se manifestent dans les matériaux.

Cela a permis l'apparition de quelques approches, parmi ces approches la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) introduite par Andersen en 1975 [1] est l'une des plus importantes approches qui sert à fournir des informations utiles sur les matériaux. Cette méthode est appliquée pour augmenter le nombre de système comme les systèmes avec une base symétrie [2-6], elle sera largement utilisée dans ce travail.

La méthode de calcul FP-LMTO est une technique qui joue un rôle important pour résoudre les équations de Khon st Sham [7] qui font la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée [8, 9]. Dans cette méthode, les fonctions de base de l'atome centré définies par le moment angulaire sont construites en dehors des fonctions de Hankel et les fonctions de base près de chaque noyau sont augmentés afin d'introduire tous les détails atomiques [10, 11]. D'une manière générale, le principe de cette méthode est de construire les fonctions de base qui sont similaires aux fonctions d'ondes du début. Cette méthode a été développée par Methfessel en 1988 [12-14], consiste à considérer un lissage des fonctions de Hankel (Augmented Smooth Hankel functions), qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO). D'un autre côté, Savrasov a introduit les transformées de Fourier dans les fonctions de Hankel pour le calcul dans les régions interstitielles[15]. Généralement, toutes ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO).

III.2. Approximation Muffin-Tin (MT)

L'approximation muffin-tin est utilisée généralement afin de décrire le potentiel cristallin, elle se repose sur les sphères atomiques non superposées qui décrivent les structures des solides compactes telles que les structures cubiques centrées, cubiques à faces centrées, ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Elle consiste à découpler le cristal en deux régions :

Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [16], englobent chaque atome où le potentiel

➤ est supposé à symétrie sphérique comme le montre la figure (III.1).

Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement

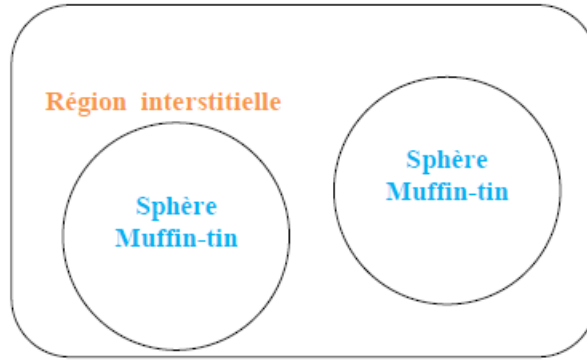


Figure III.1. Potentiel Muffin-Tin [16].

III.3. Instruction de base

L'espace cristallin est divisé en sphères d'atome (MTS) centré et la région restante constitue la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif est augmenté par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

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

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

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

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

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (\text{III.4})$$

Et l'équation de la valeur propre est donnée par:

$$\sum_{Lk\tau} \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{III.5})$$

III.4. Fonctions de base

L'espace est divisé en sphères sous la forme d'un nid d'abeilles (muffin-tin) non chevauchées \mathbf{S}_R qui entourent chaque atome et la région qui reste c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées par des termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est constant, les fonctions de

base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_\nu = k_\nu^2$.

Exceptionnellement, dans la méthode (LMTO) standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (A.S.A), la valeur choisie est de $k_\nu^2 = 0$. Dans les développements de la méthode (LMTO) pour un potentiel de la forme arbitraire, plusieurs ensembles de base sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnel des fonctions de base tandis que les développements récents d'une nouvelle technique (LMTO) évite ce problème. L'utilisation du principe variationnel est nécessaire pour inclure les termes du potentiel total dans le calcul. Quelques techniques ont été introduites afin de prendre en considération les corrections non sphériques dans le cadre de la méthode (LMTO) telles que les transformées de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel et les calculs directs de la densité de charge dans la représentation Tight-Binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques. La technique (Linear-response LMTO) est développée en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier. Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont présentées dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad \mathbf{r}_\tau < \mathbf{S}_\tau \quad (\text{III.6})$$

et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad \mathbf{r}_\tau > \mathbf{S}_\tau \quad (\text{III.7})$$

Avec : $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_ν et $\dot{\phi}_\nu$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

III.4.1. Sphères muffin-tin

Les fonctions de base de la méthode LMTO est obtenues à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) \quad (\text{III.8})$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{III.9})$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{III.10})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère muffin-tin 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_{ν} et $\dot{\phi}_{\nu}$, avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère.

Alors, les fonctions de base dans la sphère muffin-tin sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{III.11})$$

Les fonctions de base dans la région interstitielle sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{III.12})$$

Les fonctions radiales numériques sont données par:

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{III.13})$$

Avec :

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III.14})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III.15})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III.16})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{III.17})$$

Où : $W_{fg} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{lk\tau}$.

Les propriétés d'ortho-normalisation sont par les relations suivantes:

$$\int_0^{S_{\tau}} \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r_{\tau}^2 dr_{\tau} = W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau} \right\} = 1 \quad (\text{III.18})$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu l k \tau}(r_\tau) \phi_{\nu l k \tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{III.19})$$

II.4.2. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme

\tilde{H}_{kRL} [17] La représentation du pseudo LMTO $\left| \tilde{\chi}_{kRL}^K \right\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après

les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^K(\mathbf{r}) = \sum_R e^{iKR} \tilde{H}_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k+G) e^{i(K+G)r} \quad (\text{III.20})$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{kL}(r) = H_k(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kL}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{1-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_k(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [17], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kL} et la dérivée de son énergie J'_{kL} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kL}^{(n)}$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+2n+3)$, ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [17]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2) \tilde{H}_{kL}(\mathbf{r}) = a_l \left(\frac{r}{s} \right) e^{-r^2 \eta^2 + k^2 / \eta^2} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.21})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que $a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$. Le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . La solution $\tilde{K}_{kl}(\mathbf{r})$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2 \xi^2 + k^2/4\xi^2} d\xi. \quad (\text{III.22})$$

quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée

par :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^{\infty} k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2 - k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (\text{III.23})$$

Le pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{kRl}(\mathbf{r})$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier $\tilde{\chi}_{kRl}(k+G)$ sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{s_R^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|k+G|^l}{|k+G|^2 - K^2} \times e^{(K^2 - |k+G|^2)/4\eta_{Rl}^2} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)\mathbf{R}} \quad (\text{III.24})$$

où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{Rl} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire $\tilde{H}_{kl}(s_R) / \tilde{H}_{kl}(s_R) = 1 + \delta$. L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

III.5. Fonctions de Hankel lissées (Smooth Hankel functions)

La fonction enveloppe de la méthode (LMTO) standard est une fonction de Hankel qui a un paramètre d'énergie nul ou négatif, multiplié par une harmonique sphérique. L'équation de Schrödinger est donc résolue pour un potentiel constant. Cette résolution diminue sous une forme exponentielle à des grandes distances quand le paramètre est négatif et multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale ce qui va améliorer le calcul pour deux raisons :

1. La base peut être plus petite.
2. L'intégrale numérique peut être faite en utilisant une maille plus brute.

III.5.1. Propriétés de base

Pour que le calcul soit effectué, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [10, 11] peut être prise de la figure (III.2). Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à \exp^{-ikr} spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon = -k^2$. Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r = 0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace.

De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. La fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales quant le gaussien $[\exp^{-r^2/R_{sm}^2}]$ est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$. Si R_{sm} augmente, la dérivation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les

calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

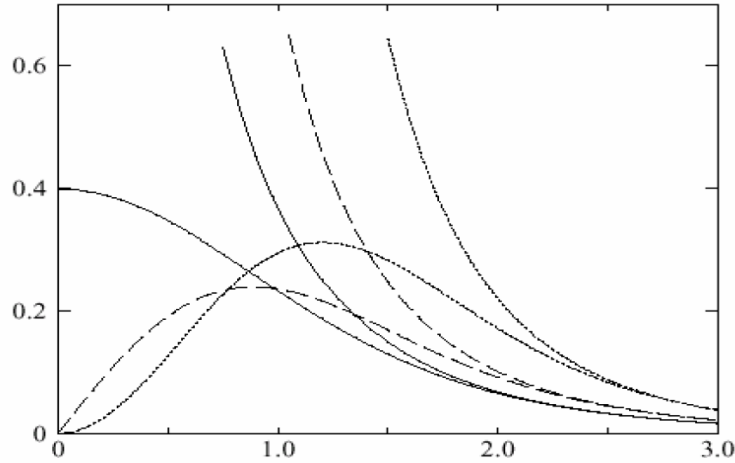


Figure III.2 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l = 0$ (lignes continues), $l = 1$ (tiret) et $l = 2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -1$ et le rayon lisse $R_{sm} = 1.0$.

[18, 19].

III.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées

On définit les fonctions de Hankel lissées comme suite : La fonction de Hankel, habituellement pour le moment angulaire nul, est $h_0(r) = e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r = |r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait

$$L'équation : \quad (\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad \text{(III.25)}$$

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad \text{(III.26)}$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp^{(r^2/R_{2sm}^2)}$.

La fonction de Hankel lissée s'approche alors de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit, elle atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^1 pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lisses de

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

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad \text{(III.27)}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, telle que l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [11].

III.5.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel

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 semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

-Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.

-Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

-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 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.

III.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien

Les matrices de chevauchement et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{III.28})$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{III.29})$$

Où : le premier terme dans la matrice H représente la contribution de la partie muffin-tin de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace (M.T) et le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée également en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie muffin-tin des matrices de chevauchement et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{III.30})$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^k || \chi_{Lk\tau}^K \rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{III.31})$$

III.7. La contribution d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation, en utilisant l'approximation (L.D.A), est différent du potentiel coulombien car il n'est pas linéaire. Pour cette raison, il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^L Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{III.32})$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \frac{dV^{xc}}{d\rho} \Big|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \Big|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{III.33})$$

$$\text{Où : } [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau})i^L Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) \quad (\text{III.34})$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau})i^L Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) \quad (\text{III.35})$$

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

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}; \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad (\text{III.36})$$

III.8. Les fonctions d'ondes

La fonction d'onde décrite par l'équation (II.28) 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.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) \quad (\text{III.37})$$

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

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{III.38})$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode

(LMTO) et $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{III.39})$$

III.9. Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale, à l'intérieur de la sphère (M.T), et la densité de charge à l'extérieur de la sphère (M.T).

La densité de charge à l'intérieur de la sphère (M.T) est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''} \left(\hat{r}_\tau \right) \quad (\text{III.40})$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère (M.T).

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 transformations des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{III.41})$$

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

$$T_{lm'k'lk}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) T_{l'm_1 k' l m_2}^{\square g^{-1}(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{III.42})$$

III.10. L'harmonique sphérique

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

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{III.43})$$

Qui est ortho-normalisée dans une sphère S .

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{III.44})$$

Et les P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation. L'expansion des deux harmoniques sphériques est donnée par :

$$Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{III.45})$$

$$\text{Où} \quad C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} \quad (\text{III.46})$$

Sont des coefficients de Gaunt.

III.11. 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 à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non-sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout électron, utilisant l'augmentation, sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. 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. 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) [20] utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes. Chaque fonction enveloppe est étendue de façon homogène sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. L'inconvénient est que,

en dépendant du système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche de l'orbital muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée. Les fonctions d'enveloppe sont " des fonctions de Hankel solide "

$$H_L(r) = h_i(kr) Y_L(\hat{r}) \quad (\text{III.47})$$

Elles 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 existe une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentés dans la figure (III.3).

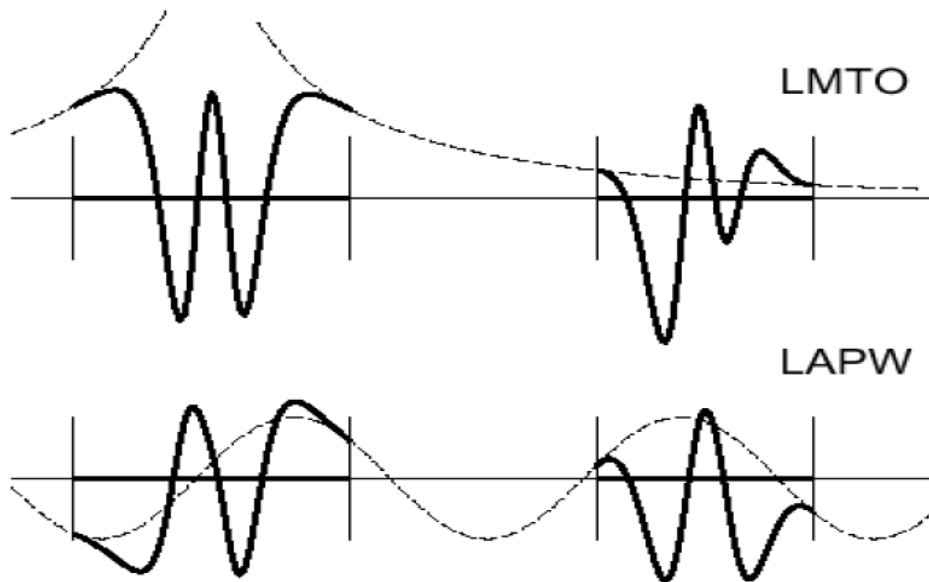


Figure III.3. Représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW [20].

III.12. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode (LMTO) comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidents. 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 semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur 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 rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- 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), nous citons :

- 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.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du 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 entre deux fonctions d'onde.

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, (1975).
- [2] G. W. Fernando, B.R.Cooper,M. V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, Phys. Rev. Lett. 56, 2299 (1986).
- [3] J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. B 36, 3809 (1987).
- [4] M. Springborg and O.K. Andersen, J. Chem. Phys.87, 7125 (1987).
- [5] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38. 1537 (1988).
- [6] M. Methfessel, C. O. Rodriguez, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B40, 2009 (1989).
- [7] W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev, B140, pp. 1133-1138 (1965).
- [8] R.M.Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, ed. Springer-Verlag, Berlin, 1990. pp. 1-304 (1990).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965). doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- [10] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).
- [11] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).
- [12]M. Methfessel, Phys. Rev. B 38 (1988) 1537.
- [13]M. Methfessel, C.O. Rodriguez, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 40 (1989) 2009.
- [14] M. Methfessel, M. Van Schilfgaard, “Quantum Theory of Solids 4”, Aarhus, Denmark (1997).
- [15] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).
- [16] J.S Slater Wave function in a periodic potential ,phy.Rev .51:846-851.(1937) .
- [17] D.Brust and Liu ,phys.154,(1967).
- [18] Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).
- [19] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [20] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 16470 (1996).

CHAPITRE IV :
Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus par les calculs ab-initio[1] des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des alliages Heusler Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi avec une interprétation détaillée pour chaque résultat en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO)[2-5] décrite précédemment. Ces alliages avec la formule X_2YZ où X et Y sont des métaux de transitions, et Z est un élément appartenant aux colonnes (III, IV et V) du tableau périodique se cristallisent dans des structures cubiques $L2_1$ qui appartient au groupe d'espace Fm-3m (n° 225) [6, 7] dans lequel les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2, 1/2, 1/2), l'atome La occupe le site Y (1/4, 1/4, 1/4), et les atomes Z occupent le site D (3/4, 3/4, 3/4) comme le montre la figure (IV.1).

Vu l'absence de données théoriques et expérimentales dans la littérature, nos résultats sont considérés purement prédictifs et permettent de fournir de bonnes prédictions des propriétés de tel alliages.

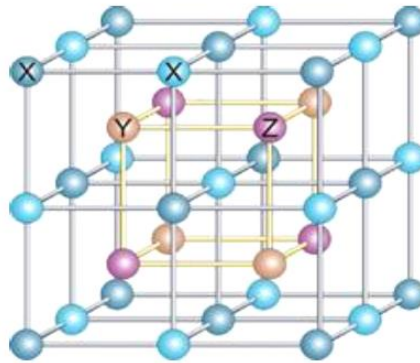


Figure IV.1: Structure des alliages Heusler de type X_2YZ .

IV.2. Détail de calcul

Pour déterminer les différentes propriétés des alliages Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi , nous avons effectué des calculs de premier principe dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant la méthode des FP-LMTO basés sur les ondes planes linéarisées implémentée dans le code Lmtart[8]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et la correction (GGA+S) qui est une forme de l'approximation GGA avec polarisation de spin utilisée pour l'étude des propriétés des matériaux magnétiques [9]. Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-

dire dans les sphères Muffin-tin avec un cut-off (rayon de coupure) $l_{\max}=6$, et en série de Fourier dans la région interstitielle. Pour échantillonner les points k dans l'espace réciproque; une grille de $4 \times 4 \times 4$ a été suffisante pour converger l'énergie totale. La procédure de plusieurs itérations jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Pour effectuer nos calculs et assurer la convergence de l'énergie totale, nous avons déterminé les valeurs constitutives des alliages étudiés tel que l'énergie du cutoff (E_{cut}) le rayon du muffin-tin (RMT) et le nombre d'ondes plane (PW), pour chaque position atomique dans la région interstitielle, qui sont récapitulés dans le tableau (IV.1).

alliages	Nombre des ondes planes		Ecut-off (Ry)		RMT (a.u)	
	GGA	GGA+S	GGA	GGA+S	GGA	GGA+S
Ni ₂ LaAs	12050	12050	132.9547	132.9547	Ni 2.515	Ni 2.515
					La 2.823	La 2.823
					As 2.823	As 2.823
Ni ₂ LaSb	12050	12050	124.9268	124.9268	Na 2.537	Ni 2.537
					La 2.969	La 2.969
					Sb 2.969	Sb 2.969
Ni ₂ LaBi	12050	12050	120.3427	120.3427	Ni 2.585	Ni 2.585
					La 3.025	La 3.025
					Bi 3.025	Bi 3.025

Tableau IV.1 : Paramètres constitutifs utilisés dans nos calculs de Ni₂LaAs, Ni₂LaSb et Ni₂LaBi.

IV.3. propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales des matériaux est l'étape la plus importante pour la compréhension et la prédiction de leurs différentes propriétés physiques car le développement des calculs qui suivent dépendent du paramètre cristallin estimé.

L'optimisation structurale des alliages étudiés est effectuée par un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du volume de la maille élémentaire pour les deux

états spin et non spin. Le procédé d'itérations est alors répété jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit atteinte.

Les propriétés structurales à savoir, le paramètre du réseau à l'équilibre a_{eq} , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation d'état de Murnaghan[10] donnée par :

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

(III.1)

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

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

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

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

Où $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , et V_0 le volume de la cellule unité à une pression nulle, B_0 et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

Afin de mettre en évidence l'énergie la plus basse des trois alliages Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi , nous avons tracé sur le même graphe l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour chaque matériau en utilisant (GGA) sans polarisation du spin et (GGA+S) avec polarisation du spin comme s'est présenté dans la figure (IV.2), figure (IV.3) et la figure (IV.4).

D'après ces figures, on voit clairement que les courbes obtenues en utilisant l'approximation (GGA) sont totalement identiques aux celles obtenues en utilisant (GGA+S) pour les trois alliages. En peut conclure que le spin n'a pas d'effet sur ces matériaux.

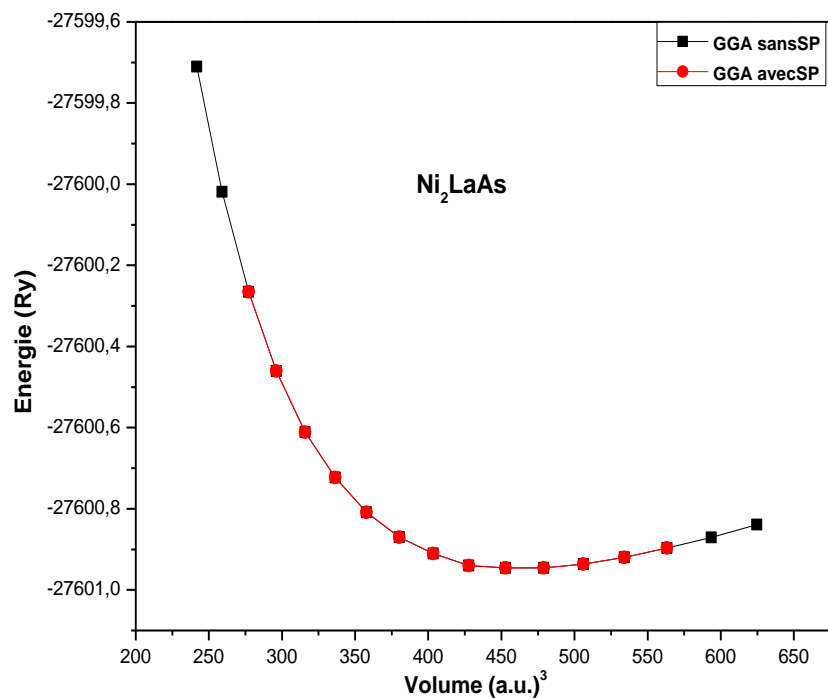


Figure IV.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Ni₂LaAs en utilisant (GGA) et (GGA+S)

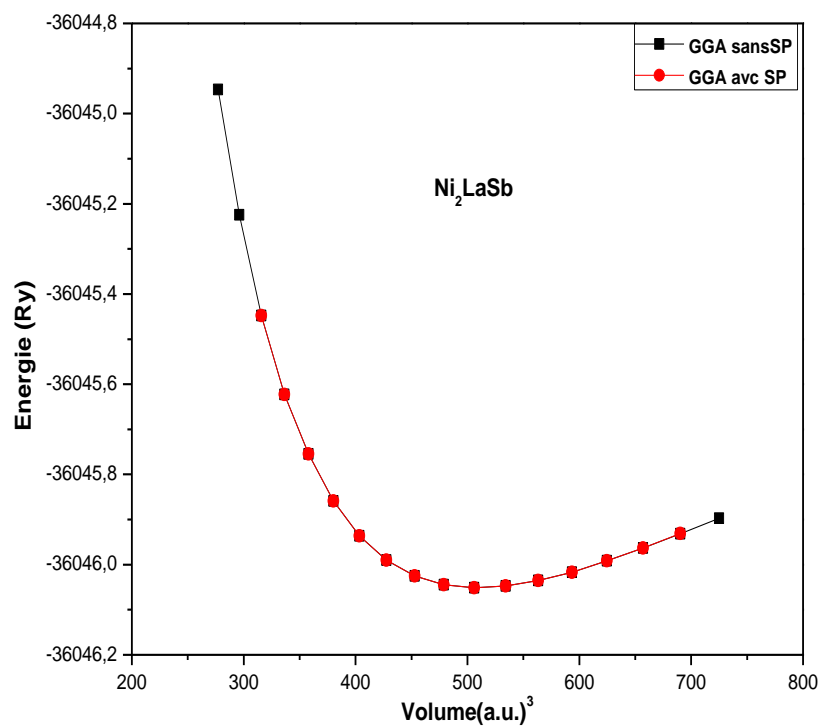


Figure IV.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Ni₂LaSb en utilisant (GGA) et (GGA+S).

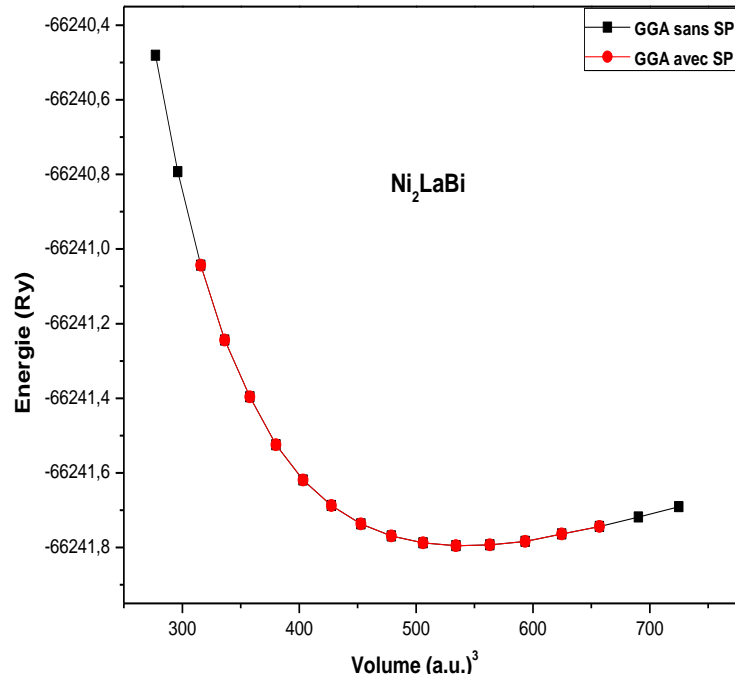


Figure IV.4. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler Ni_2LaBi en utilisant (GGA) et (GGA+S).

Nos résultats pour les paramètres structuraux d'équilibre, y compris le paramètre de réseau a_{eq} , le module de masse B_0 et sa première dérivé de pression B' et l'énergie minimale à l'équilibre E_0 pour chaque alliage, sont répertoriés dans le tableau (IV.2).

alliage	$a_{eq}(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B' E(Ry)
Ni_2LaAs	6.52573^{GGA}	100.842^{GGA}	$3.86423^{\text{GGA}} - 27600.94846^{\text{GGA}}$
	$6.52583^{\text{GGA+S}}$	$100.842^{\text{GGA+S}}$	$3.86288^{\text{GGA+S}} - 27600.94855^{\text{GGA+S}}$
Ni_2LaSb	6.7333^{GGA}	94.962^{GGA}	$3.97709^{\text{GGA}} - 36046.05153^{\text{GGA}}$
	$6.7333^{\text{GGA+S}}$	$94.962^{\text{GGA+S}}$	$3.97717^{\text{GGA+SP}} - 36046.05154^{\text{GGA+S}}$
Ni_2LaBi	6.86282^{GGA}	87.318^{GGA}	$3.84608^{\text{GGA}} - 66241.79726^{\text{GGA}}$
	$6.86283^{\text{GGA+S}}$	$87.318^{\text{GGA+S}}$	$3.84571^{\text{GGA+S}} - 66241.79728^{\text{GGA+S}}$

Tableau IV.2: Paramètre du réseau a_{eq} , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' et l'énergie minimale à l'équilibre E_0 des alliages Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi .

IV.4. Propriétés électroniques

La plupart des différentes propriétés des matériaux sont liées directement aux propriétés électroniques. L'étude des propriétés électroniques d'un matériau est une étape importante, elle permet de bien comprendre sa nature et préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) ainsi que la nature des liaisons entre les atomes qui constituent le solide. Cette étude peut nous fournir des informations sur les différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique.

La bande d'énergie est une représentation des valeurs d'énergie pour un électron en fonction de vecteur d'onde k dans l'espace réciproque.

Le gap d'énergie est défini comme la différence entre le maximum de la bande de valence en un point précisé et le minimum de la bande de conduction au même point ou un autre.

En utilisant les paramètres d'équilibre obtenus précédemment, les structures de bandes électroniques des Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi sont calculées à des différents points de symétrie en utilisant l'approximation GGA.

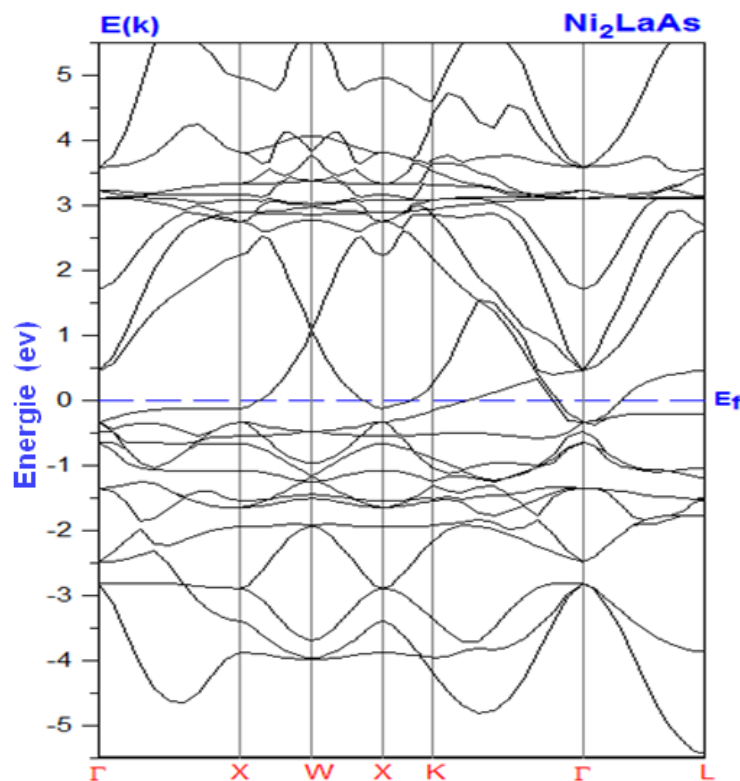


Figure IV.5. Structure de bandes du Ni_2LaAs en utilisant la GGA.

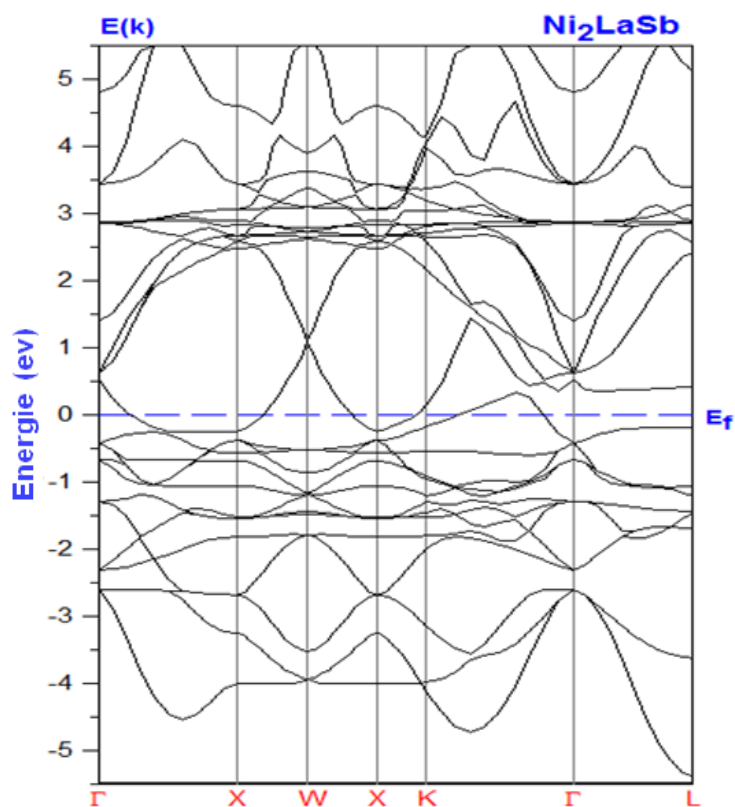


Figure IV.6 : Structure de bandes du Ni_2LaSb en utilisant la GGA.

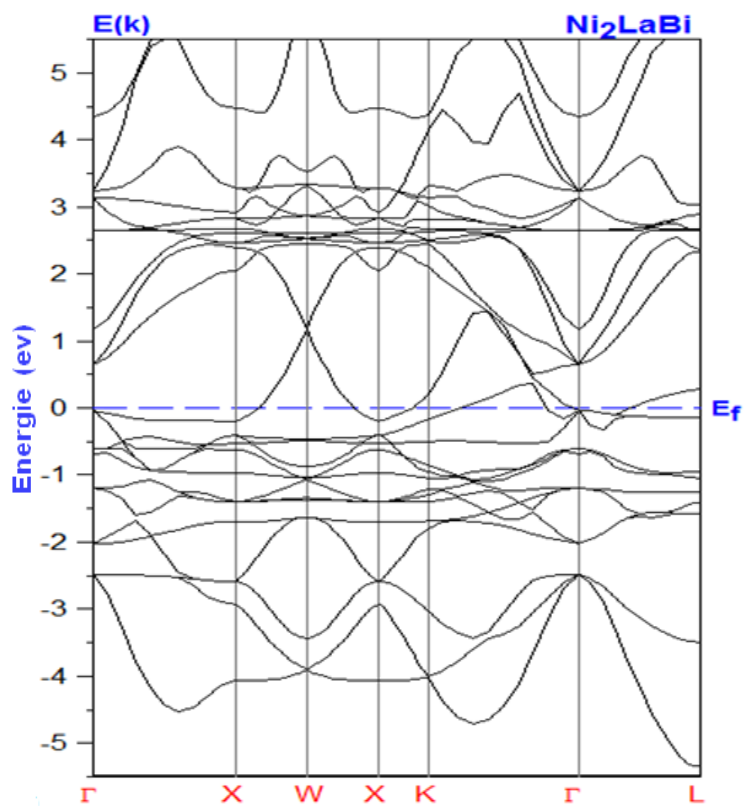


Figure IV.7. Structure de bandes du Ni_2LaBi en utilisant la GGA.

D'après les figures : figure (IV.5), figure (IV.6) et figure (IV.7), nous remarquons que les courbes obtenues des trois matériaux Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi en utilisant

l'approximation GGA ont une allure presque similaire et leurs structures de bande montrent bien un chevauchement entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) avec l'absence du gap énergétique. Donc, nous constatons que ces alliages ont un caractère métallique.

IV.5. Propriétés élastiques

L'étude des propriétés élastiques d'un matériau permet de comprendre son comportement quand il subit des forces mécaniques externes, cette étude est très importante pour des divers applications et particulièrement dans le domaine de l'ingénierie [11]. Par définition, l'élasticité d'un matériau est sa capacité de regagner sa forme initiale après la disparitions des contraintes appliquées [12]. Elle permet de relier les déformations aux contraintes appliquées qui sont réversibles et donc linéairement proportionnelles aux forces agissantes sur le matériau. Cette propriété générale des matériaux solides est présentée en 1660 par Hooke qui a exprimé une relation linéaire entre la contrainte et la déformation par la relation suivante [13] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{IV.4})$$

Où, σ_{ij} est le tenseur des contraintes, C_{ijkl} sont les constantes élastiques et ε_{kl} est le tenseur des déformations.

Dans le but d'évaluer le comportement mécanique de nos trois alliages, nous avons calculé leurs constantes élastiques par la méthode de Mehl et al [14, 15] qui a fournit des résultats satisfaisants pour plusieurs études des alliages Heusler [16 - 19].

Les alliages Heusler Ni_2LaZ ont une structure cristalline cubique. A savoir que les matériaux cubiques ne possèdent que trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [20] a été appliqué afin de pouvoir évaluer ces constantes élastiques.

Pour obtenir les constantes C_{11} et C_{12} on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

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

Avec : δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale, et sa forme devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 6(C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{IV.6})$$

Contrainte monoclinique à volume conservé donné par: o

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.7})$$

L'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \left(\frac{1}{2}\right)C_{44}V\delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{IV.8})$$

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} comme suit [21]:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{IV.9})$$

En combinant les équations précédents, on peut déterminer les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (IV.8).

Les figures (IV.8, IV.9, IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13) illustrent la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée pour les trois matériaux Ni_2LaAs , et Ni_2LaSb et Ni_2LaBi . D'après ces figures, il est clair que l'énergie évolue linéairement en fonction de la contrainte appliquée pour les trois matériaux étudiés. Les valeurs obtenues des pentes sont 1.06 Ry et 0.224 Ry pour Ni_2LaAs , 2.64 Ry et 0.44 Ry pour Ni_2LaSb , et 2.92 Ry et 0.37 Ry pour Ni_2LaBi pour les contraintes orthorhombiques et monocliniques appliquées respectivement.

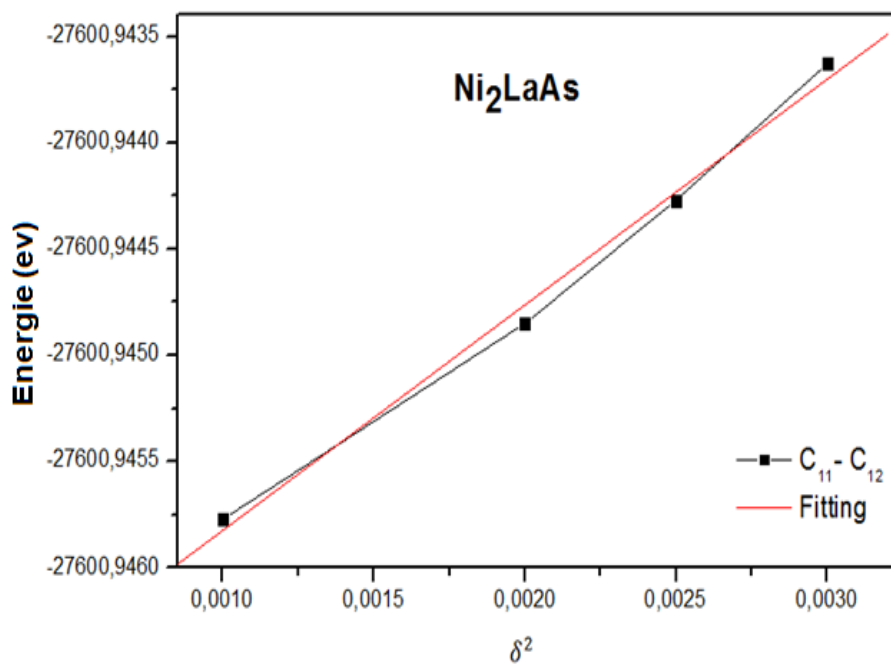


Figure IV.8. Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique δ^2 , pour Ni_2LaAs en utilisant GGA.

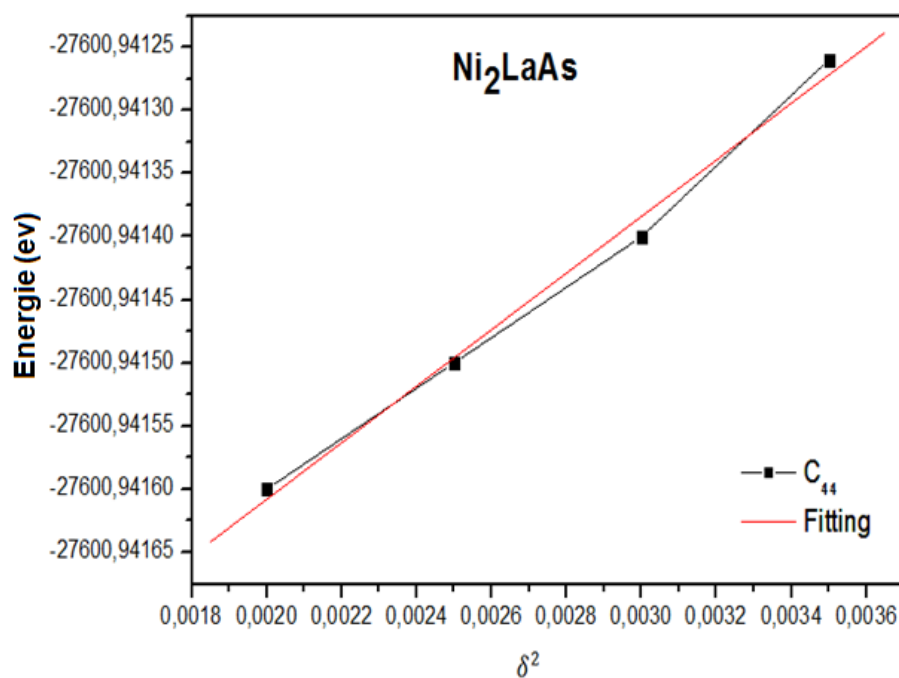


Figure IV.9. Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte monoclinique δ^2 , pour Ni_2LaAs en utilisant GGA.

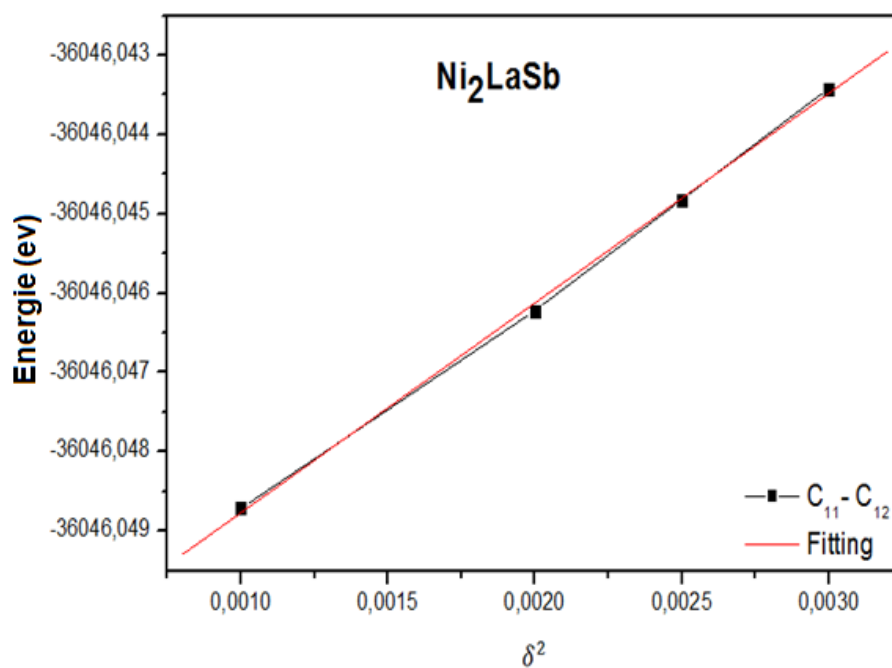


Figure IV.10. Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique δ^2 pour Ni_2LaSb en utilisant GGA.

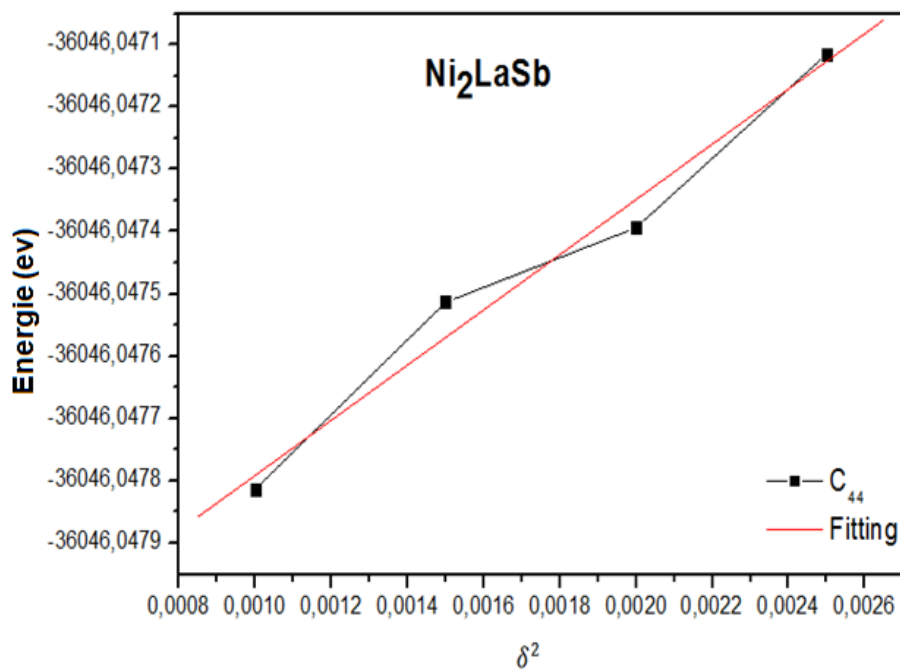


Figure IV.11. Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte monoclinique δ^2 pour Ni_2LaSb en utilisant GGA.

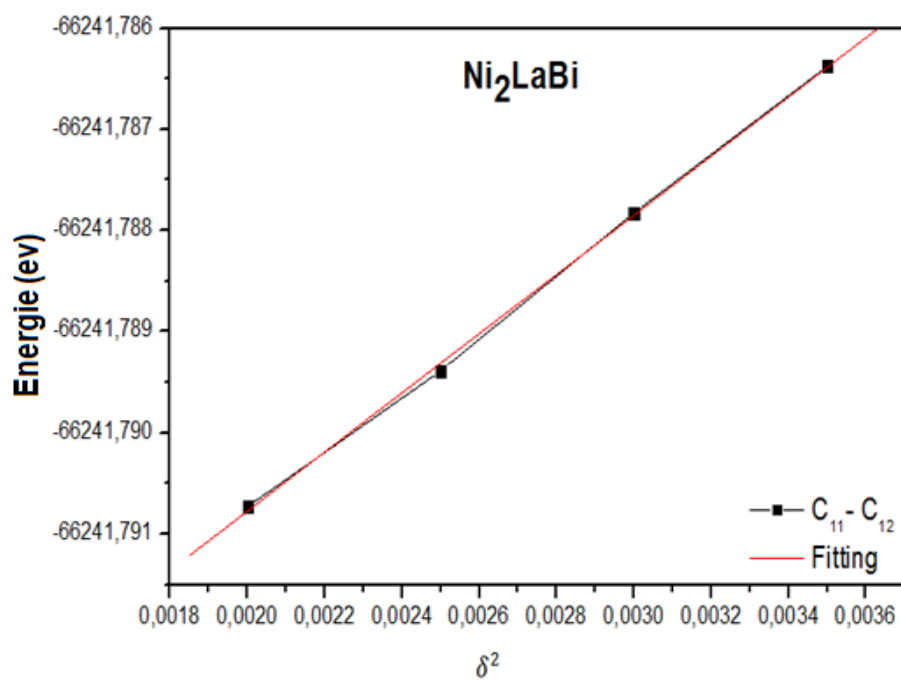


Figure IV.12. Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique δ^2 pour Ni_2LaBi en utilisant GGA.

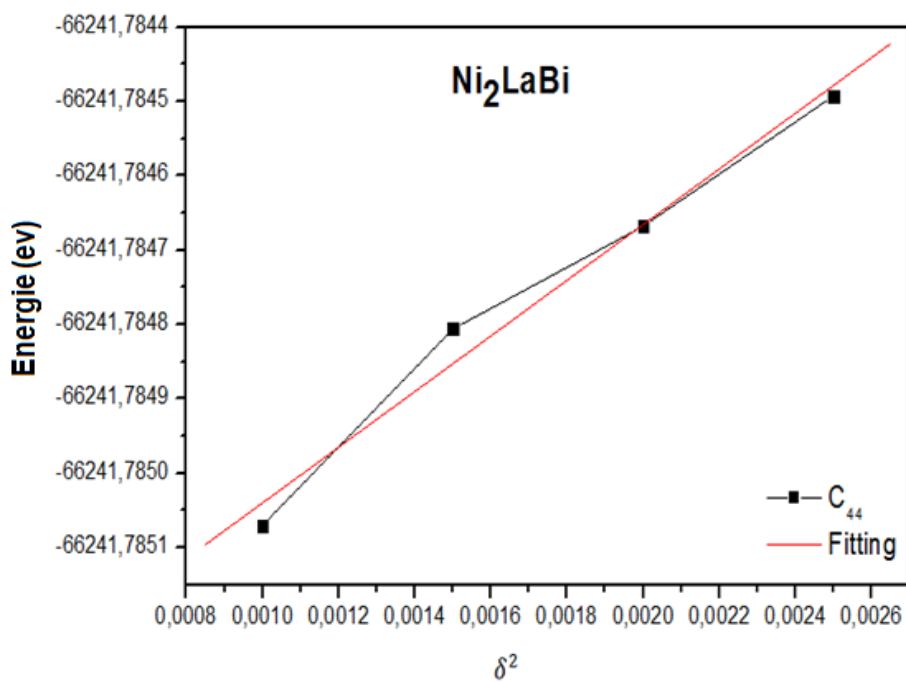


Figure IV.13. Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte monoclinique δ^2 pour Ni_2LaBi en utilisant GGA.

Le processus de calculs est refait pour des différentes valeurs de la contrainte. En utilisant les valeurs des pentes, les modules d'élasticité sont déterminés grâce à un ajustement linéaire.

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compressibilité B pour les alliages Heusler Ni_2LaZ ($Z=As, Sb$ t Bi) sont présentées dans le tableau (IV.3).

Après avoir trouvé les constantes élastiques C_{ij} , il est possible de déterminer d'autres paramètres mécaniques qui ont une grande importance dans les applications technologiques et donnent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau.

IV.5.1. L'anisotropie élastique

L'anisotropie élastique d'un cristal une grandeur importante qui permet de fournir de multiples informations sur les défauts de structure qui se produisent pendant la croissance cristalline telle que la formation éventuelle des microfissures dont le facteur d'anisotropie pour des cristaux cubiques est donné par [22]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (IV.10)$$

Pour un matériau totalement isotrope, A prend la valeur "1", alors que toute valeur inférieure ou supérieure à l'unité indique l'anisotropie de ce matériau.

Les valeurs du paramètre d'anisotropie de nos alliages sont calculées à partir de la formule (IV.10) se figurent dans le tableau (IV.3), on note que ces valeurs sont supérieures à "1" ce qui signifie que ces matériaux sont élastiquement anisotrope.

IV.5.2. Module cisaillement G

Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, il est lié à la flexion et la nature des liaisons atomiques et obtenu à partir des constantes élastiques par l'expression suivante [23] :

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

Les valeurs des modules de cisaillement des alliages N_2LaZ sont présentés dans le tableau (IV.3) ou, la valeur la plus élevée du modules G est observée pour l'alliage N_2LaSb , il en résulte que le N_2LaSb est le matériau le plus dure malgré que son module de compressibilité est inférieur à celui de N_2LaAs , il est donc de structure la plus rigide dans la série des matériaux Heusler étudiés. La dureté est une propriété complexe, elle est mieux expliquée avec le module de cisaillement G qu'avec le module B.

IV.5.3. Module de Young

Le module d'Young E est un autre paramètre mécanique qui sert à donner des mesures de la rigidité du matériau. C'est à dire plus la valeur de E est élevée, plus que le matériau est

rigide. Il est défini comme le rapport entre la déformation et la contrainte lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, il est donné par la relation suivante [24] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{IV.12})$$

D'après nos résultats, il est clair que la valeur de E de l'alliage Ni₂LaSb (83.028 GPa) est plus grande que celles de Ni₂LaAs (43.05 GPa) et Ni₂LaBi (75.494 GPa). Ce qui confirme que Ni₂LaSb est le matériau avec la structure la plus dure parmi ces alliages étudiés.

IV.5.4. Coefficient de poisson

Le coefficient de Poisson ν [25], est un paramètre important utilisé pour fournir des informations sur la stabilité du cristal contre le cisaillement, il est obtenu par la relation suivante :

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (\text{IV.13})$$

Le coefficient de Poisson ν est compris entre -1 et 0.5, ces valeurs correspondent respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. La valeur typique du coefficient Poisson pour les matériaux covalents est d'environ 0,1, tandis que pour les matériaux métalliques est d'environ 0.33[26].

Les valeurs trouvées de ν pour les alliages Ni₂LaZ (Z=As, Sb et Bi) sont presque supérieures de 0.33 (0.428 pour Ni₂LaAs, 0.354 pour Ni₂LaSb et 0.355 pour Ni₂LaBi) ce qui indique le caractère métallique de ces alliages.

Les valeurs obtenues des paramètres mécaniques : le paramètre d'anisotropie A, le module de cisaillement G, le module d'Young E, le coefficient de Poisson (ν) et le rapport (B/G) sont résumées dans le tableau (IV.3).

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A	G	E	ν	B/G
Ni ₂ LaAs	122.9871	89.7694	14.032	100.84196	0.84	15.0621	43.05	0.42	6.69
Ni ₂ LaSb	145.5661	69.14691	25.6169	94.6199	0.67	30.6539	83.028	0.354	3.09
Ni ₂ LaBi	139.7963	61.07144	20.1569	87.318	0.51	27.8391	75.494	0.355	3.13

Tableau IV.3. Constants élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (GPa), module de compressibilité B (GPa), paramètre anisotrope A , module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson (ν) et le rapport B/G pour Ni₂LaAs, Ni₂LaSb and Ni₂LaBi.

D'après le tableau (IV.3), on voit clairement que les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , ce qui signifie qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

On note aussi que la valeur du module de compressibilité B , calculée à partir des constantes élastiques à presque la même valeur que celle obtenue à partir des points de lissage E_{tot} (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [10]. Cela nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques des matériaux Ni₂LaAs, Ni₂LaSb et Ni₂LaBi.

IV.5.5. Stabilité mécanique

Les critères de stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. Pour qu'un matériau de structure cubique soit mécaniquement stable, il doit répondre aux exigences suivantes sur les constantes élastiques selon les critères de stabilité proposées par Born-Huang [27, 28]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (IV.14)$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (IV.15)$$

D'après les résultats exposés dans le tableau (IV.5), il est clair que les constantes élastiques obtenues pour les trois alliages Heusler étudiés obéissent aux conditions de stabilité

précédentes présentées par l'équation (IV.14), et le module de compressibilité satisfait aussi la condition illustrée par l'équation (IV.15). Alors, on peut conclure que nos trois matériaux sont mécaniquement stables contre les déformations élastiques.

IV.5.6. Dureté et fragilité

Les propriétés mécaniques, telles que la ductilité et la fragilité des matériaux, peuvent être expliquées aussi par la relation proposée par Pugh[25, 29, 30]. La valeur critique qui sépare le comportement fragile et ductile des matériaux est égale à 1.75. C'est à dire, si $B/G > 1.75$, le matériau se comporte d'une manière ductile; par ailleurs, le matériau se comporte d'une manière fragile. D'après le tableau (IV.3), les valeurs calculées du rapport B/G pour nos matériaux Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi sont égales à 6.69, 3.09 et 3.13 respectivement qui sont supérieurs à la valeur critique 1.75 ce qui classifie nos trois alliages comme des matériaux ductiles, où, l'alliage Ni_2LaAs est l'alliage le plus ductile parmi ces trois alliages étudiés.

IV.6. Propriétés thermodynamiques

L'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est une étape importante qui permet de bien comprendre leur comportement quand ils subissent de fortes contraintes de pression et de température et présente un grand intérêt pour les applications industrielles et technologiques en fournissant des informations essentielles sur la stabilité chimique et thermique des matériaux. Dans cette partie de notre travail, nous allons tenter de prédire le comportement des trois alliages Heusler lorsqu'ils sont soumis à l'effet de haute pression et haute température en appliquant l'approximation quasi-harmonique de Debye[31-35] implémentée le programme GIBBS qui est bien décrit dans les références [31,32], dans laquelle la fonction de Gibbs hors d'équilibre $G^*(V, P, T)$ peut être écrite sous la forme de :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + P(V) + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (IV.16)$$

Où $E(V)$: est l'énergie totale par maille, P et V correspond à la pression et le volume respectivement, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme de vibration, qui est donné selon le modèle de Debye [31, 32]:

$$A_{vib}(\theta_D, T) = nK_B T \left[9 \frac{\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (IV.17)$$

Où, n : est le nombre d'atomes par maille, $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$: représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope, θ_D est exprimé par [31 -33] :

$$\theta_D = \hbar/K_B(6\pi^2 nV^{1/2})^{1/3} f(\sigma)(B_s/M)^{1/2} \quad (\text{IV.18})$$

Où, M :est la masse moléculaire par maille, B_s : est le module de compressibilité adiabatique, qui est approché par la compressibilité statique [31, 36]:

$$B_s \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{IV.19})$$

La fonction hors équilibre de Gibbs $G^*(V, P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V :

$$\left[\frac{\delta G^*(V, P, T)}{\delta V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{IV.20})$$

La résolution de cette dernière équation permet d'obtenir le Bulkmodulus thermique B_T est donné par [31]:

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\delta^2 G^*(V, P, T)}{\delta V^2} \right)_{P, T} \quad (\text{IV.21})$$

Les différentes grandeurs thermodynamique telles que les capacités calorifiques C_V et C_p , l'entropie S , et le coefficient de dilatation thermique sont données par les expressions ci-dessous [31, 37] :

$$C_V = 3nK_B \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{IV.22})$$

$$C_p = C_V(1 + \alpha\gamma T) \quad (\text{IV.23})$$

$$S = nK_B \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 3 \ln\left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}\right) \right] \quad (\text{IV.24})$$

$$U = nK_B T \left[\frac{3\theta_D}{8T} + 3D(\theta_D/T) \right] \quad (\text{IV.25})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T T} \quad (\text{IV.26})$$

Où, α est le coefficient d'expansion thermique, γ est le paramètre Grüneisen [31, 38] donnés par:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV.27})$$

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme des températures allant de 0 à 1200 K. L'effet de la pression est étudié dans la gamme 0-15 GPa en utilisant la GGA, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement valable.

IV.6.1. Effet de la température et la pression sur le volume

L'évolution du volume de la maille élémentaire V sous l'effet de la température à différentes valeurs de pression pour les alliages Ni_2LaZ ($Z=As, Sb$ et Bi) est présentée dans la figure (IV.14), la figure (IV.15) et la figure (IV.16). A partir de ces figures, on voit clairement qu'à une pression donnée, le volume augmente quand la température augmente d'une manière linéaire. D'autre part, lorsque la pression augmente, le volume diminue pour une température donnée. En conséquence le taux d'augmentation du volume de la maille élémentaire avec la température diminue en augmentant la pression. Autrement dit, la température provoque l'expansion du matériau et la pression le comprime.

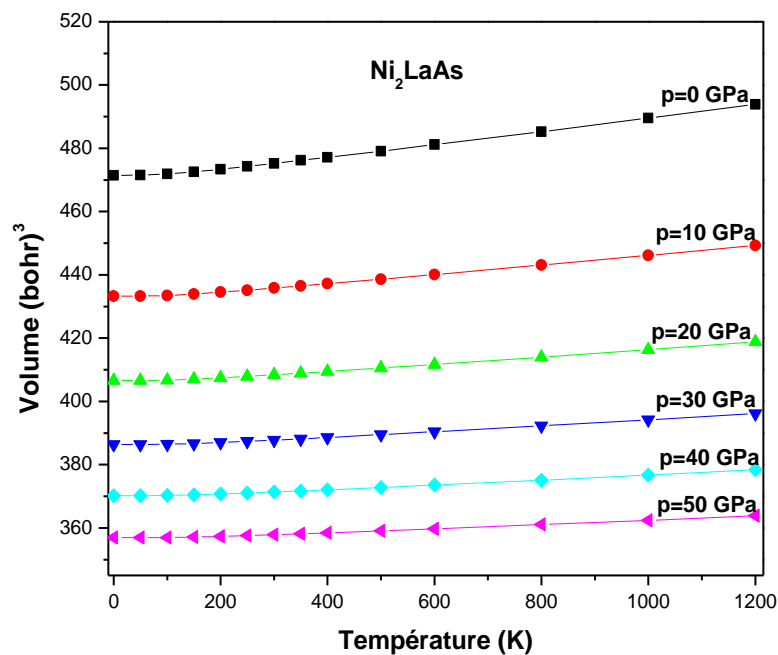


Figure IV.14. Variation du volume de la maille élémentaire V en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.

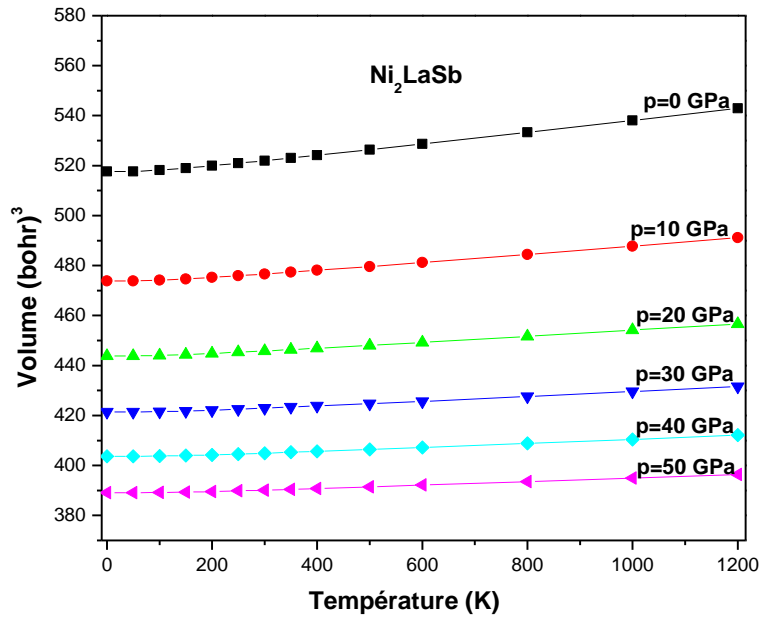


Figure IV.15. Variation du volume de la maille élémentaire V en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni₂LaSb en utilisant la GGA

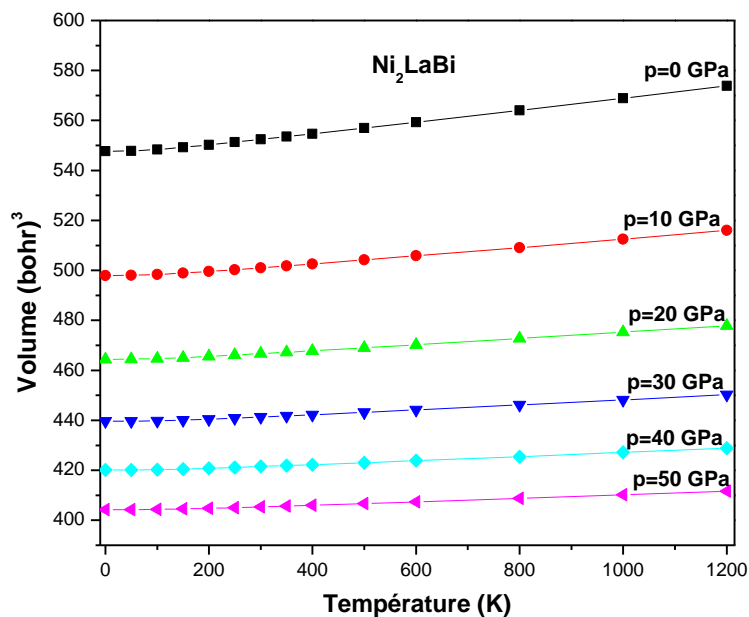


Figure IV.16. Variation du volume de la maille élémentaire V en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni₂LaBi en utilisant la GGA.

IV.6.2. Effet de la température et la pression sur le module de compressibilité

Le module de compressibilité représente la résistance du matériau au changement de volume quand il subit des forces de compression. La variation du module de compressibilité avec la

température et la pression pour les alliages Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi est exhibée dans les la figure (IV.17), la figure (IV.18) et la figure (IV.19) respectivement.

D'après ces figures, on observe qu'à une pressions constante le module de compressibilité est presque constant pour des températures de 0K jusqu'à 100K, mais quand la température s'élève à des valeurs supérieurs à 100K et allant jusqu'à 1200 K, le module de compressibilité diminue avec la croissance de la température et à température constante B augmente avec l'augmentation de la pression, cela est aperçu pour les trois alliages étudiés. La diminution du module de compressibilité avec l'augmentation de la température peut être expliquée par l'augmentation du volume de la maille primitive des trois alliages résultante de l'augmentation de la température. En conclusion, la dureté de ces alliages décroît avec la croissance de la température et elle augmente quand ils sont comprimés.

À la température zéro et la pression zéro, la valeur du module de compressibilité B se trouve égale à 139.14GPa pour Ni_2LaAs , 94.47GPa pour Ni_2LaSb and 86.97GPa pour Ni_2LaBi .

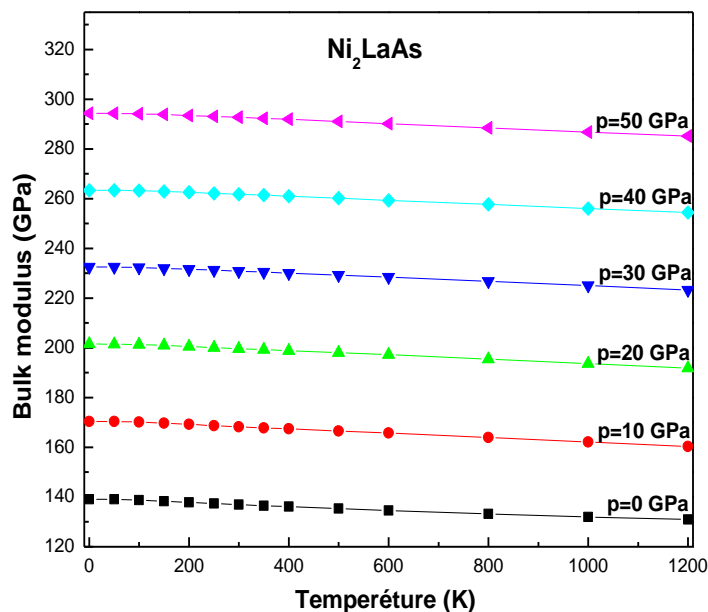


Figure IV.17. Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.

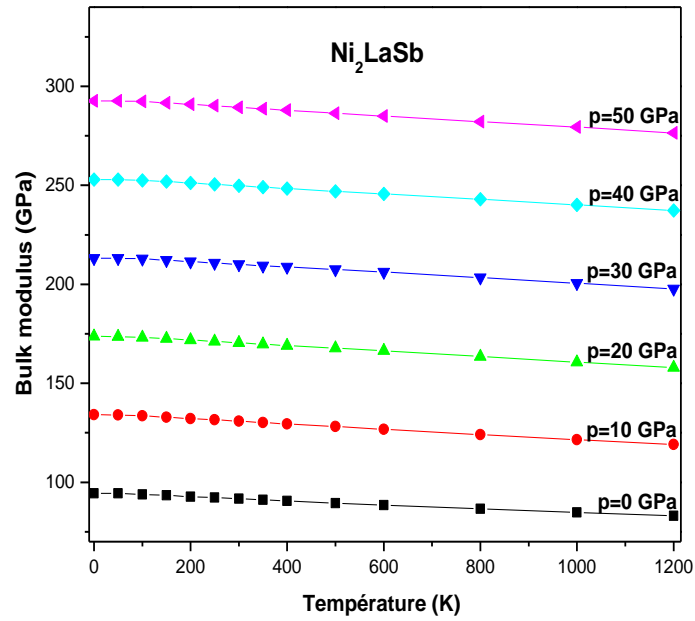


Figure IV.18. Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni₂LaSb en utilisant la GGA.

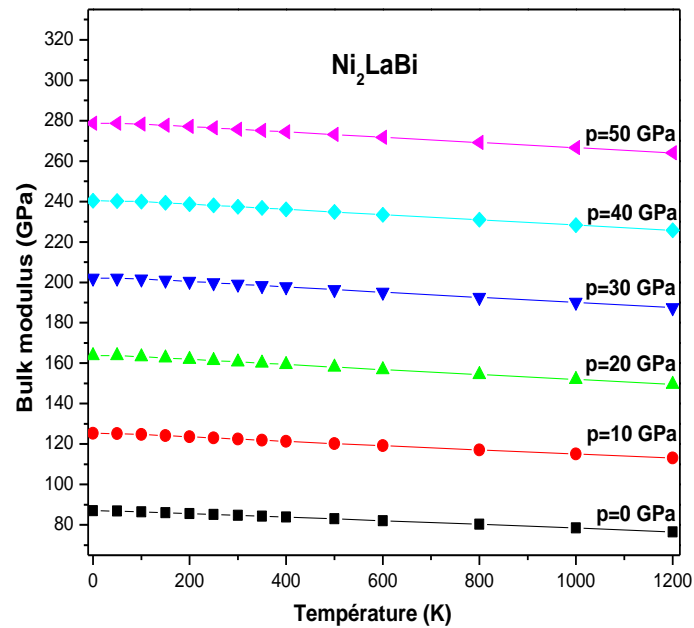


Figure IV.19. Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage Ni₂LaBi en utilisant la GGA.

IV.6.3. Effet de la température et la pression sur les capacités calorifique

La capacité calorifique, appelée aussi chaleur massique est une grandeur thermique importante qui permet de décrire les propriétés vibrationnelles qui sont nécessaires pour de plusieurs applications. Elle est définie comme l'énergie nécessaire à apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin, il existe deux grandeurs macroscopiques qui sont la capacité calorifique à volume et à pression constantes données par [39]:

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (\text{IV.28})$$

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

IV.6.3.a. La capacité calorifique à volume constant

Dans les figures : figure (IV.20), figure (IV.21) et figure (IV.22) on représente la variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à des pressions allant de 0 GPa à 50 GPa pour les alliages Ni_2LaZ ($Z = As, Sb \text{ et } Bi$).

D'après ces figures, on remarque que C_v affiche le même comportement pour les trois alliages, à des faibles températures quand $T < 800K$, C_v augmente rapidement avec la température, cela est due à l'approximation anharmonique du modèle Debye. A des hautes températures, l'effet anharmoniques sur C_v est supprimé, et C_v augmente lentement et converge vers la limite de Dulong et Petit [40]. A une température donnée, la capacité calorifique C_v décroît en augmentant la pression.

IV.6.3.b. La capacité calorifique à pression constante

Les variations de la capacité calorifique à une pression constante C_p en fonction de la température dans la gamme des pressions de 0 GPa à 50 GPa pour les alliages Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi sont illustrée sur la figure (IV.23), la figure (IV.24) et la figure (IV.25) où, on voit clairement que la chaleur spécifique C_p garde le même comportement en fonction de la température pour les trois alliages étudiés. Aux basses températures, les variations de C_p en fonction de T sont similaires à celles de C_v . Tandis que, pour les hautes températures, elle augmente très lentement avec l'augmentation de la température et ne tend pas vers une valeur constante.

L'effet de la pression sur la capacité calorifique à pression constante C_p est similaire à celui de C_v .

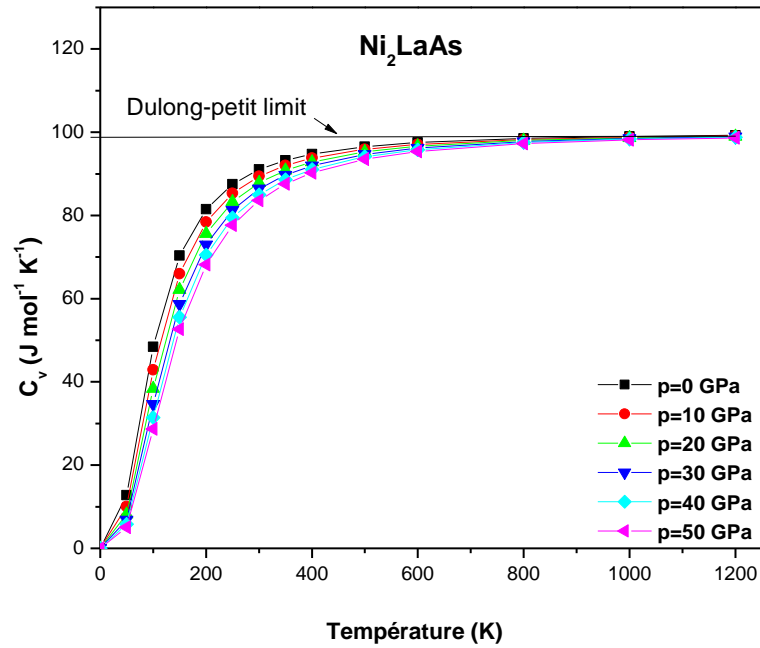


Figure IV.20. Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.

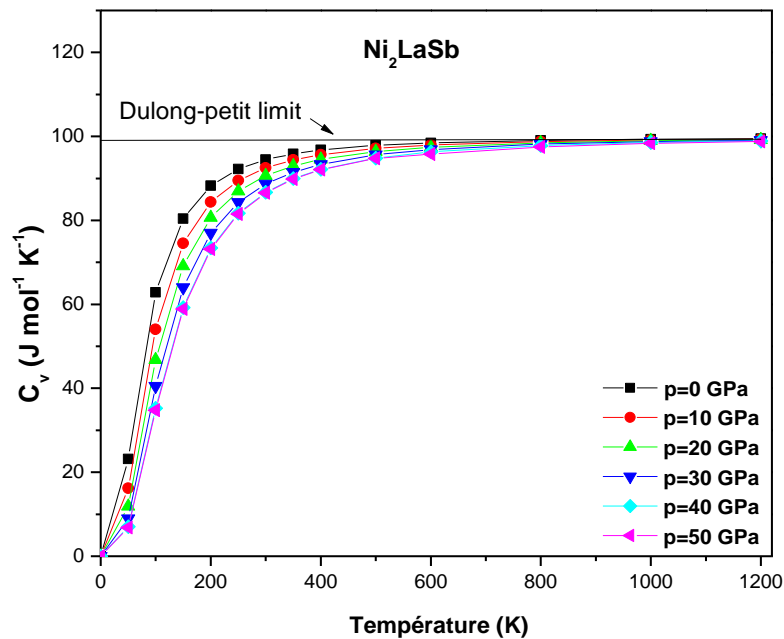


Figure IV.21. Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.

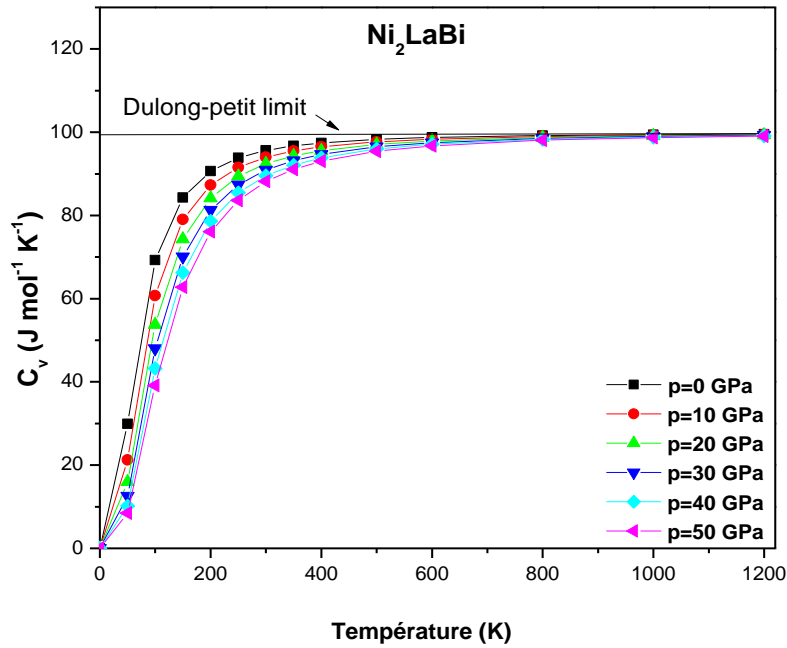


Figure IV.22. Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.

IV.6.4. Effet de la température et la pression sur la température de Debye

La température de Debye est une grandeur physique qui caractérise le comportement de la capacité thermique des solides. Elle permet de déterminer la réponse vibratoire d'un matériau. Sur les figures : figure (IV.26), figure (IV.27) et figure (IV.28), nous avons tracé les variations de la température de Debye θ_D en fonction de la température des alliages Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi dans la gamme de pression allant de 0 à 50 GPa. Ces figures montrent clairement que le comportement de la température de Debye envers la température et la pression est similaire à celui du module de compressibilité. A une pression fixe, la température de Debye est à peu près constante de 0 jusqu'à 200K, puis elle diminue presque linéairement avec l'augmentation de la température et augmente d'une manière linéaire avec la pression pour une température fixe. La valeur calculée de θ_D vaut $412.34 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ pour Ni_2LaAs , $322.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ pour Ni_2LaSb et $281.83 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ pour Ni_2LaBi .

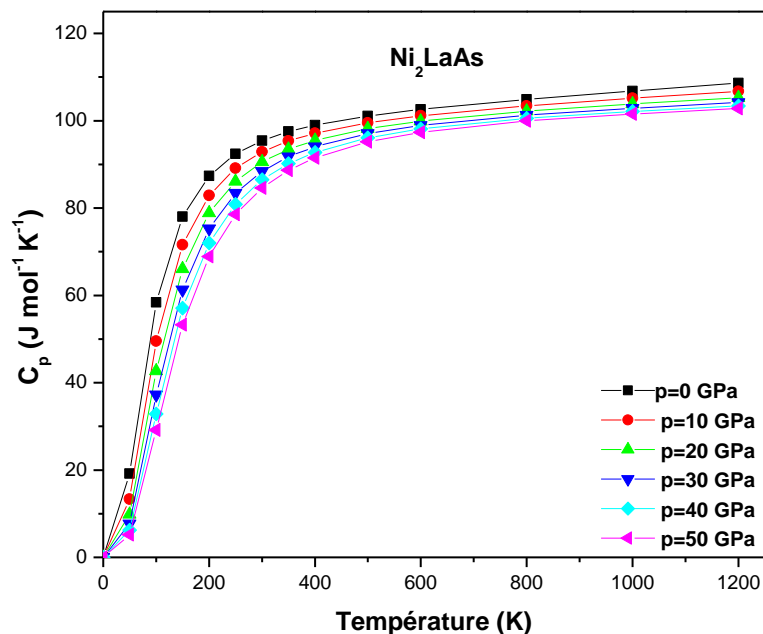


Figure IV.23. Variation de la capacité thermique à pression constante C_p en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.

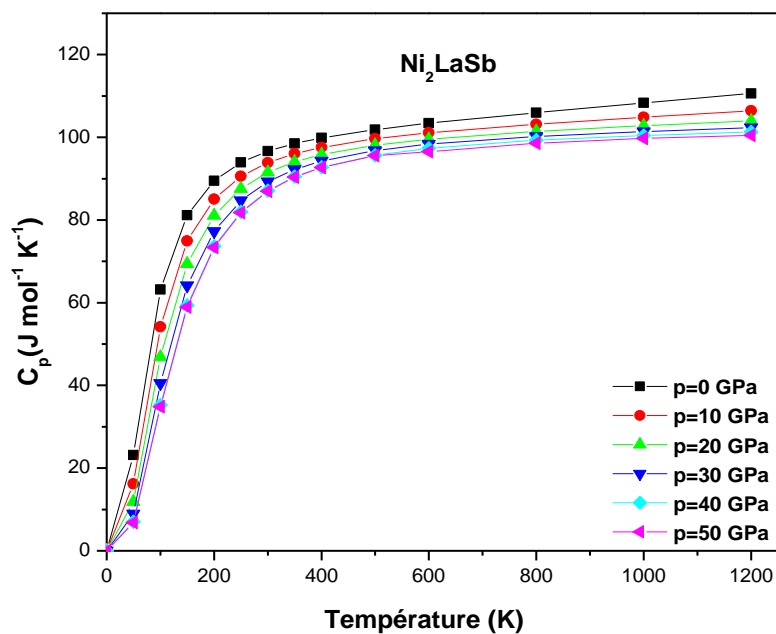


Figure IV.24. Variation de la capacité thermique à pression constante C_p en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.

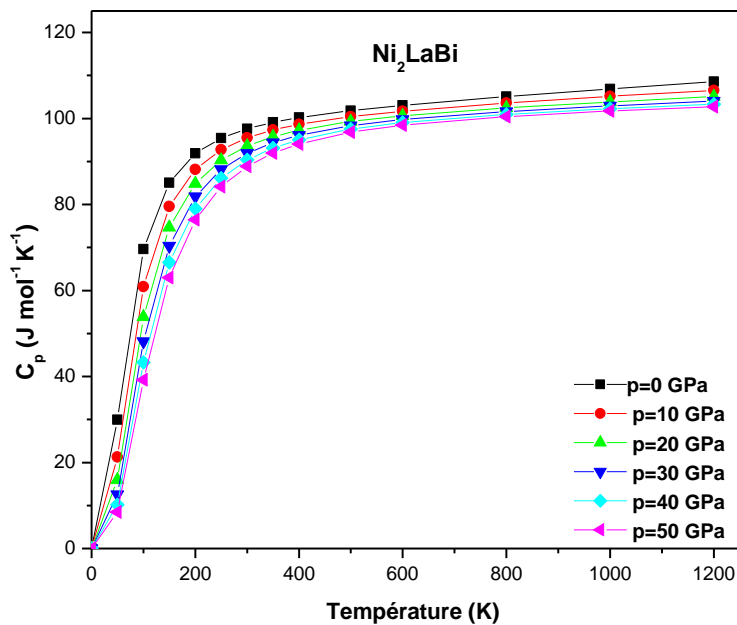


Figure IV.25. Variation de la capacité thermique à pression constante C_p en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.

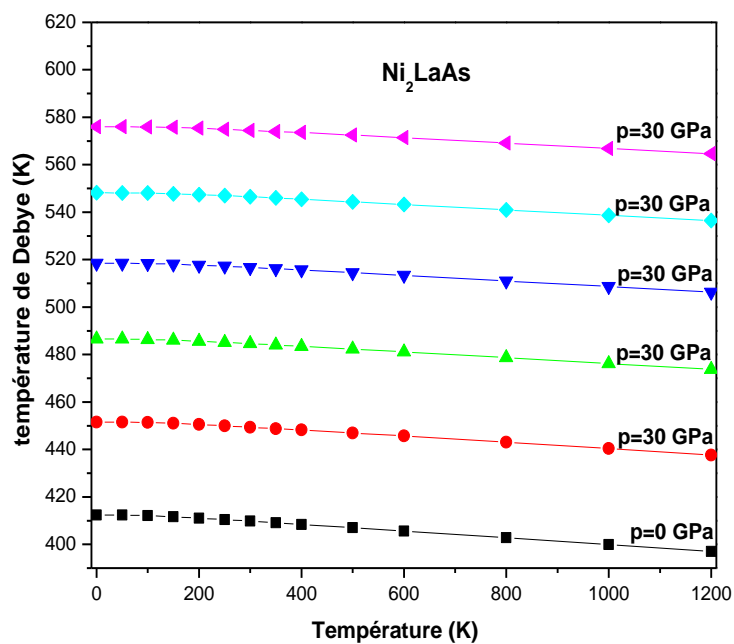


Figure IV.26. Variation de la température de Debye en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.

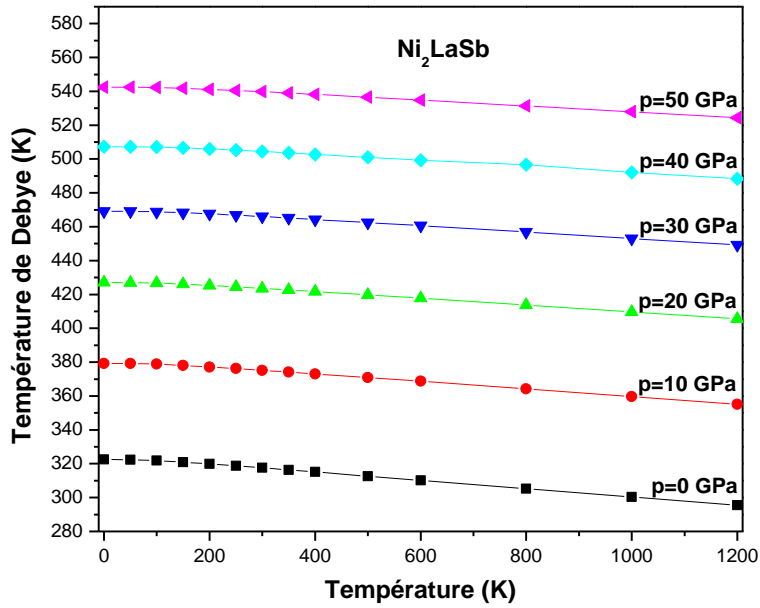


Figure IV.27. Variation de la température de Debye en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.

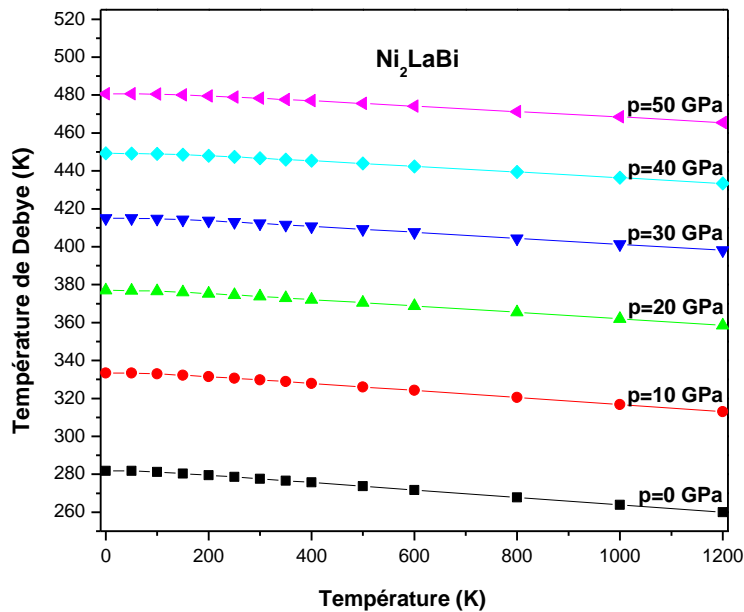


Figure IV.28. Variation de la température de Debye en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.

IV.6.5. Effet de la température et la pression sur l'énergie de Gibbs

Les variations de l'énergie de Gibbs G en fonction de la température à différentes valeurs de pression pour les alliages Ni_2LaZ ($Z = \text{As}, \text{Sb}$ et Bi) sont présentées sur les figures : figure (IV.29), figure (IV.30) et figure (IV.31). A partir de ces figures, on note qu'à une pression donnée, l'énergie de Gibbs est presque constante de 0 à 100 K et diminue linéairement avec l'augmentation de la température au dessus de cette température ($T > 100$ K). Il est à noter aussi que G augmente avec la pression appliquée à une température donnée.

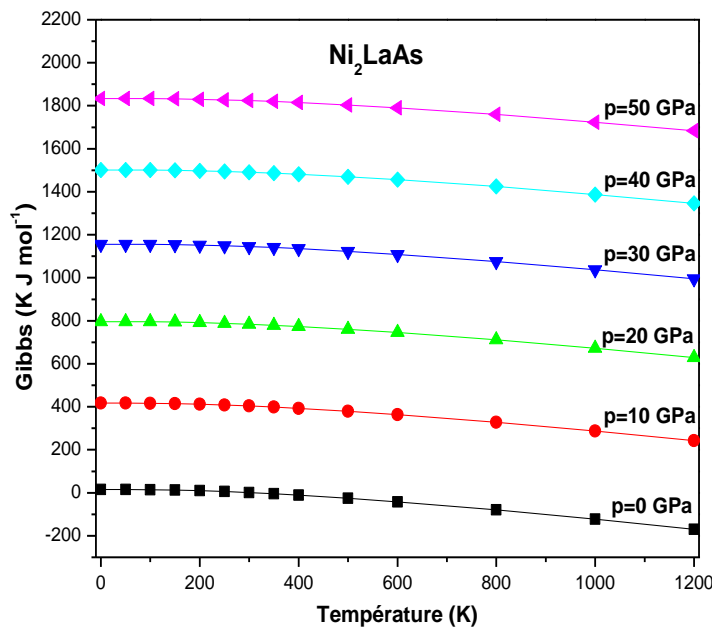


Figure IV.29. Variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.

IV.6.6. Effet de la température et la pression sur le coefficient de dilatation thermique

Sous l'effet de la croissance de la température, la plupart des matériaux tendent à changer leurs dimensions par unité de longueur. Ce changement de dimensions est donné par le coefficient de dilatation thermique α qui est du à l'augmentation des distances moyennes entre les atomes qui commencent à vibrer après avoir acquis de l'énergie thermique [41]. L'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique des trois matériaux Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi à des différentes valeurs de pressions 0GPa, 10GPa, 20GPa, 30GPa, 40GPa et 50GPa est présenté dans les figures : figure (IV.32), figure (IV.33) et figure (IV.34). Il est clair d'après ces figures qu'à une pression donnée pour et des basses températures

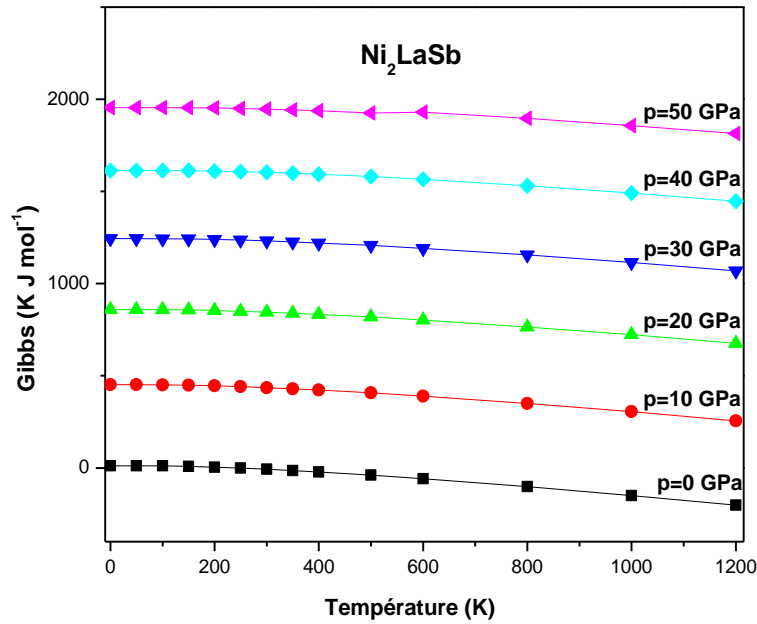


Figure IV.30. Variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.

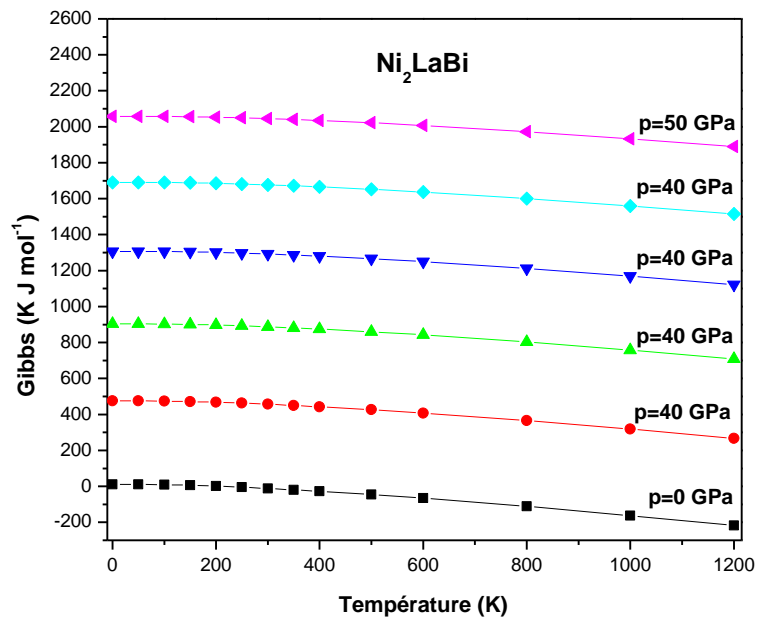


Figure V.31. Variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.

($T < 400\text{K}$), le coefficient de dilatation thermique α augmente fortement avec la croissance de la température d'une manière exponentielle.

A des températures supérieures à 500K, α tend progressivement à augmenter d'une manière linéaire avec la croissance de la température et devient presque constante et diminue lorsque la pression augmente pour une température donnée. À une pression nulle et $T=500\text{ K}$, les valeurs des coefficients de dilatation thermique α pour les alliages Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi valent $2.4049 \cdot 10^5 \text{K}^{-1}$, $4.28 \cdot 10^5 \text{K}^{-1}$ et $4.14834 \cdot 10^5 \text{K}^{-1}$ respectivement.

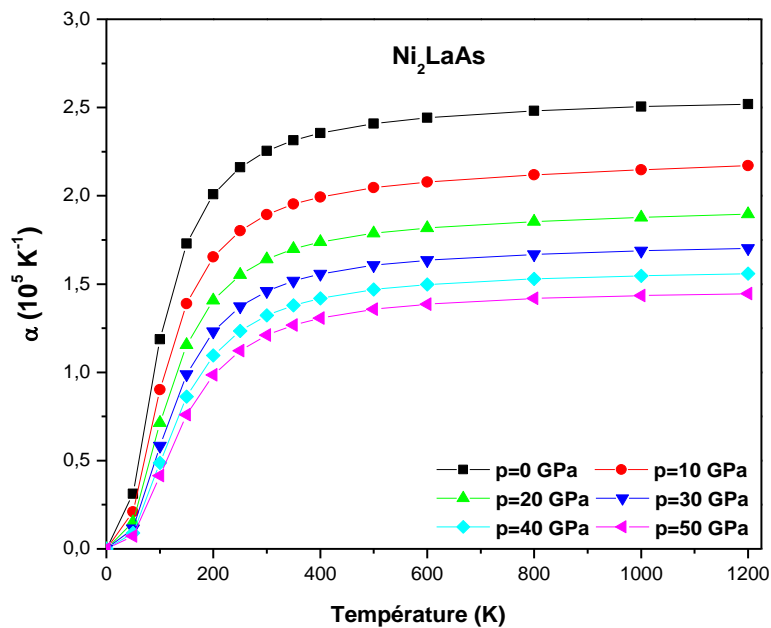


Figure IV.32. Variation de coefficients de dilatation thermique en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.

IV.6.7. Effet de la température et la pression sur l'entropie

L'entropie est une autre grandeur thermodynamique importante qui permet de mesurer le désordre d'un système. Sur les figures : figure (IV.35), figure (IV.36) et figure (IV.37), on présente la variation de l'entropie S en fonction de la température et la pression pour les alliages Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi , ou, on aperçoit que lorsque la température $T=0\text{K}$, les entropies sont nulles pour toute valeur de pression. Pour une pression donnée, l'entropie S augmente fortement lorsque la température augmente et diminue avec l'augmentation de la pression à une température donnée.

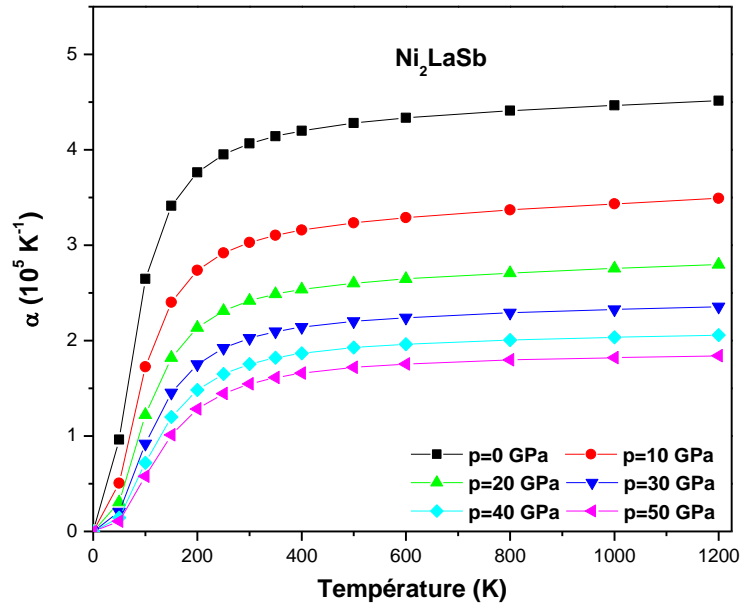


Figure IV.33. Variation de coefficients de dilatation thermique en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.

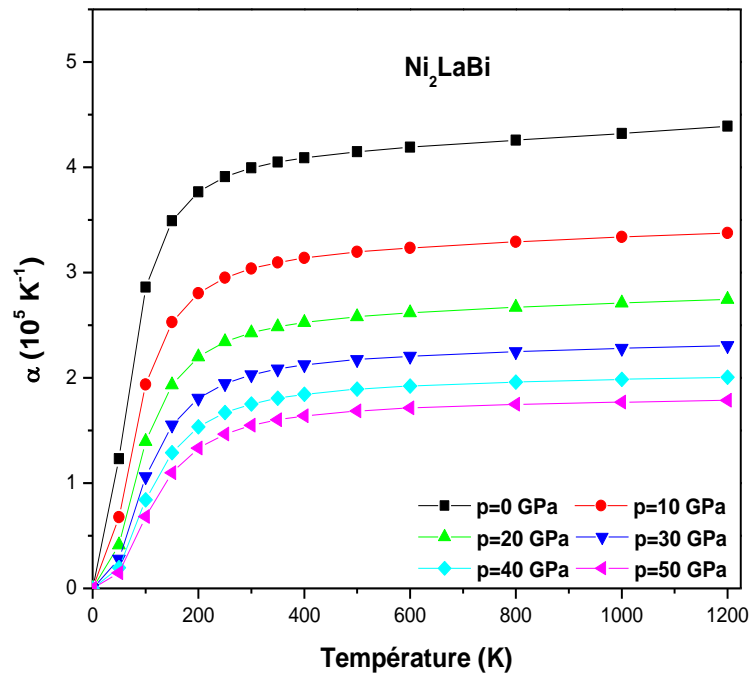


Figure IV.34. Variation de coefficients de dilatation thermique en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.

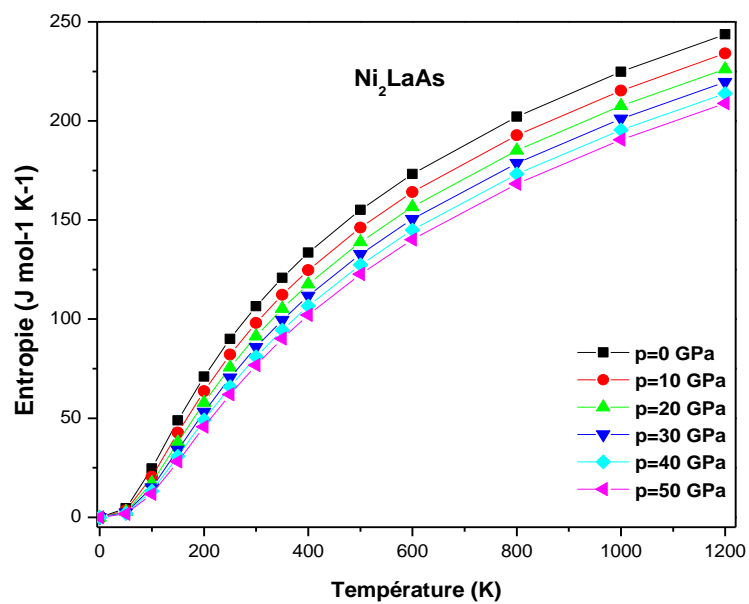


Figure IV.35. Variation de l'entropie en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaAs en utilisant la GGA.

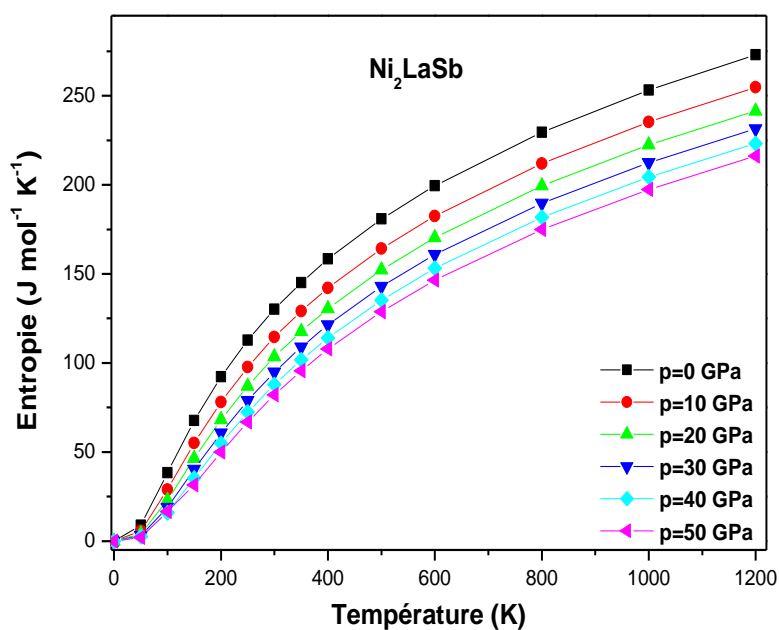


Figure IV.36. Variation de l'entropie en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaSb en utilisant la GGA.

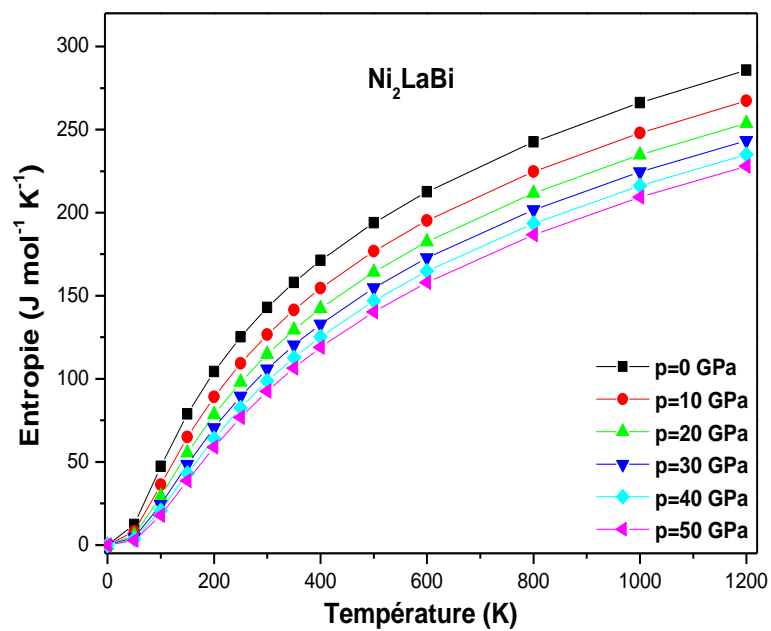


Figure IV.37. Variation de l'entropie en fonction de la température de l'alliage Ni_2LaBi en utilisant la GGA.

- [1] P.A.M.Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714 (1929).
- [2] S. Savrasov, D. Savrasov, Phys. Rev. B, 46, 12181 (1992).
- [3] S.Y.Savrasov, Phys. Rev. B, 54, 16470 (1996).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964).
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A, 140, 1133(1965).
- [6] M. Belkhouane et al Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 377, 211 (2015).
- [7] F. Dahmane et al Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 407, 167 (2016).
- [8] S.Y. Savrasov, Z. Krist., 220, 555 (2005).
- [9] J.P. Perdew et Y. Wang Physical Review B, 46, 12947 (1992).
- [10] F.D. Murnaghan Proceedings of the National Academy of Sciences, 30, 5390 (1944)
- [11] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. USA) (1973) .
- [12] M. BENHAMIDA, Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions, Université de Sétif (2014).
- [13] Otto T. Bruhns, Advanced Mechanics of Solids. Université de Bochum (2003).
- [14] M J Mehl Physical Review Condens. Matter Mater. Phys B, 47, 2493 (1993)
- [15] M.J.Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, et B.M. Klein, Phys. Rev. B, 41, 10311 (1990).
- [16] T Lantri, S Bentata and B Bouadjemi Journal of Magnetism and Magnetic Materials 419 74 (2016).
- [17] A Akriche et al Journal of Magnetism and Magnetic Materials 422 13 (2017)
- [18] A Abada and K Amara Journal of Magnetism and Magnetic Materials 388 59 (2015)
- [19] F Khelifaoui, M Ameri, D Bensaid, I Ameri and Y Al-Douri Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 31, 3183 (2018).
- [20] C.Kittel, Introduction to solid state Physics, 6th Ed. Willey New York, (1986).
- [21] Y Nakanishi et al Journal of the Physical Society of Japan, 71, 249 (2002).
- [22] B Mayer, H Anton, E Bott et al, Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases Intermetallics, 11, 23 (2003).
- [23] H Fu, D Li, F Peng, T Gao and X Cheng Computational Materials Science 44 774 (2008)
- [24] C.H. Jenkins, S.K. Khanna, Mech. Mater., 62 (2005).
- [25] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45, 833 (1954).
- [26] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. 31, 1 (2001).
- [27] M. Born, K. Huang, in: Clarendon (Ed.), Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford. University Press (1956).

- [28] M. Born, On the stability of crystal lattices. Proc. Cambridge. Philos. Soc. 36, 160 (1940).
- [29] J.P. Watt, L. Peselnick, J. Appl. Phys. 51, 1525 (1980).
- [30] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, J. Phys.: Condens. Matter 20, 415218 (2008).
- [31] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004).
- [32] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem., 368, 245 (1996).
- [33] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys. Rev. B, 66 144112 (2002).
- [34] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendas, J. Phys. Chem. 102, 595 (1998).
- [35] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B. 63, 94107 (2001).
- [36] Fahy S, Chang KJ, Louis SG, et al. Pseudopotential total-energy study of the transition from rhombohedral graphite to diamond. Phys Rev B., 35, 7840 (1989).
- [37] Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proc Phys Soc Lond A., 65, 349 (1952).
- [38] M. szybowicz., M. kozielski, F. firszt, S. legowski, H. meczynska, J. szatkowski, W. paszkowicz, Opto-Electron. Rev., 7, 103 (1999).
- [39] Y. Ben-Hai et C. Dong, Chin. Phys. B., 20, 030508 (2011).
- [40] PETIT A.T., DULONG P.L., Ann. Chim. Phys., 10, 95 (1819).
- [41] Geguzina, G.A., Sakhnenko, V.P.: Crystall. Rep. 49, 15 (2004).

*CONCLUSION
GENERALE*

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons effectué une étude qui vise à compléter les données disponibles sur la classe des Heuslers et précisément la série des alliages Ni_2LaZ ($Z = As, Sb$ et Bi) en appliquant des calculs du premier principe en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) basée sur la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) pour étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des trois alliages Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi . L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour les deux états spin et non spin.

En premier lieu nous avons déterminé les propriétés structurales afin de pouvoir prédire les autres propriétés de ces alliages. Un calcul systématique a été effectué afin de d'obtenir le paramètre de réseaux, le module de compressibilité et leur dérivée première pour chaque alliage. En seconde lieu, nous avons étudié les propriétés électroniques pour préciser la nature de nos alliages. Les résultats des structures de bandes obtenues montrent bien un chevauchement entre les bandes d'énergie de valence et de conduction au niveau de l'énergie de Fermi E_F , ce qui affirme le caractère métallique de ces alliages.

Ensuite, nous avons exploré les propriétés élastiques pour les trois alliages. Les constantes élastiques obtenues obéissent aux conditions de stabilité mécanique et par conséquent nos trois alliages étudiés sont mécaniquement stables.

Les valeurs calculées du paramètre d'anisotropie (A) indiquent que nos alliages sont élastiquement anisotropes.

Les valeurs des modules de cisaillement (G) et de module de Young (E) des trois alliages Ni_2LaAs , Ni_2LaSb et Ni_2LaBi révèlent que le Ni_2LaSb est le matériau le plus dur parmi ces alliages étudiés.

Les valeurs des coefficients de poisson (ν) trouvées pour les alliages Ni_2LaZ ($Z = As, Sb$ et Bi) confirment le caractère métallique de ces trois alliages.

Le rapport (B/G) indique que les trois alliages étudiés sont des matériaux ductiles.

Et enfin, Le modèle de Debye quasi-harmonique a été appliqué avec succès pour étudier l'effet de la température et la pression sur le volume des mailles élémentaires (V), le module de compressibilité (B), la capacité calorifique à volume constant (C_v) et la capacité calorifique à pression constante (C_p), la température de Debye (θ_D), l'énergie de Gibbs (G), le coefficient de dilatation thermique (α) et l'entropie (S) pour les trois alliages.

En conclusion, ce travail a un caractère d'originalité car il présente une étude des alliages qui n'ont pas été déjà traités par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total couplée par l'approximation du gradient généralisé. Cette méthode s'avère performante et présente un outil puissant pour l'étude des propriétés structurale, élastique, électronique et thermodynamique des alliages Heusler.

Abstract

In this work, we have studied structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of Ni_2LaZ ($Z= As, Sb$ and Bi) Heusler alloys based on rare-earth element using full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method within generalized gradient approximation (GGA) in the frame of density functional theory (DFT). We have predicted the structural parameters as lattice parameter, Bulk modulus and its pressure derivate for each alloy. Band structure calculations show that Ni_2LaAs , Ni_2LaSb and Ni_2LaBi are metallic alloys. By using total energy variations as a function of strain, we have calculated the independent elastic constants for the three alloys. Using a quasi-harmonic Debye model, the thermodynamic properties of Ni_2LaZ ($Z=As, Sb$ and Bi) Heusler alloys are investigated in a wide temperature range (0–1200 K) and pressure range (0–50 GPa).

Keywords: DFT; alloys; Debye temperature; band structures.

Résumé

Dans ce travail, Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des alliages Heusler à base des terres rares Ni_2LaZ ($Z= As, Sb$ et Bi) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LMTO) couplée avec l'approximation de la densité du gradient généralisé (GGA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons prédit les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le module de compressibilité et leur dérivée. Les structures de bandes calculées montrent que Ni_2LaAs , Ni_2LaSb and Ni_2LaBi sont des alliages à caractère métallique. En utilisant la variation de l'énergie totale en fonction de contraintes appliquées, nous avons calculé les constantes élastiques pour les trois alliages Heusler. A l'aide de model quasi-harmonique de Debye, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques des alliages Heusler Ni_2LaZ ($Z=As, Sb$ et Bi) dans la gamme des températures allant de (0 à 1200 K) et la gamme des pressions (0-50GPa).

Mots-clés: Heusler ; GGA; élastiques; GIBBS.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، خصائص المرونة و الخصائص الترموديناميكية لسبائك Ni_2LaBi و Heusler, Ni_2LaAs و Ni_2LaSb باستخدام طريقة (FP-LMTO) في إطار النظرية الدالية للكثافة (DFT). ضمن تقريب الانحدار المعمم (GGA) لكمون التبادل. ثم قمنا بتقدير انحراف وسيط الشبكة و معامل الانضغاطية و مشتقه بالنسبة لكل سبيكة. النتائج المتحصل عليها لعصابات الطاقة تبين أن هذه السبائك , Ni_2LaBi و Ni_2LaAs و Ni_2LaSb ذات صفة معدنية. باستخدام تغيرات الطاقة الكاملة بدلالة الجهد المطبق قمنا بحساب الثوابت المرنة بالنسبة لسبائك هسلر الثلاث. قمنا بتطبيق النموذج شبه التوافقي ل Debye لايجاد الخصائص الترموديناميكية في نطاق الحرارة من 0 الى 1200 K والضغط من 0 الى 50 GPa.

الكلمات المفتاحية: سبائك Heusler; خصائص البنيوية PF-LMT; O; عصابات الطاقة ; النظرية الدالية للكثافة