

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

AYAD Mohamed

Spécialité : Sciences physiques

Option : Physique et Chimie des Matériaux

Intitulée

*Synthèse sur les propriétés physico-Chimie des
alliages heusler.*

Soutenue le

Devant le jury composé de :

Président : Mr BOUHAFS Bachir Prof ULD. SBA

Examineurs :

Mr. BENTOUAF Ali MCA U. SAIDA

Melle BOUDIA Keltoum MCA U. TISSEMSILT

Directeur de thèse : AMERI Mohammed Prof UDL. SBA.

Année universitaire

2019/2020

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma chère femme

A mon adorable fils

A L'hommage de ma mère

A mon père, beaux parents

A mes frères, sœurs

A ma famille, mes amis

A tous ce qui me sont chers

A tous ceux qui m'ont soutenue

Remerciements

*Les travaux qui font l'objet de cette thèse de doctorat sont le fruit d'une collaboration entre moi et mon encadreur **Mr M.AMERI** Professeur à l'Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbès, je tiens à lui exprimer Particulièrement ma gratitude, il ma guidé mes travaux avec beaucoup de patience tout le long de la préparation de cette thèse de doctorat.*

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse .

gratitude pour la clarté de son enseignement, les conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

*Je remercie **Mr Bachir Bouhafis**, Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès, qui me fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères a Messieurs **Mr. BENTOUAF Ali** , Maître de conférence à l'Université de saïda et **Melle BOUDIA Keltoum** Maître de conférence à l'Université de*

tissemsilt pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie vivement,

Mr YARUB AL-DOURI Professeur à l'université de malaya, malisie pour l'honneur de me recevoir et de ses conseils inoubliables ainsi que les travaux et les recherches entamées dans le laboratoire de nanotechnologie de l'université de malaya, kuala lumpur, malisie.

Je remercier tout particulièrement Mr M.MEBREK qui m'a apporté une aide considérable pour la mise au point du logiciel WIEN2k et qui m'a toujours prodigué de judicieux conseils afin d'améliorer cette étude je n'oublie pas de remercier Mr I. AMERI pour sa coopération sans fin, notamment au laboratoire de physique LPCMA.

Pour l'honneur qu'ils me font d'examiner ces travaux

A tous ceux qui m'ont aidé, par une grande collaboration ou par une tendre parole.

Mille Merci,AYAD

Sommaire

« ... Sommaire ...»

Introduction	1
Références	5

CHAPITRE I : Concepts généraux sur les alliages Heusler

I- Présentation des alliages Heusler	6
I.1- Introduction	6
I-1-1 Alliages Heusler inverses	7
I-1-2 Alliages Heusler quaternaires	7
I-1-3 Alliages semi-Heusler	8
I-1-4 Alliages Full-Heusler	8
a) structure cristallographique	9
b) Température de Curie	11
c) Paramètre de maille	12
d) Type des phases structurales des alliages Full-Heusler	12
e) Les propriétés magnétiques des Heusler	14
I-2 Semi-métallicité des alliages Heusler	17
I-3 Le ferromagnétisme semi-métalique	18
I-4 Les applications de la spintronique	20
I-5 conclusion	21
Bibliographie	22

CHAPITRE II : Cadre Général de la DFT

II-1 Equation de schrodinger à un électron	26
II-1-1 Hamiltonien exact du cristal	26
II-1-2 Approximation de Born Oppenheimer	26
II-1-3 Approximation des électrons libres (Hartree)	27

II-2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	29
II-2-1 Introduction	29
II-2-2 L'évolution de la fonctionnelle de densité	30
II-3 La formulation de la DFT	31
II-4 L'approximation de la densité locale (LDA)	33
II-4-1 L'approximation de Ceperly et Alder	36
II-4-2 L'approximation de Hedin et Lundqvist	36
II-5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	37
II-6 Les caractéristiques de la DFT	38
II-6-1. Généralité	38
II-6-2 Domaine d'application	38
II-6-3 Exactitude	39
II-7 La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule	39
II-8 La self consistance dans les calculs de la DFT	40
Bibliographie	43

CHAPITRE III : La méthode des ondes planes linéairement augmentées

III- Introduction	46
III-1 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	46
III-2 La méthode APW	46
III-3 Principe de la méthode FP-LAPW	49
III-3-1 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	51
III-4 Construction des fonctions radiales	51
III-4-1 Les fonctions radiales non relativistes	52
III-4-2 Les fonctions radiales relativistes	54
III-4-3 Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$	59
III-5 La solution de l'équation de Poisson	61

III-6 Le potentiel d'échange et de corrélation	62
III-7 La méthode de CALCUL	64
III-8 Le code WIEN2k	66
Bibliographie	67

CHAPITRE IV : Résultats et interprétations

IV-1 Les propriétés structurales	69
IV-2 Les constantes élastiques	73
IV-3 Les propriétés électroniques	79
IV-3-1 La structure de bande électronique	79
IV-3-2 La densité d'états électronique	84
IV-4 Propriétés magnétiques	89
IV-5 Les propriétés thermodynamiques	91
Bibliographie	99
Conclusion générale	101

LISTE DES FIGURES

Figure (I-1) : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler	6
Figure (I-2) : La structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler	9
Figure (I-3) : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y.	10
Figure (I-4) : Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages Full-Heusler	11
Figure (I-5) : Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages Full Heusler	12
Figure (I-6) : Différents types de structure des alliages Full Heusler	13
Figure (I-7) : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence	16
Figure (I-8) : Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique	18
Figure (I-9) : Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.	19
Figure (I-10) : schéma d'une MRAM	20
Figure (I-11) : Capteurs spintroniques	21
Figure (II-1) : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité	42
Figure (III-1) : Potentiel « Muffin-Tin »	47
Figure (III.2) : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation	63
Figure (III-3) : Organigramme du code Wien2k	65
Figure (VI-1) : Énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour l'alliage Co_2TaGa dans les structures de type $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$ dans les états FM et NM	71
Figure (VI-2) : Première zone de Brillouin de la maille primitive de	80

CFC	
Figure (VI-3) : Structures de bandes du composé full-Heusler Co_2TaGa pour les deux directions d'orientation de spins: spin-up et spin-down (a) avec GGA dans la structure de type CuHg_2Ti à l'état FM.	81
Figure (IV-4) : Structures de bandes du composé full-Heusler Co_2TaGa pour les deux directions d'orientation de spins: spin-up et spin-down (b) avec mBJ-GGA dans la structure de type CuHg_2Ti à l'état FM.	82
Figure (IV-5-a) : La densité totale des états (TDOS) (lignes noires) et la densité partielle des états (PDOS) projetés sur Co-3d (lignes bleues), Ta-5d (lignes rouges) et Ga-3p (lignes vertes), pour l'alliage full-Heusler Co_2TaGa (a) avec GGA, dans la structure de type CuHg_2Ti à l'état FM. Les parties supérieures et inférieures représentent respectivement les orientations spin-up et spin-down.	87
Figure (IV-5-b) : La densité totale des états (TDOS) (lignes noires) et la densité partielle des états (PDOS) projetés sur Co-3d (lignes bleues), Ta-5d (lignes rouges) et Ga-3p (lignes vertes), pour l'alliage full-Heusler Co_2TaGa , (b) avec mBJ-GGA dans la structure de type CuHg_2Ti à l'état FM. Les parties supérieures et inférieures représentent respectivement les orientations spin-up et spin-down.	88
Figure (IV-6) : rapport V / V_0 en fonction de la température et de la pression pour le composé Co_2TaGa .	94
Figure (IV-7) : Le module de compressibilité en fonction de la température et de la pression pour le composé Co_2TaGa .	94
Figure (IV-8) : La capacité calorifique en fonction de la température	95

à des différentes pressions pour le composé Co_2TaGa	
Figure (IV-9) : L'expansion thermique en fonction de la température et de la pression pour le composé Co_2TaGa .	95
Figure (IV-10) : La température de Debye en fonction de la température et de la pression	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (II-1) Occupations de sites non équivalentes dans la structure de type C_{1b} . Les atomes sur les positions de Wyckoff 4a et 4c forment un sous-réseau de type ZnS, les atomes sur 4b occupant les trous octaédriques.	8
Tableau (VI-1) : Les paramètres structuraux calculés de Co_2TaGa tels que la constante de réseau d'équilibre a ($Å$), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie totale.	71
Tableau (VI-2) : constantes d'élasticité C_{ij} , module de compressibilité B (GPa), Module de Young E (GPa), Module de cisaillement G (GPa), Rapport de Poisson σ et le facteur d'anisotropie élastique A du composé Co_2TaGa .	73
Tableau (VI-3) : Rapport de Pugh B/G , Pression de Cauchy C' (GPa), constantes de Lamé (λ , μ) et le paramètre de Kleinman ξ .	73
Tableau (VI-4) : la densité ρ en (g/cm^3), v_t , v_l et v_m , respectivement en (m/s), du composé Co_2TaGa , calculés à partir des modules élastiques polycristallins et de la température de Debye $\theta_D(K)$.	73
Tableau (VI-5) : Le maximum de la bande de valence (VBM), le minimum de la bande de conduction (CBM), la largeur du Gap, largeur des gaps HM et la polarisation de spin de l'alliage Co_2TaGa au paramètre de maille à l'équilibre.	84
Tableau (IV-6) : Moments magnétiques moléculaires et atomiques M (μ_B) calculés pour l'alliage Co_2TaGa .	91

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Durant le siècle dernier, les physiciens ont essayé de construire des modèles simples pour expliquer, de manière qualitative et même quantitative, les différentes propriétés caractéristiques des solides. Ces modèles ont connu autant de brillants succès que d'échecs désespérants. Même les premiers modèles, pourtant erronés par certains aspects, continuent à l'être, quand ils sont correctement utilisés, d'une grande valeur pour les physiciens du solide d'aujourd'hui. On les utilise encore aujourd'hui en tant que moyen pratique et rapide pour se faire une idée simple et obtenir des estimations grossières de certaines propriétés, dont la compréhension nécessite une analyse très approfondie. Les échecs de ces modèles dans la reproduction des résultats expérimentaux et les difficultés conceptuelles rencontrées pour résoudre les problèmes complexes de la théorie des solides. Ceux-ci ont trouvé leur solution dans le concept riche de la théorie de la mécanique quantique des solides ; par le biais des modélisations et simulations numériques. La simulation numérique des systèmes physiques par des modèles quantiques constitue un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques. Les implications de certains modèles ne peuvent pas être vérifiées, puisque l'expérience est impossible ou parfois elle est imprécise. La simulation devient l'expérience du théoricien. Inversement, l'étude expérimentale de certain système conduit à des modélisations complexes dont l'étude analytique n'est pas possible. La simulation permet alors de calculer des quantités mesurables expérimentalement pour pouvoir expliquer et valider un modèle. La simulation numérique permet aussi d'identifier les mécanismes responsables des effets observés et de tester les modèles étudiés. L'étude des matériaux, théorique et expérimentale, bénéficie depuis peu de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux. Qu'il s'agisse

de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes irréalisables expérimentalement, la simulation numérique crée une « troisième voie » d'approche des problèmes. Les systèmes à analyser ne sont pas aussi simples mais bien au contraire, ils présentent un certain degré de complexité qui augmente avec le nombre des constituants. Malgré l'importance de la simulation, toutes ses méthodes utilisées à l'échelle atomique connaissent une certaine limite quand le nombre d'atomes a tendance à s'accroître.

Les méthodes ab-initio appliquées à la science des matériaux permettent la détermination des propriétés structurales, de la structure électronique du composé, de la stabilité des phases, de la nature des liaisons, etc... [1]. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jours continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité mémoire des calculateurs lorsque le nombre d'atomes est très grand dans les matériaux étudiés. Les méthodes ab-initio permettent aussi de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler en résolvant des équations de la mécanique quantique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. La DFT servira à explorer les propriétés de l'état fondamental des matériaux à température nulle.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Cependant, même si la DFT est une méthode très puissante de simulation, sa mise en œuvre numérique reste coûteuse en temps de calcul. Une autre approximation induite par la DFT est l'utilisation d'une fonctionnelle donnant l'énergie d'échange et corrélation, pour laquelle différentes approximations sont possibles.

Ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers une nouvelle discipline appelée l'électronique du spin ou spintronique où en plus de la charge des électrons, leur spin est

aussi pris en considération pour agir sur la mobilité des électrons et ouvrir un champ d'application sur la miniaturisation des systèmes de stockage et la détection de l'information. La spintronique a eu un grand succès en 1980 pour la multiplication considérable de la capacité de stockage des disques durs. Les alliages Heusler ont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler qui, en 1903, a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants ne le sont pas. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité par Groot et al. L'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux. Généralement, les composés Heusler appartiennent à un groupe de composés ternaires intermétallique avec une composition stœchiométrique X_2YZ avec une structure de type L_{21} . un grand nombre de ces matériaux sont ferromagnétiques [2]. X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique. À notre connaissance, il n'existe pas des travaux dans la littérature qui ont touché les différentes propriétés physiques de notre matériau sous pression et même des mesures expérimentales ou théoriques des constantes élastiques pour l'alliage "Full Heusler", Co_2TaGa étudié. Nous allons utiliser la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [3,4] un outil très pointu de la mécanique quantique, faisant partie des méthodes ab-initio, pour calculer les propriétés structurales et

électroniques (la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge) de notre composé Co_2TaGa .

L'objectif de notre travail est présenté comme suit:

- consiste à étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du composé Co_2TaGa , qui est inscrit dans le cadre des alliages "Full Heusler".

Pour atteindre cet objectif, ce mémoire a été organisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous présentons les concepts généraux des alliages "Full Heusler". La théorie de la fonctionnelle de la densité a été traitée dans le second chapitre. Le troisième chapitre a été porté sur la présentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le dernier chapitre a été consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus à partir du premier principe de la DFT basés sur la méthode FP-LAPW introduite dans le code WIEN2k. Nos discussions et interprétations ont été portées essentiellement sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques [5] de notre alliage "Full Heusler". Co_2TaGa Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références

- [1] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

- [2] Block T, Wurmehl S, Felser C, Windeln J (2006) Appl Phys Lett 88:202504

- [3] P. Blaha , K.schwarz, J. Luitz , WIEN 97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, (1999).

- [4] W .Kohn , L. J. Sam ,self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical review A, 1965, 140: 1133-1165.

- [5] Morteza Jamal, User's guide, Hex-elastic_13.2 (Release 27.08.2013).

Chapitre I :
Concepts généraux sur les alliages
Heusler

CHAPITRE I : CONCEPTS GÉNÉRAUX SUR LES ALLIAGES HEUSLER

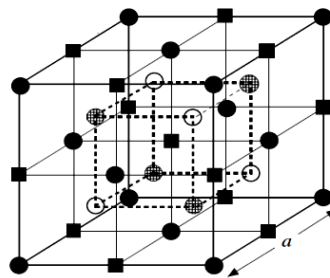
Chapitre: I

Concepts généraux sur les alliages Heusler

I. Présentation des alliages Heusler

I.1- Introduction

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux mêmes [1,2]. Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 1: 1: 1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler"), et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler, la figure I.1 représente les différentes structures des composés Heusler.



	●	○	■	⊕
	A	B	C	D
Semi-Heusler ($C1_b$) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler ($L2_1$) : X_2YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire : $(XX')YZ$	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X_2YZ	X	X	Y	Z

Figure I.1 Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [3].

I.1.1. Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y . Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite X_A ou X_a , où la séquence des atomes est $X-X-Y-Z$ et le prototype est Hg_2TiCu [4]. Dans les composés X_2YZ , si le numéro atomique de Y , Z (Y) est supérieur à celui de X , Z (X), de la même période (Z (Y) > Z (X)), une structure de Heusler inverse (F-43m, groupe d'espace n° 216) est observée. Il peut également apparaître dans des composés contenant des métaux de transition de différentes périodes [5]. Plusieurs Heuslers inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [6-7]. Dans tous les cas, la structure X_A est énergétiquement préférée par rapport à la structure L_{21} des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est $X-Y-X-Z$. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur Mn_2CoGa et Mn_2CoSn films ainsi que des échantillons Mn_3Ga dopés au Co [8-9], mais des expériences sur Mn_2NiSb révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [10]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les $1000^\circ K$ comme dans le cas de Cr_2CoGa [11]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la semi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement *Slater-Pauling* du moment total spin-magnétique.

I.1.2. Alliages Heusler quaternaires

Une autre famille de Heusler de type $LiMgPdSn$, également connue sous le nom de composés Heusler de type $LiMgPdSb$ [12] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X , X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X , et la valence de

l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X' . La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (*fcc*) est X - Y - X' - Z qui est énergétiquement la plus stable [13], (voir Figure I.5).

I.1.3. Alliages semi-Heusler

Alliages semi-Heusler « Half-Heusler » ont une formule chimique, X et Y = métaux de transition, Z = éléments du groupe principal) cristallisent dans une structure cubique non Centro-symétrique (groupe d'espace n ° 216, F-43m, C_{1b}) qui est une variante ordonnée ternaire de la structure CaF_2 et peuvent être dérivés de la structure de type ZnS tétraédrique en remplissant les sites du réseau octaédrique (Figure 1.5 (b)). Les composés C_{1b} de la composition XYZ sont constitués de trois sous-réseaux fcc s'interpénétrant, chacun occupé par les atomes X , Y et Z [14]. Les positions de Wyckoff occupées correspondantes sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Le tableau I.1. résume trois arrangements atomiques inéquivalents possibles pour ce type de structure.

	4a (0,0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

Tableau I.1: Occupations de sites non équivalentes dans la structure de type C_{1b} . Les atomes sur les positions de Wyckoff 4a et 4c forment un sous-réseau de type ZnS, les atomes sur 4b occupant les trous octaédriques.

I.1.4. Alliages Full-Heusler

La formule générale des alliages Heusler ou Full-Heusler est X_2YZ dont X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique. Rarement, l'élément Y est remplacé par l'élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux [15]. L'emplacement de l'atome double X , se situe toujours en début de la formule, par contre l'atome Z des groupes III, IV, V, est placé à la fin de

celle-ci par exemple Co_2MnSi [16]. Parfois, il existe des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple LiCu_2Sb et YPd_2Sb [17]. X_2YZ cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace $N^\circ 225$) avec Cu_2MnAl (L_{21}) comme prototype.

a) structure cristallographique

Les alliages Full-Heusler, représentent la deuxième famille d'alliages Heusler après les semi Heusler. En particulier les composés contenant du *Co* et du *Mn*, ce sont des alliages Full -Heusler qui ont attiré le plus d'attention. Ils sont tous ferromagnétiques avec hautes températures de Curie (au-dessus de 600°K) [18].

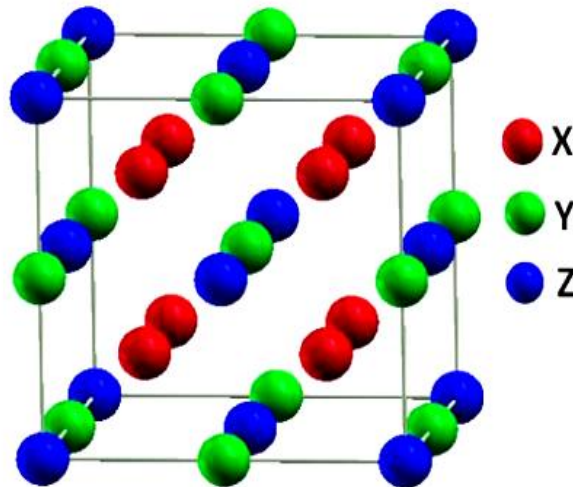


Figure I.2 La structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler.

* Les alliages Full-Heusler de composition chimique X_2YZ se cristallisent théoriquement avec Cu_2MnAl noté souvent L_{21} comme prototype [19, 20, 21], la position 8c (1/4, 1/4, 1/4) est occupée par les atomes X, quant aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure L_{21} , se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X. Dans ce cas, la structure de type NaCl est formée à partir des éléments Y (moins électropositif) et Z (plus

électropositif) qui occupent les sites octaédriques, quant à la structure ZnS, celle-ci est formée par les sites tétraédriques réservés aux atomes X. En déplaçant les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule $Fm\bar{3}m$, la structure L_{21} , illustrée dans la figure I.3 peut être considérée comme une superstructure CsCl, parfois, il existe les exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité, on peut considérer que la combinaison de deux alliages binaire d'une structure CsCl forme un composé Heusler [22]. La structure L_{21} présente une phase complètement ordonnée mais, souvent les alliages Full-Heusler adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases B_2 , DO_3 ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase A_2 . Quand les atomes X occupent leur sites respectives, alors que le désordre complet se produit seulement entre les sites des atomes Y et Z, la structure B_2 est obtenue (voir figure I.5). Dans le cas de la phase DO_3 , il existe un échange de sites entre les atomes X et les atomes Y et enfin, si tous les sites sont occupés aléatoirement par les atomes de X, Y et Z, cette phase est nommée A_2 (voir figure I.6) [23]. En plus de la structure décrite ci-dessus, une structure Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [5] Figure I.3.

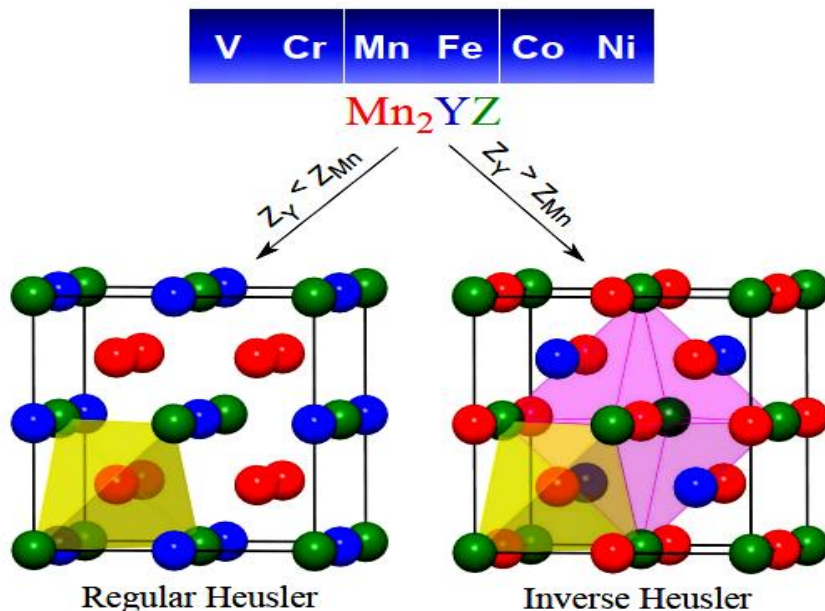


Figure I.3 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y.

b) Température de Curie

Il s'agit d'un point crucial dans le développement de matériaux semi-métalliques magnétiques: c'est la température de Curie T_C . Comparés aux semi conducteurs magnétiques dilués (DMS), il est plus courant de trouver des alliages Heusler avec des températures de Curie supérieures à l'ambiante. Néanmoins, il reste nécessaire de prendre en compte ce facteur lors du développement de nouvelles compositions ; en effet, T_C dépend fortement de la composition. La figure I.4, présente les valeurs de la température de Curie pour une sélection de matériaux Full-Heusler.

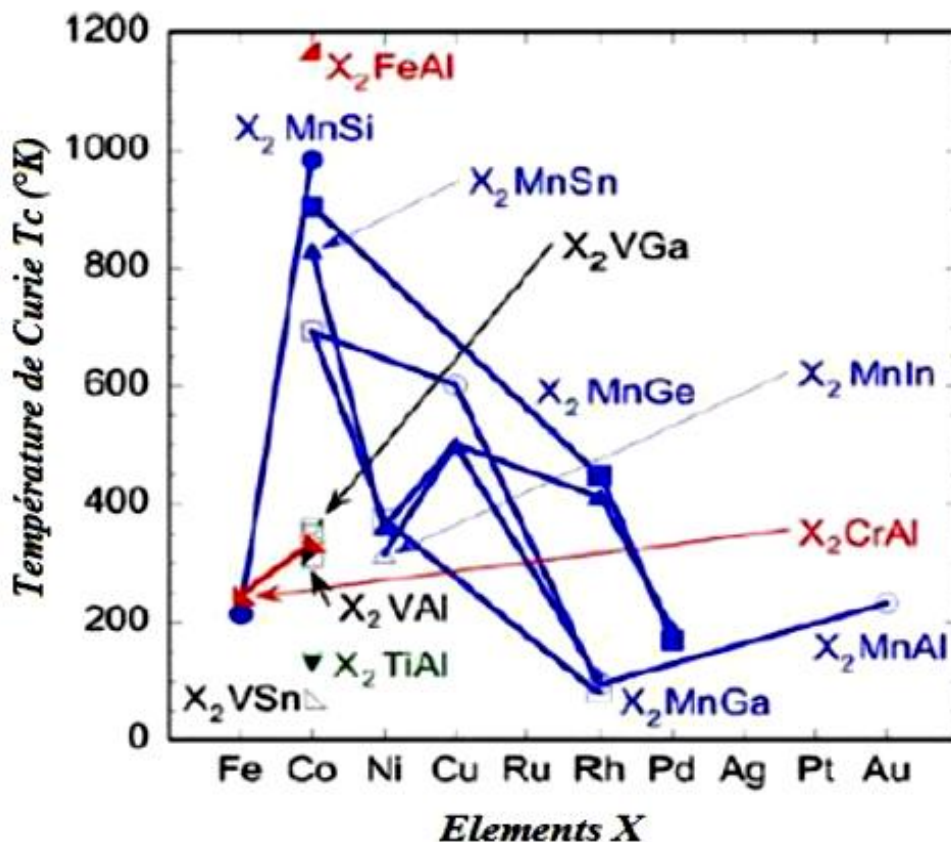


Figure I.4. Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages Full-Heusler [24]

c) Paramètre de maille

Un point très important qui est le paramètres de maille de faire croître un alliage Heusler sans altérer ses propriétés cristallines. La figure.I.5 présente les valeurs des paramètres de maille pour une sélection de matériaux avec une structure Full-Heusler.

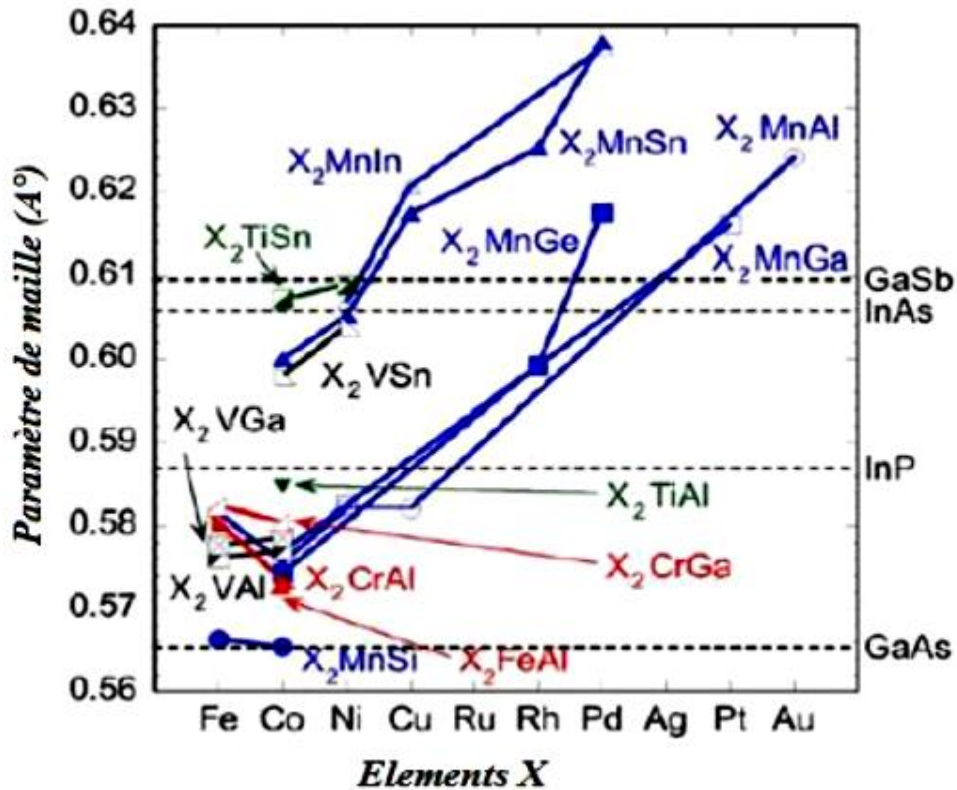


Figure I.5 Paramètres de maille pour un ensemble d'alliages Full-Heusler [24]

d) Type des phases structurales des alliages Full-Heusler

L'occupation de deux sous-réseaux *fcc* par des atomes de *X* distingue les alliages Full-Heusler avec la structure L_{21} . Bien que dans cette structure, les atomes de *X* sont situés sur les positions des seconds voisins, leur interaction est importante pour expliquer les propriétés magnétiques de ces composés [25]. Ces alliages ordonnés se cristallisent dans la structure L_{21} avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Les atomes X_2 forment un sous-réseau

cubique primitif et les cubes adjacents de ce sous-réseau X_2 sont remplis en alternance par des atomes Y ou Z (voir Figure I.6).

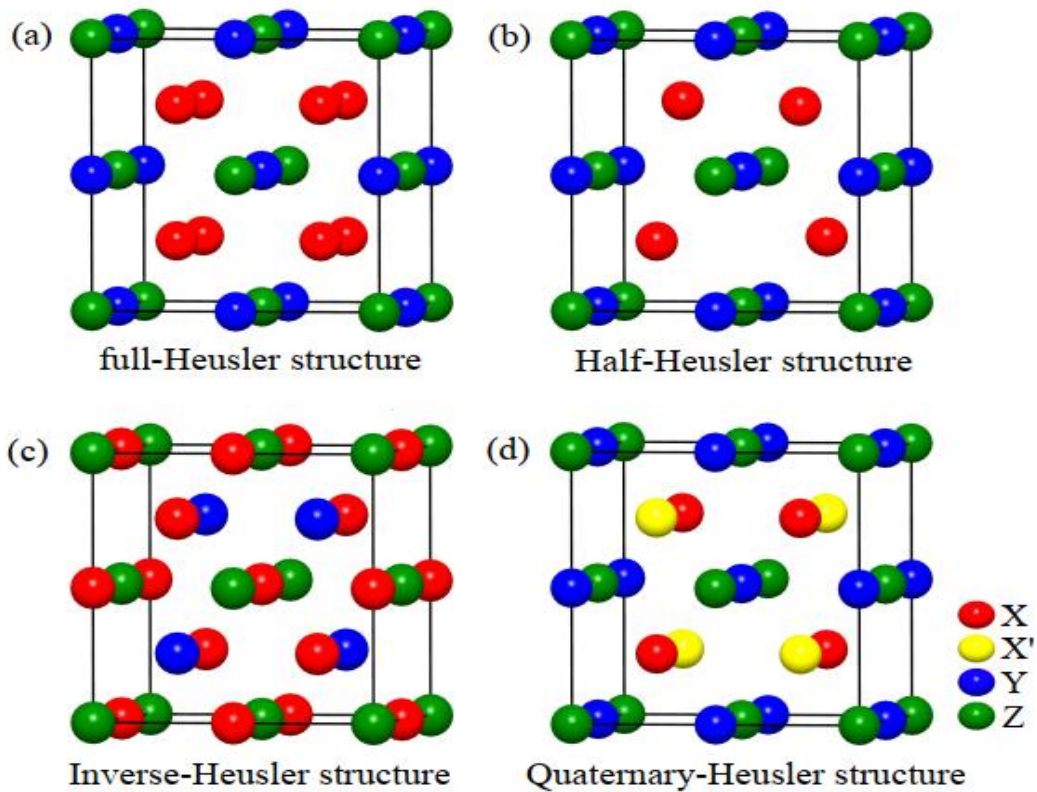


Figure I.6 Différents types de structure des alliages Full-Heusler [26]

* Pour cela on peut distinguer les types de structures les plus courants :

✓ □ **Structure DO_3**

Le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ est conservé mais si les atomes X et Y ou X et Z sont mélangés sur leurs positions cristallographiques, la structure de type DO_3 est obtenue, la notation correspondante est le type de structure BiF_3 .

✓ □ **Structure B_2**

Si les atomes Y et Z sont mélangés aléatoirement sur leurs positions cristallographiques, on obtient la structure de type B_2 dans laquelle les sites Y et Z deviennent équivalents. Cette structure peut être décrite sur la base d'un réseau $CsCl$, et comme résultat de ce

mélange, on obtient réseau $CsCl$ avec X sur le centre du cube entouré aléatoirement par les atomes Y et Z (voir la figure I.6).

La symétrie est réduite, le résultat est le groupe d'espace $Pm-3m$, donc c'est une structure de type $CsCl$. Tous les atomes X sont sur la position *Wykhoff 1b* et les atomes Z et Y sont distribués aléatoirement sur la position *1a*.

✓ □ Structure A_2

Un désordre complet sur la position *Wykhoff 2a*, dont les composés Full-Heusler X_2YZ entre tous les sites donnent la structure de type A_2 avec une symétrie réduite $Im-3m$. Les sites X , Y et Z deviennent équivalents, ce qui conduit à un réseau cubique centré également connu sous le nom de structure en tungstène (W).

✓ □ Structure $B32a$

Ce type de structure est formé si les atomes X sur les deux réseaux *fcc* se mélangent. Par ailleurs, les atomes X d'un sous réseau *fcc* sont distribués aléatoirement avec les atomes Y , les atomes X dans le second réseau *fcc* entremêlés avec les atomes Z (groupe d'espace $Fd3m$). Cependant, ce type de commande est très rare à réaliser expérimentalement.

✓ □ Structure X

La structure de type X est aussi parfois appelée structure de Heusler inverse (groupe d'espace $Fm\bar{4}3m$). Ce type de structure est formé si le nombre atomique de l'atome Y est supérieur au nombre atomique de l'atome X . La différence avec la structure L_{21} est mise en évidence en se référant à la structure X en tant que composé $(XY)XZ$.

✓ □ Structure Y

La structure de type Y est formée si chacun des quatre réseaux *fcc* interpénétrés de l'ancienne structure de type L_{21} est occupé par un atome différent. Ce type de structure est connu sous le nom $LiMgPdSn$ avec le groupe d'espace $Fm\bar{4}3m$.

e) Les propriétés magnétiques des Heusler

Dans cette partie, on discute les propriétés magnétiques des alliages Heusler en précisant leurs les moments magnétiques et l'interaction d'échange. Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. Divers phénomènes magnétiques peuvent

être étudiés dans la même famille d'alliages comme, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de *Pauli*. Ce comportement magnétique reflète la nature complexe des interactions d'échange dans ces systèmes. A noter que la majorité des alliages de Heusler sont ferromagnétiques etaturent pour de faibles champs magnétiques appliqués. Le ferromagnétisme et le caractère semi - métallique dans ces alliages posent de sérieux problèmes et leur explication est très compliquée. Selon le nombre d'atomes magnétiques présents dans la cellule élémentaire, plusieurs mécanismes d'échange sont susceptibles de coexister et de se mélanger les uns avec les autres, par exemple : dans les systèmes à base de *Mn* (X_2MnZ) où le moment magnétique total est confiné au *Mn*, le mécanisme d'échange indirect semble le plus probable en raison de la grande distance séparant les moments magnétiques de *Mn*. L'hypothèse d'un couplage d'échange indirect entre les atomes de *Mn* via les électrons de conduction permet d'expliquer qualitativement la nature du magnétisme pour ces systèmes. Cependant, dans plusieurs composés Heusler appartenant à cette famille (X_2MnZ , $X = Fe, Co, Ni, Rh$) les atomes *X* portent un moment magnétique substantiel. Dans ce cas, les choses se compliquent car il y a beaucoup d'interactions d'échange entre les différents atomes magnétiques contribuant chacune à la formation de l'état magnétique d'une manière coopérative. En conclusion, une description exacte du couplage ferromagnétique dans les alliages Heusler n'est pas élucidée.

➤ □ Le comportement de Slater-Pauling

Les alliages Heusler sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transition et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinéraire. L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient selon le nombre d'électrons de valence (N_v) et de la structure cristalline. Ce comportement est appelé *Slater-Pauling* [27,28,29]. Le moment magnétique d'un métal peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence d'après *Slater* et *Pauling* [30,31]. La figure I.6 présente le moment magnétique total en fonction du nombre d'électrons de valence (comportement *Slater- Pauling*). Cette courbe comprend deux parties : la partie positive ($+\mu_B/1e$) et la partie négative ($-\mu_B/1e$)

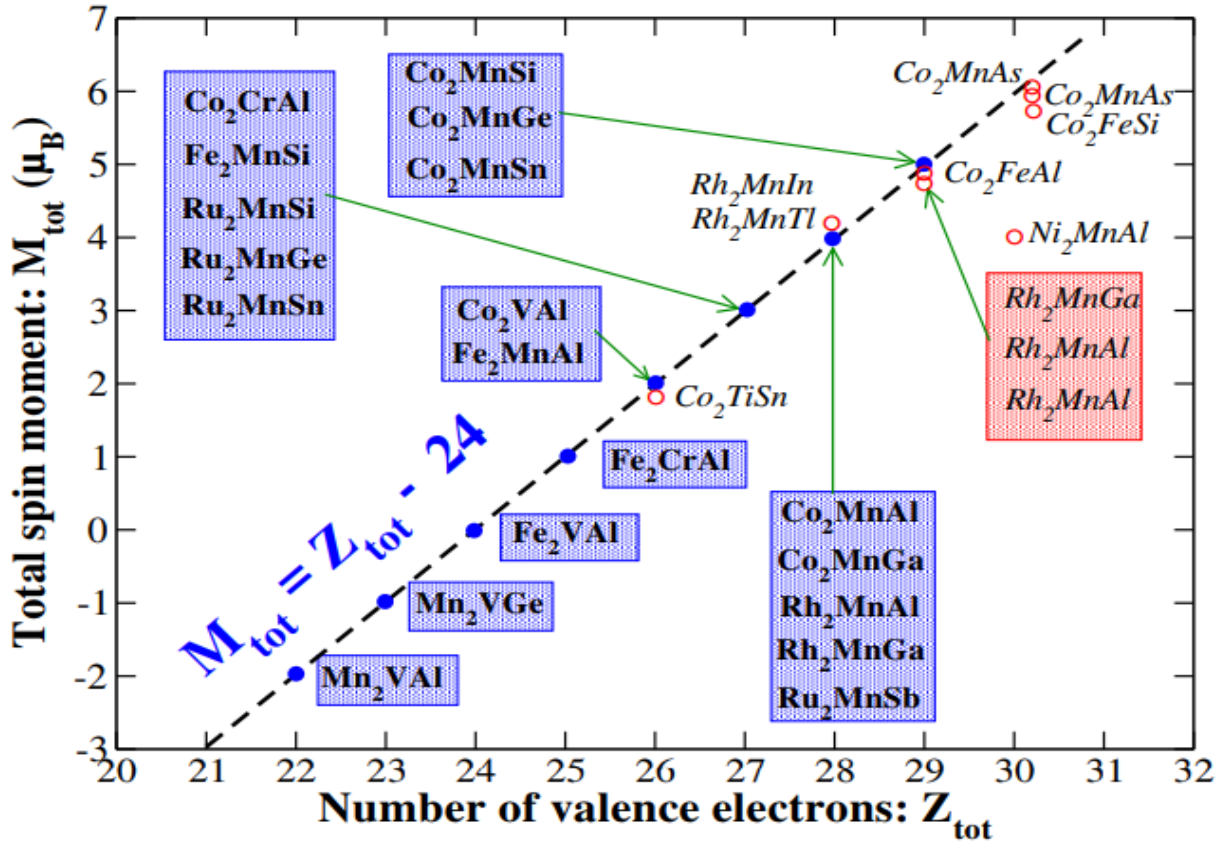


Figure 1.7 : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence [32]

Les alliages situés sur la courbe négative présentent un magnétisme itinérant tandis que les composants se trouvant sur la courbe positive montrent plutôt un magnétisme localisé. Le moment magnétique par atome est assumé être donné par la relation [33]:

$$m \approx N_V - 6 \quad (I.1)$$

où N_V est le nombre d'électrons de valence Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas $m = N_V - 6$ [34,35]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de

valence par unité de formule. Pour les alliages Full-Heusler X_2YZ on a quatre atomes par maille et la règle *Slater-Pauling* est donnée par : $m_{X_2YZ} = N_v - 24$ (I.2)

D'après la figure I.8, le moment magnétique des alliages Heusler est également contrôlé par l'atome Z . Par exemple le Si , qui a 4 électrons de valence, possède un moment magnétique plus élevé par rapport aux composés Heusler équivalents contenant Al comme élément Z . Cet effet provient de l'accroissance du nombre d'électrons d associés à l'atome Z . Comme indiqué précédemment, les changements structuraux des alliages Heusler peuvent avoir un effet important sur leurs propriétés magnétiques. Tous les échanges atomiques peuvent changer l'hybridation locale des orbitales. Les moments magnétiques provenant des électrons de valence localisés au niveau des orbitales d peuvent être affectés par cet échange interatomique [4].

I.2. Semi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de semi-métallicité a été introduit pour la première fois par *Groot et al* [36] en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages semi-Heusler $NiMnSb$ [36]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'état électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N\downarrow(E_F)$). La polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, peut se définir par l'expression [37]:

$$P = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)}$$

Pour ($P=1$), les matériaux semi-métalliques montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin par conséquent, un taux de polarisation en spin de 100% (voir Figure I.8).

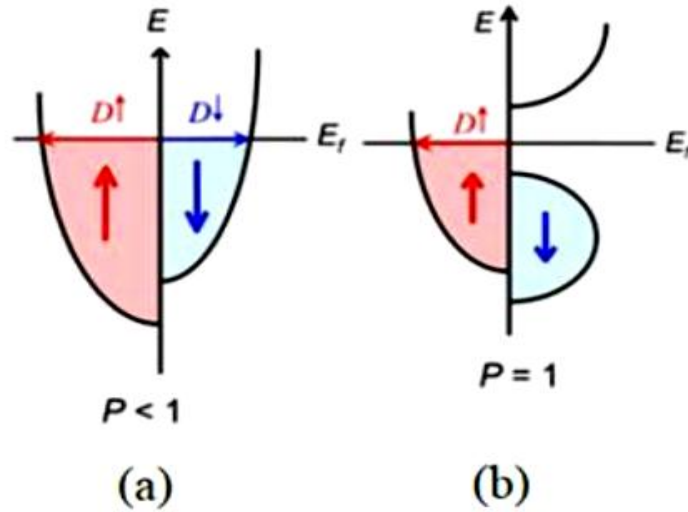


Figure I.8 Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique

Cependant, un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO_2 [38] ou le graphène [39] sont considérés comme étant des semi-métaux, depuis l'étude de *Groot* [36] et grâce aux propriétés de conduction, les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, tout en envisageant de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante). La structure électronique joue alors un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de semi-métallicité des alliages Heusler. Après les premières études des alliages Heusler, dans les années 70, les premières indications de semi-métallicité sont menées sur les couches de Co_2MnAl et de Co_2MnSn par *Kübler* [40] et de Co_2MnSi , Co_2MnGe par *Ishida* [41]. Le composé Co_2FeSi [35], [36] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement semi-métallique.

I.3. Le ferromagnétisme demi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs

composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique qui a conduit à un résultat inattendu. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin; une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [44,45]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [46].

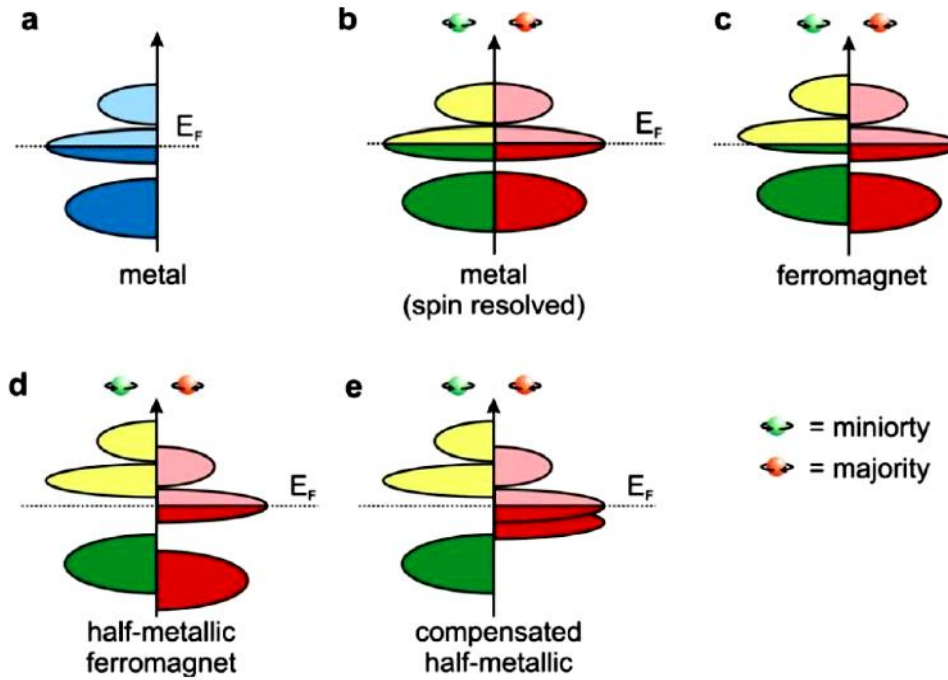


Figure I.9 Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique demi-métallique, et (e) un ferrimagnétique demi-métallique.

* La figure I.9 donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable, (d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin [47,48].

I.4 Les applications de la spintronique :

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [49] et A. Fert [50] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information. Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007. Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vane de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement. Cependant, d'autres applications d'ores et déjà en voie d'industrialisation. La MRAM (pour Magnetic Random Access Memory) par exemple, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'informations. En général sont utilisés comme : Têtes de lecture de disque dur , Capteurs magnétiques Mémoires magnétiques MRAM, Oscillateurs RF, Logique reprogrammable (Figure. I.10, Figure. I.11)

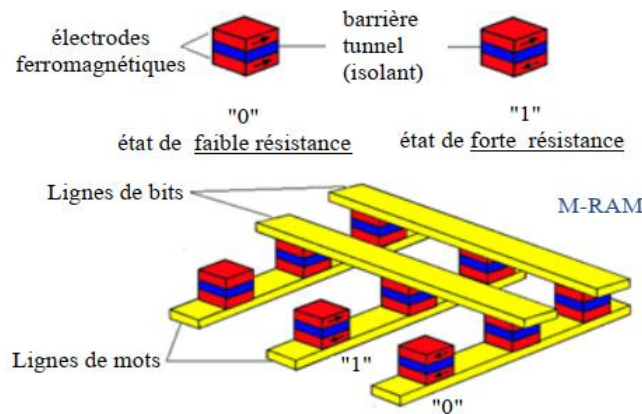


Figure. I.10: schéma d'une MRAM



Figure. I.11: Capteurs spintroniques

I.5. Conclusion :

L'électronique de spin est encore une science en devenir dont nous n'entrevoions qu'une partie du potentiel. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique) à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur). L'avènement des MRAM en substitution des mémoires Flash telles qu'utilisée aujourd'hui, par exemple, dans les applications nomades (téléphones portables, assistants personnels, appareils photo numériques, etc...) n'est que le premier pas d'une révolution annoncée. Dans ce chapitre, on a donné un aperçu général sur les alliages Heusler et plus précisément les alliages Full-Heusler qui sont caractérisés par leurs grandes températures de Curie et un grand moment magnétique intrinsèque, et dont les propriétés physico-chimiques de ces alliages Full Heusler sont traitées par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui sera éclaircie dans le chapitre suivant

Références

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [3] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [4] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [5] M. Pusej and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41:79, 1969.
- [6] K. Zdogan, I. Galanakis, J. Magn. Mater. **321**, L34 (2009)
- [7] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Mater. **323**, 2945 (2011)
- [8] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. Wójcik, Phys. Rev. B **83**, 174448 (2011)
- [9] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. **99**, 222510 (2012)
- [10] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl. Phys. **42**, 095001 (2009)
- [11] I. Galanakis, E. Saüsöglu, Appl. Phys. Lett. **99**, 052509 (2011)
- [12] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. **105**, 07E901 (2009)
- [13] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B **83**, 184428 (2011).
- [14] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Springer, Berlin, 1988, pp. 75 184.
- [15] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003) 104330.
- [16] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909
- [17] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Electrochim Acta 52 (2007) 5339.

- [18] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol 19c*, ed. by H.R.J.Wijn (Springer, Berlin 1988) pp. 75-184.
- [19] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [20] O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155.
- [21] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* 144 (1934) 340.
- [22] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv: vol 1 (2011) 3855.
- [23] A. Neggache. *Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co₂FeAl*. Thèse de doctorat : Spécialité Physique. Université Paris Nord-Paris XIII. 168p. (2014)
- [24] Heusler Alloys/ Semiconductor hybrid structures: A. Hirohata, M.Kikuchi, N. Tezuka, K.Inomata. *Current Opinion in Solid State and Material Science* 10 (2006) 93-107.
- [25] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [26] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma. *Rev. Mod. Phys.*, 76:323, 2004.
- [27] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, —Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. 2002.
- [28] J. Slater, —The Ferromagnetism of Nickel, *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr. 1936.
- [29] L. Pauling, —The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec. 1938.
- [30] J.C. Slater, *Phys Rev* 49 (1936) 537.
- [31] L. Pauling, *Phys Rev* 54 (1938) 899.
- [32] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, —Electronic structure and Slater– Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.

- [33] S. Wurmehl, G. Fecher, H. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais, —Geometric, electronic, and magnetic structure of Co₂FeSi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations, *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 18, Nov. 2005.
- [34] J. Kübler, *Theory of itinerant electron magnetism*. Oxford: Clarendon Press; 2000.
- [35] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V Ksenofontov, C Felser, H.J. Lin, *Phys Rev B* 72 (2005) 184434.
- [36] R. A. de Groot and F. M. Mueller, —New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [37] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, —Magnétorésistance géante et électronique de spin. *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10- Nov-2002.
- [38] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, —Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited), *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, 2002.
- [39] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, —Half-metallic graphene nanoribbons, *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [40] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, —Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983.
- [41] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, —Theoretical search for half-metallic films of Co₂MnZ (Z= Si, Ge), *Phys. B Condens. Matter*, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1998.
- [42] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka, —Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for Co₂(Cr,Fe)Al and Co₂FeSi full-Heusler alloys, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp.816–823, Mar. 2006.
- [43] Z. Gercsi and K. Hono, —Ab initio predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co₂Fe-based Heusler alloys, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 32, p. 326216, Aug. 2007.

- [44] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.
- [45] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 (1983) 1745.
- [47] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J Appl Phys 91 (2002) 8340.
- [47] H. Zenasni. Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2014).
- [48] M. K. Benabadji, « *Prédiction des propriétés semimétalliques des alliages full-Heusler $Co_2Cr_1-XFeXAl$* », département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Magistère (2009).
- [49] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Phys Rev Lett 57 (1986) 2442.
- [50] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, Phys Rev Lett 61 (1988) 2472.

Chapitre II : **Cadre général de la DFT**

CHAPITRE II : CADRE GÉNÉRAL DE LA DFT

Chapitre : II

II-1 Equation de schrodinger à un électron

II-1.1. Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II-2})$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (II-1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

II-1.2. Approximation de Born Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [21], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige

ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux- noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

II-1.3.Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [6] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{approchée} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(r_N) \quad (\text{II-4})$$

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

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est sur estimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II-5})$$

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$ être elle-même solution d'une équation différentielle

du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique $\hbar^2 = 2 m = e^2/2 = 1$ avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å⁰ et 1 Ry = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i = E_i\Psi_i(r) \quad (\text{II-6})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement du hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (II-6), $U_i(r)$, appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j

$$U_i(r) = \iiint \frac{e^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3.r' \quad (\text{II-7})$$

Avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{II-8})$$

Il existe N équations de la forme (II-6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [7-8], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [8-9] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [10] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [11-12] applicables à une plus

grande variété de matériaux .Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [13] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II-2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-2.1. Introduction

Après la formulation de la mécanique quantique, *Thomas* (1926) et *Fermi* (1928) a introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique du à *Hohenberg* et *Kohn* (1964) [1], qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle ; la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) [2,3]. Après cette formulation, les physiciens se sont motivés pour chercher des nouvelles approches de calcul des structures électroniques (*Kohn* et *Sham* ; 1965). *Slater* [4] (1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode $X\alpha$. Cette méthode est utilisée dans l'approximation de *Hartree-Fock* [5,6]. La méthode $X\alpha$ est généralement prise comme une forme simplifiée de la *DFT*. Contrairement à la théorie de *Hartree-Fock* qui se base sur une description des électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système, la *DFT* est basée sur la considération du système à "tout électrons".

Dans la *DFT*, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du Coulomb dûe aux interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation dûe aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (*LDA*) [14,15] Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de *Hartree-Fock*. La *DFT* a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale

d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la *LDA*, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (*LSDA*) [16]. En réalité, l'application de l'approche de *Hartree-Fock* et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance inter atomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de *Hartree-Fock*, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (*MO*), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance inter atomique. Mais, si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance inter atomique, l'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la *LDA* [17,18] ont montrés que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés structurales des métaux, des composés de métaux de transition et des molécules

II-2. 2. L'évolution de la fonctionnelle de densité.

L'avantage du développement de la *DFT* [2,3] consiste dans le calcul des structures des bandes énergétiques pour les solides, qui ont une vaste application dans la technologie moderne actuelle. Dans les années soixante (1960) [19], quand la chimie quantique commence par des études systématique de *Hartree-Fock* sur les petites molécules [20], le calcul de structure des bandes a été possible seulement pour les systèmes simples, tels que pour le Cuivre où le Silicium qui contiennent seulement quelques atomes par maille élémentaire. La physique de l'état solide a pour but la compréhension des comportements électronique (conduction, résistivité,...), des types de liaison, et la prédiction des excitations électronique (le gap et les spectres photo excitation,...etc.). Pour une structure cristalline donnée, le potentiel cristallin est construit à partir des densités atomiques superposées. Les bandes d'énergie sont évaluées pour des points spéciaux dans l'espace des phases sans perfectionner la densité d'électron à travers la procédure self-consistence. La forme du potentiel cristallin est simplifier dans l'approximation *muffin-tin* qui a été développée par Slater (1937) [21], a un potentiel a symétrie sphérique autour des atomes et un potentiel constant entre les sphères atomiques. En 1970, la *DFT* devient une

méthode très large en base, dans les calculs des structures de bandes d'énergie. Telles que la méthode des ondes planes augmentés (APW) (Slater, 1937) [22] et la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) (Korringa, 1947; Kohn et Rostoker, 1954) [23,24]. Qui sont très ennuyeux autant que le système d'équation est résolu dans chaque étape itérative de la procédure self-consistence non linéaire (*les éléments de matrice dépendent de l'énergie*). L'étape majeure dans le développement des ces techniques est l'introduction des méthodes linéaires telle que la méthode linéaire des ondes planes augmentés (LAPW) [25,26] [Koelling et Arbman, 1975 ; Andersen, 1975] et la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) [26] [Andersen, 1975]. En 1980, les chimistes ont développé une seconde forme analytique dans la théorie de *Hartree-Fock* pour but d'investir des propriétés structurales et vibrationnelles des molécules. Alors que, les physiciens ont développé des méthodes self-consistentes à tout électron. Parmi elles, la méthode linéaire des ondes planes augmentés avec un potentiel total (FP-LAPW) [20] c'est cette méthode qui va être utilisée.

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électronique des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations faites par Dirac (1929), dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le développement de la *DFT-LDA* a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unitaire.

II-3. La formulation de la DFT.

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3] et de LDA [14,15] est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [1]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{II-9})$$

Premièrement, Hohenberg et Kohn [1]. ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(r)$, donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{II-10})$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F_{HK}[\rho] = \frac{1}{2} \iint 2\rho(r)\rho(r') dr dr' + G[\rho] \quad (\text{II-11})$$

$G[\rho]$ est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn [1] montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$. Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$. Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_s = T + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_I^N V_s(r_I) \quad (\text{II-12})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_s(r)]\phi(k, r) = E_j \phi_j(k, r) \quad (\text{II-13})$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho[r]=\sum_{jk}^{occ}|\phi_j(k,r)|^2 \quad (\text{II-14})$$

Kohn et Sham [2] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnel pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ Par suite, $G[\rho]$ est de la forme :

$$G[\rho]=T_s[\rho]+E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-15})$$

Où T_s est l'énergie cinétique d'une particule libre et $E_{xc}[\rho]$ une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle\Psi|T|\Psi\rangle=\sum_{jk}^{occ}\int\phi_j^*(k,r)(-\nabla^2)\phi_j(k,r)dr \quad (\text{II-16})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (I-11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (II-15), qui,tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie. $E_{xc}[\rho]$

II-4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Plusieurs procédures conventionnelles appliquées dans le calcul de l'énergie des bandes des solides sont basées sur *DFT* et la *LDA*

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{xc}[\rho]=\int\varepsilon_{xc}(\rho(r))dr \quad (\text{II-17})$$

ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation ε_{xc} est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposé uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [27], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [28]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [29], Callaway et March [30], Dreizler et Provincia [31], Parr et Yang [32]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi_s | T | \phi_s \rangle + \int \left(\frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right) \rho(r) dr \quad (\text{II-18})$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS) [2].

$$[-\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r))] \Psi_j(k-r) = E_j(k) \Psi_j(k,r) \quad (\text{II-19})$$

Où $V_{xc}(\rho(r))$ est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mu_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-20})$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-21})$$

et où μ_{xc} est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité $\rho(r)$. Les estimations les plus utilisées de ε_{xc} et μ_{xc} ont été données par Hedin et Lundqvist [33].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la

fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local $V_{ex}(\rho(r))$ dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels utilisés par Slater [4], Gaspar [34] et Kohn & Sham [2] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation X_α

$$V_{ex}\rho(r) = \frac{3}{2}\alpha[-2(\frac{3}{\pi}\rho(r))^{\frac{1}{3}}] \quad (\text{II-22})$$

où α est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et $2/3$ pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle $[2/3, 1]$. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [33] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où $3\alpha/2$ est remplacé par une fonction β de la densité $\rho(r)$ sans paramètre ajustable :

$$V_{ex}\rho(r) = \beta(r_s)[-2(\frac{3}{\pi}\rho(r))^{\frac{1}{3}}] \quad (\text{II-23})$$

$$\text{Avec } \frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}$$

$$\text{Et } \beta(r_s) = 1 + BX \log(1 + \frac{1}{X})$$

$$\text{Où } X = \frac{r_s}{A}, A = 21, c = 0.045, B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [35] puis par Moruzzi [36].

Dans le cas des systèmes polarisés, la densité de charge est décomposée en deux parties, la densité du spin haut $\rho \uparrow (r)$ et du spin bas $\rho \downarrow (r)$. Donc, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée comme étant une fonctionnelle de deux densités du spin d'électron, c'est l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [14,15]:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}^{unif}[\rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r)] \quad (\text{II-24})$$

Il existe plusieurs formes pour le terme $\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho)$ dans la littérature, on cite par exemple, la forme donnée par *Hedin-lindqvist* (1972) [33] ; *Moruzzi, Janak, et William* (1978) [42] , où celle de *Ceperly et Alder* [43].

II-4-1 L'approximation de Ceperly et Alder

Dans cette approche, l'énergie d'échange $\varepsilon_X(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation $\varepsilon_C(\rho)$ est paramétrisée par *Perdew et Zunger* :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (\text{II-25})$$

$$\text{Ce qui donne : } V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{II-26})$$

Pour l'énergie $\varepsilon_C(\rho)$, la condition qui doit être vérifiée est : $(\frac{4\pi}{3}\rho)r_s = 1$, où r_s est le paramètre de séparation inter électronique. Il y'a deux cas :

1- Pour $r_s < 1$

$$V_C = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s \quad (\text{II-27})$$

2- Pour $r_s \geq 1$

$$V_C = -0.1423[1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s / (1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2] \quad (\text{II-28})$$

II-4-2. L'approximation de Hedin et Lundqvist :

Dans cette approximation, les deux termes sont déterminés comme suit :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = \frac{-3}{4\pi \alpha r_s} e^2 \quad (\text{II-29})$$

Avec r_s est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_B) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-30})$$

Donc, le potentiel d'échange devient :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II-31})$$

L'énergie de corrélation prend la forme suivante :

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-32})$$

Où $c=0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log(1+1/x) \quad (\text{II-33})$$

Malgré que l'approximation de la densité locale reste très efficace, mais dans certains cas on puisse remarquer une sorte d'inefficacité. On note par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation de module de compressibilité. Donc, pour améliorer ces résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient

II-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [37,38]. Dans cette approximation, une

Expression similaire à l'équation (II-21) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{XC}[\rho]$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient $\varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|)$,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int dr^3 f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow) \quad (\text{II-34})$$

La GGA améliore les propriétés de l'état fondamental des atomes légers, des molécules, des agrégats et des solides composés. Plusieurs propriétés des métaux de transition 3d sont perfectionnées. L'énergie magnétique des métaux de transition 3d peut être sur estimée.

La *GGA* conduit à une augmentation successive pour le paramètre du réseau de quelques matériaux qui contiennent des éléments lourds, et ceci détériore la qualité des résultats relativement à la *LDA*.

II-6. Les caractéristiques de la DFT

II-6.1. Généralité

Dans les solides, le théorème de *Bloch* facilite les calculs de la *DFT*, car la densité de charge a la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de *K.S* avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, qui dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la *DFT*, les équations de K-S d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

La *DFT* a été appliquée sur tous les éléments du tableau périodique, y compris les éléments lourds qui ont un effet relativiste très important tels que les métaux de transition, les terres rares, et les actinides. Cette approche peut être utilisée aussi pour l'étude des matériaux avec différentes liaisons, métallique, covalente, et ionique. En plus, avec l'introduction des corrections par l'ajout du gradient dans le calcul de terme d'échange et de corrélation, même les faibles interactions tel que les liaisons d'hydrogène peuvent raisonnablement bien être décrites. Les premiers résultats obtenus par cette approche sont : la densité d'électron, l'énergie et la fonction d'onde d'une particule, et l'énergie totale, ainsi que les autres propriétés (électroniques, optiques, et magnétiques, les moments dipolaires, la polarisabilité, et les moments magnétiques...etc.).

II-6.2. Domaine d'application :

Par analogie à la méthode de *Hartree-Fock*, les calculs basés sur la *DFT* fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques, et magnétiques en comparaison avec la méthode de Hartree-Fock.

II-6-3. Exactitude :

Pour les solides, les molécules, et les surfaces, les distances inter atomique d'équilibre sont prédits avec précision dans le calcul de la *DFT* avec 0.02% par rapport aux données expérimentales, ainsi que les angles des liaisons calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les résultats obtenus par cette méthode sont comparable à ceux trouvés par les autres méthodes de la mécanique quantique qui sont corrélées et très sophistiquées tel que la théorie du Cluster couplé (*coupled cluster theory*) ; par exemple, les fréquences vibrationnelles sont prédits avec une exactitude de l'ordre de $10\text{-}50\text{ cm}^{-1}$). Jusqu'à présent, il y'a aucune théorie qui nous permet une amélioration systématiques de la précision des résultats obtenus par la *DFT*, ceci est une différence conceptuelle majeur en comparaison avec les méthodes de la théorie de *Hartree-Fock* où il y'a une technique qui contrôle cette précision. Les calculs de la *DFT* entraînent des intégrations numériques en addition à l'évolution des expressions analytiques. Ces intégrations numériques introduisent une difficulté numérique dans la géométrie d'optimisation des molécules hautement flexible. Ainsi, la précision numérique des calculs de *Hartree-Fock* est limitée par la précision des machines (typiquement 14 décimales) tandis que la précision des calculs de la *DFT* est gouvernée par la résolution de la grille.

II-7. La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule

Les méthodes de calcul des structure des bandes basées sur la *DFT* sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de *Kohn et Sham*. Le choix de la représentation est fait pour réduire le temps de calcul, minimiser les efforts, et atteindre une exactitude suffisante. Ceci a conduit à l'utilisation d'une large gamme de techniques avec différentes bases, comme le pseudo potentiel ab-initio (*APW*) [38,39], la méthode linéaire des ondes plane augmentés (*LAPW*) [39], la méthode linéaire de (*LKKR*) [40,41], et plusieurs autres méthodes. Dans la méthode du pseudo potentiel ab-initio et la méthode *LAPW*, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II-35})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ sont les coefficients associés. Après le choix de la base, ces coefficients sont les seules variables dans le problème (on note que la densité dépend seulement des orbitales de *Kohn et Sham*) et l'énergie totale dans la *DFT* est variationnelle. La solution consiste à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s(\rho)$, on utilise les valeurs propres de la particule unique :

$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{XC}(\rho) - \int d^3r \rho(r) (V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r)) \quad (\text{II-36})$$

où la somme est calculée sur les orbitales occupées, L'optimisation des coefficients $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistent se font séparément. Dans le schéma figure (II-1), il est nécessaire de déterminer à plusieurs reprises les $C_{i\alpha}$ qui résolvent les équations d'une seule particule .

Pour une densité de charge fixe. En utilisant quelque techniques numériques standard, on peut construire l'équation séculaire donnée par :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-37})$$

II-8. La self consistence dans les calculs de la DFT.

La puissance du théorème de *Hohenberg et Kohn* réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II-14) [37], et la densité de charge de la $(i+1)^{\text{ième}}$ itérations a la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{ent}^i + \alpha \rho_{sort}^i \quad (\text{II-38})$$

Où α est le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi elles on trouve la méthode de *Broyden* (1965) [38] qui s'effectue selon le schéma de la figure (II-1). Ce processus

commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{\text{ent}}(\mathbf{r})$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(\mathbf{r})$ qui est utilisé dans la résolution des équations de *Kohn et Sham* d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II-42) et le processus se répète jusqu'à la convergence de la densité ; c'est l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) [37,38]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II-39})$$

Donc, en gardant la même expression que la *LDA*, et on remplace le terme $\varepsilon_{xc}(\rho)$ par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations (*Perdew et Wang* (1992)[38] ; *Singh et Ashkenazi* (1992)[41] ; *Korling et Haglund* (1992)[34] ; *Perdew, Brouke, et Ernzerhof* (1996)[44])

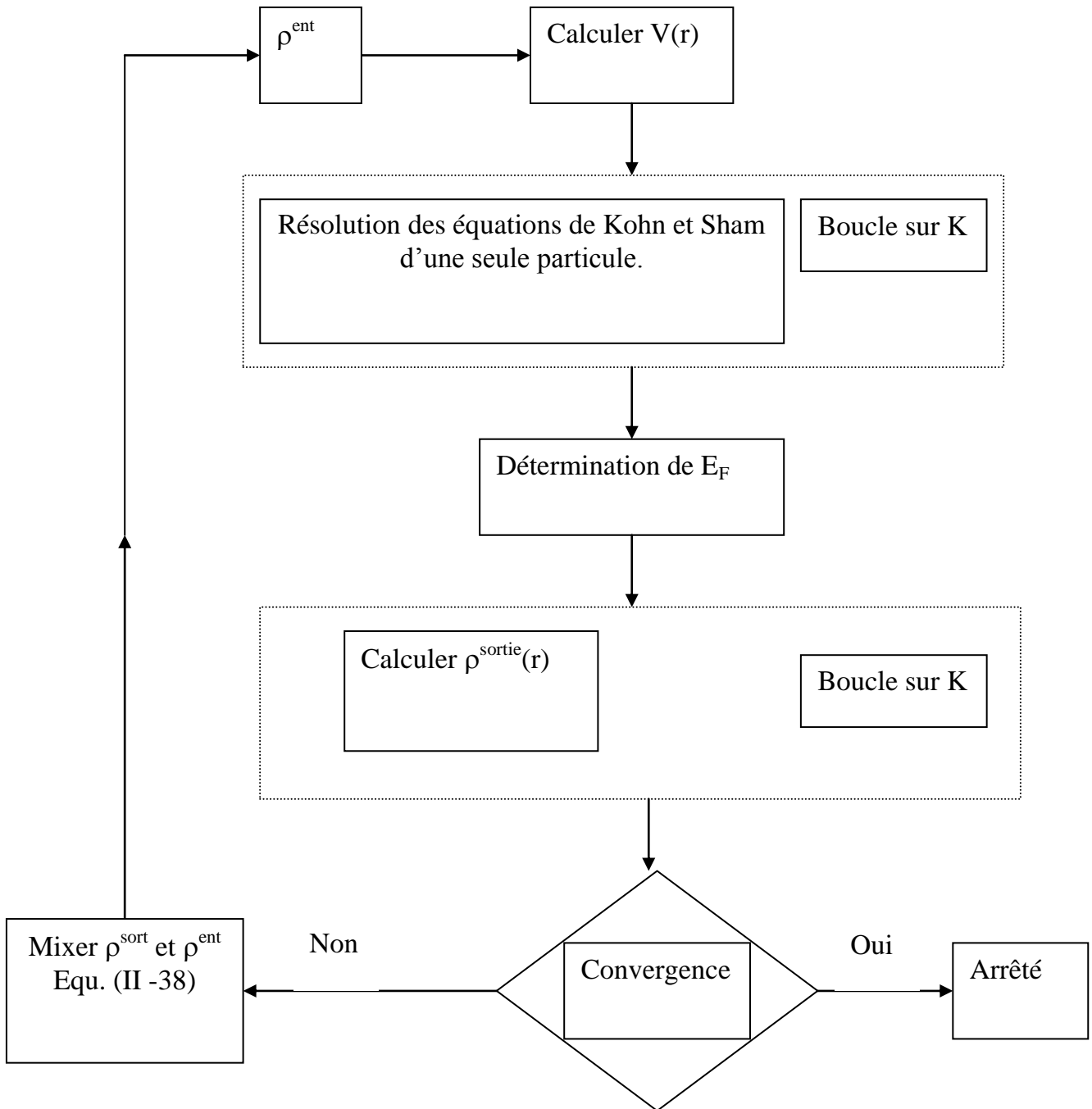


Figure II-1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [38]

Références

- [1] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965)
- [3] R. M. Dreigh and E. K. U. Gross, Density functional Theory (Springer. Verlap, Berlin. 1991) ; R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules (Oxford, New York, 1989)
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
- [5] R. Doversi, C. Pasami, F. Ricca, C. Roelti, and V. R. Samder, Phys. Rev. B **30**, 972 (1984).
- [6] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [7] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [8] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. **8**(1965).
- [9] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [11] J. Korrynga, Physica **13**, 392 (1947)
- [12] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [13] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [14] G. Ortiz, Phys. Rev. B**45**, 11328 (1992)
- [15] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. , 689 (1995).
- [16] G. Ortiz, Phys. Rev. B **45**, 11328 (1992)
- [17] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S **29**, 61 (1995).
- [18] V. Ozolin and M. Körling. Phys. Rev. B **48** ; 18304 (1993)
- [19] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, Phys. Rev. B **10**, 14947 (1994)
- [20] Hartree and Molecule, J. Chem. Phys. **38**, 550 (1963); doi: 10.1063/1.1733693
- [21] J. C. Slater Phys. Rev. **51**, 846 (1937)

-
- [22] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, *A procedure for calculating electron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [23] Korringa.J, on the calculation of a Bloch wave in a metal, *physica*, **13**, 392, 1947
- [24] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, *Phys. Rev.* **94**,1111,1954.
- [25] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys.* **F5**. 2041 (1975)
- [26] O.K. Andersen, *Phys. Rev.***B12**, 3060
- [27] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B15**, 5049 (1977)
- [28] Moruzziet al *physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [29] S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).
- [30] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics*, **38**, 135 (1984).
- [31] R.M. Dreizler and J. Provincia, « density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [32] R. G. Parr and W. Yang, « Density functional theory of atoms and molecules », Oxford University Press, New York, (1989).
- [33] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [34] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* **3**, 263 (1954).
- [35] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic properties of metals* (Pergamon, New York) (1978)
- [36] U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972)
- [37] J.I. Perdew, in *elctronic structure of solids 91*, edited by P. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11
- [38] C. G. Broyden. *Math. Comp*, 19, 577 (1965).
- [39] Langreth, D.C. and Mehl, M.J (1983) *Phys. Rev.* **B28**. 1809
- [40] Becke, A.D. (1988). *Phys. Rev.* **A38**, 3098
- [41] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) *Phys. Rev.* **B46**,11570

- [42] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of metals (Pergamon, New York) (1978)
- [43] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett **45**, 566 (1980)
- [44] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett **77**, 3865 (1996)

Chapitre III : La méthode des ondes planes linéairement augmentées

CHAPITRE II : La méthode des ondes planes linéairement augmentées

III. Introduction

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes $e^{i(k+G).r}$.

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite dite, l'énergie de coupure.

III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2,3].

Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *Muffin tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\kappa} V_{\kappa} e^{i\kappa r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{(III-1)}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

III.2. La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [3]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure. III-1).

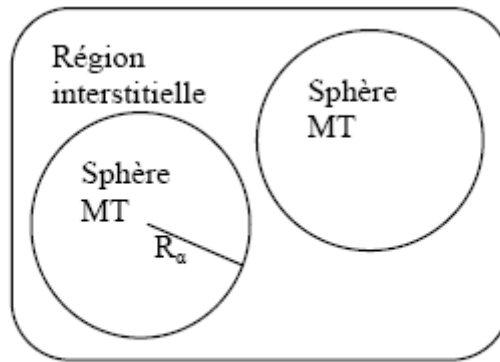


Figure III-1 : Potentiel « Muffin-Tin » [3]

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et $A_{\ell m}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$.

La fonction $U_\ell(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad (\text{III-3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_ℓ l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III-2) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III-4})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III-4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_ℓ est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{\ell m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi \cdot i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(|K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(G + G) \quad (\text{III-5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_ℓ sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_ℓ . En conséquence, l'énergie E_ℓ doit être égale à celle de la bande d'indice G ; Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_\ell(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_ℓ , la valeur de $U_\ell(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.3. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW, équation (III-2) et la fonction $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad \text{(III-6)}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_ℓ et \dot{U}_ℓ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'ondes ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-7})$$

Où les coefficients $B_{\ell m}$ correspondent à la fonction \dot{U}_ℓ et sont de même nature que les coefficients $A_{\ell m}$. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_ℓ diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_ℓ peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_ℓ et de l'énergie E_ℓ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell) \dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (\text{III-8})$$

Où $O((E - E_\ell)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_\ell)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_\ell)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_ℓ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_ℓ est égale à zéro à la

surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_ℓ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [6] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre $E_{i\ell}$ de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour N=2 et $E_{1\ell}$ proche de E_{12} , tandis que pour N > 2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [7] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

III.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation (E_ℓ) :

Les fonctions U_ℓ et \dot{U}_ℓ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même ℓ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_ℓ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_ℓ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitaux locaux. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_ℓ devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_ℓ doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même ℓ .

III.4. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone Interstitielle, elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_\ell(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire ℓ_{\max} et pour la représentation du cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{\max} = \ell_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

III.4.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_ℓ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_ℓ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad \text{(III-9)}$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $\ell = 0$.

La condition aux limites $rU_\ell(r) = 0$ ayant été appliquée, et la dérivée par rapport à l'énergie E_ℓ est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad \text{(III-10)}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R\alpha} r^2 U_\ell^2(r) dr = 1 \quad (\text{III-11})$$

U_ℓ est une solution homogène de l'équation inhomogène (III-9) de la forme

$$h_\ell \dot{U}_\ell - E \dot{U}_\ell = U_\ell$$

En utilisant la condition de normalisation (III-10), il apparaît immédiatement que la fonction U_ℓ et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad (\text{III-12})$$

La fonction \dot{U}_ℓ est normalisée :

$$N_1 \equiv \int_0^{R\alpha} r^2 \dot{U}_\ell^2(r) dr \quad (\text{III-13})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha) \dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III-14})$$

Avec,

$$U'_\ell(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } \dot{U}_\ell(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_\ell(r)$ et $\dot{U}_\ell(r)$.

Avec cette normalisation on peut développer $U_\ell(r)$ sous la forme :

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad (\text{III-15})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_\ell(r)$, soit $\|\dot{U}_\ell\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie El .

En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen

[4] quand : $\|\dot{U}_\ell\| |E_1 - E| \leq 1$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique)
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de $U_\ell(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite.

La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, que par Goedecker [8].

III.4.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FPLAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT, et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k .

La modification relativiste consiste à remplacer (III-9) et (III-10) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring[11], Takeda [12], Macdonald et al [13]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac, avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement .

L'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha.p + (\beta - 1)m.c^2 + V(r) \quad \text{(III-16)}$$

Avec les deux matrices α et β :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{(III-17)}$$

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{III-18})$$

Φ Est appelée la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma, p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{III-19})$$

$$c(\sigma, p)\Phi = (\varepsilon - V + 2m.c^2)\chi \quad (\text{III-20})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma, p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1}(\sigma, p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-21})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2} \quad (\text{III-22})$$

Avec

$$p.V = V.p - i\hbar\nabla V \quad (\text{III-23})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma, p) = (\sigma\nabla.p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{III-24})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-25})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (III.10) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3.c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2.c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}.\vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-26})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\psi_{\kappa\infty} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\infty} \\ -i f_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III-27})$$

Et les fonctions f_{κ} et g_{κ} vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c}(V - E)g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa - 1}{r}\right)f_{\kappa} \quad (\text{III-28})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa + 1)}{r}g_{\kappa} + 2Mc f_{\kappa} \quad (\text{III-29})$$

Où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II-30})$$

κ , est le numéro quantique relativiste donné par ℓ et j , $\chi_{\kappa\infty}$ l'opérateur de spin, m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (III-27) et (III-28) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g''_{\kappa} + \frac{2}{r}g'_{\kappa} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}g_{\kappa} \right] - \frac{V'}{4M^4c^2}g_{\kappa} + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r} \frac{V'}{4M^4c^2}g_{\kappa} = Eg_{\kappa} \quad (\text{III-31})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=\ell$ ou $k =-(\ell+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring [11], Takeda [12], Macdonald et al. [13]) ont aussi élaboré une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_\kappa \equiv \frac{1}{2Mc} g'_\kappa \quad (\text{III-32})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (III-33)

$$f = \phi_\kappa + \frac{1}{2Mc r} (\kappa + 1) g_\kappa \quad (\text{III-33})$$

A partir de l'équation (III-30), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g_κ par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_\ell = -\frac{2}{r} + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_\ell \quad (\text{III-34})$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par ℓ . Les équations (III-31) et (III-32) forment un système d'équations couplées ; On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (III-26) devient :

$$\psi_{k\infty} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell \chi_{k\infty} \\ -i \left(-\phi_\ell + \frac{(k+1)}{2Mc r} \right) \sigma_r \chi_{k\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III-35})$$

Et l'équation (III-34) écrite avec les nombres quantiques ℓ et m :

$$\psi_{\ell ms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell Y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_\ell + \frac{1}{r} g_\ell \sigma \cdot \mathbf{L} \right) Y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III-36})$$

Où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III-32) et (III-33) Louks [14] définit les fonctions suivantes :

$$P_\ell = r g_\ell$$

$$\text{Et} \quad (\text{III-37})$$

$$Q_\ell = r c \phi'_\ell$$

Alors :

$$P_1' = 2MQ_1 + \frac{1}{r}P_1 \quad (\text{III-38})$$

$$Q_\ell' = -\frac{1}{r}Q_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_\ell \quad (\text{III-39})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{III-40})$$

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_\ell' = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell \quad (\text{III-41})$$

$$\dot{Q}_\ell' = -\frac{1}{r}\dot{Q}_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[\frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell \quad (\text{III-42})$$

On détermine les composantes g_ℓ et f_ℓ à partir des solutions de P_ℓ et Q_ℓ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (III-10) par $g_\ell^2 + f_\ell^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_ℓ disparaît et il ne reste plus que la composante g_ℓ et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'Hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle \ell \ m \ s | H | \ell' \ m' \ s' \rangle \quad (\text{III-43})$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell m s | \ell' m' s' \rangle = \delta_{\ell\ell'} (4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_\ell - S_\ell \int d^2 r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot \mathbf{L} Y_{\ell' m'} \chi_{s'}) \quad (\text{III-44})$$

$$\text{Avec} \quad N_\ell \equiv \int dr r^2 \left\{ g_\ell^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_\ell'^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_\ell^2 \right] \right\} \quad (\text{III-45})$$

$$\text{Et} \quad S_\ell \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_\ell g_\ell' + \frac{1}{r^2} g_\ell^2 \right) \quad (\text{III-46})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (III-41) et (III-42) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin haut et spin bas).

III.4.3. Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$:

Les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(\mathbf{k}_n) \equiv \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III-47})$$

Avec $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum \left[A_{\ell m} U_\ell(E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(E_\ell) \right] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{III-48})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, \mathbf{k} le vecteur d'onde, et \mathbf{k}_n un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_ℓ est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_ℓ suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum i^\ell j_\ell(\mathbf{k}_n, R_\alpha) Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) Y_{\ell m}(R_\alpha) \quad (\text{III-49})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{\dot{U}_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - (d\dot{U}_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{(dU_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - U_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \end{aligned} \quad (\text{III-50})$$

Et, compte tenu de l'équation (III-13), l'équation (III-49) devient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= [\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - \dot{U}'_\ell(n)] \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= [U'_\ell j_\ell(n) - U_\ell j'_\ell(n)] \end{aligned} \quad (\text{III-51})$$

Où $j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_\ell(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

III.5. La solution de l'équation de Poisson

Le potentiel coulombien $V_c(r)$, est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\Delta^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III-52})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann à Hamann [15] et Weinert [16] est basée sur deux observations.

1/- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

2/- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{III-53})$$

Avec G : est le vecteur du réseau réciproque.

et les ondes planes e^{iGr} sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} R^{l+3} j_l(GR) & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{R,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-54})$$

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_l i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{III-55})$$

où r est la coordonnée radiale, r_α , la position de la sphère α et R_α , son rayon.

$$V_c(G) = 4\pi \frac{\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-56})$$

Le potentiel interstitiel V_{Pm} a été trouvé directement par intégration de (III-55)

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{pw}(\hat{r}) K_{\nu}(r) \quad (\text{III-57})$$

soit

$$K_{\nu}(r) = \sum_m C_{\nu m} Y_{lm}(r) \quad (\text{III-58})$$

$$\text{Donc} \quad V_{\nu}^{pw}(r) = \sum_m C_{\nu, m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III-59})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green

$$V_{\nu}(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_{\nu}(r') \right. \\ \left. - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') \right] \quad (\text{III-60})$$

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

III.6. Le potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (III-4). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [17, 18].

Mattheiss [19] a utilisé la formule de Wigner [20] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{1/3}}{(1 + 12.57 \rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{III-62})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de p et un potentiel à symétrie sphérique.

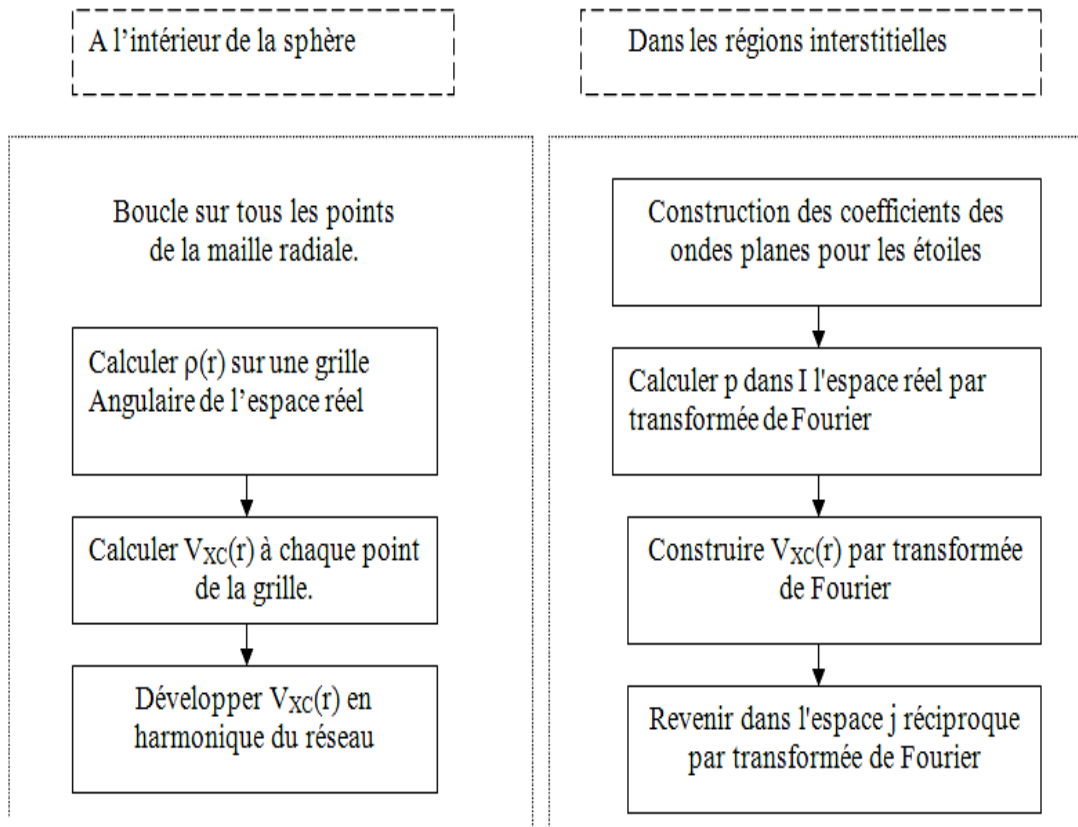
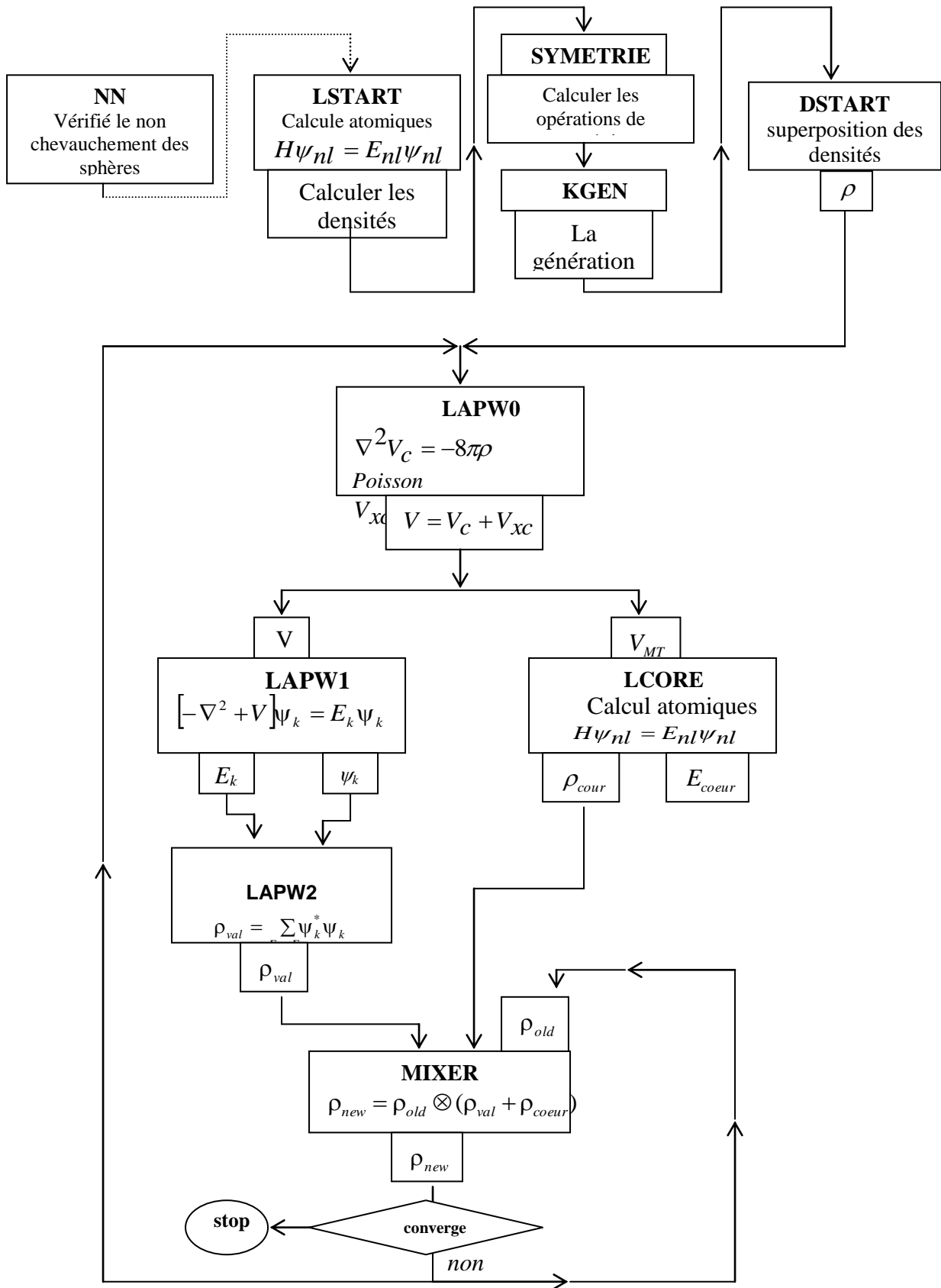


Figure III-2 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation. [19]

III.7. LA METHODE DE CALCUL :

Les orbitales de *Kohn* et *Sham* sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentés qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. *inclus même la base de la matrice de chevauchement*) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (*le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire*). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque point-k de la zone de *Brillouin*. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipôles, *Fourier*, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de *Poisson*. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur, et approximativement pour les états de valence (*correction scalaire relativiste*).



• **Figure III-3** : Organigramme du code Wien2k [21]

III.8. Le code WIEN2k

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est représentée par le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [21,22]. Il a été appliqué, avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [23,24], les systèmes supraconducteurs à haute température [25], les minéraux [26], les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [28] et même les molécules [29]. WIEN2k [30] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré.

Dans la figure (III-5). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui gènèrent :

- **NN** Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEM** Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.
- **DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :
- **LAPW0** Génère le potentiel pour la densité.
- **LAPW1** Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** Calcul les états du coeur et les densités.
- **MIXER** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Références

- [1] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13 (1973) 133; Phys.Rev B**12** (1975) 3060.
- [2] J. C. Slater ,(1937). Phys. Rev **51**, 846.
- [3] J. C. Slater. (1964). Avances in quantum Chemistry 1, 35
- [4] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [6] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [7] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [8] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [9] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [10] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [11] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B**18**, 2701 (1978).
- [12] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [13] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [14] T.L. Louks « The Augmented-Plane-Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [15] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [16] Weinert, M. (1981) J. Math, Phys. **22**, 2433
- [17] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audo Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [18] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [19] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [20] E. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934).
- [21] P.Blahá , K.schwarzP, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties,Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated Unix version of the original. 2813, P. I.Sorantin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, 399, 1990].
- [22] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153, 1989.

- [24] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545, 1995.
- [25] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051, 1990.
- [26] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist **81**, 545, 1996.
- [27] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387, 1995.
- [28] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038, 1998.
- [29] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl,
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001). Comp. Phys. Commun. **94**, 31, 1996.

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

IV.1 Les propriétés structurales :

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [1]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2, 3] a été utilisée. Cependant pour les propriétés électroniques .

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l= 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} \times K_{MAX}=8$. ($R_{MT} \times K_{MAX}$ détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice avec R_{MT} le plus petit rayon muffin-tin et K_{MAX} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamentale, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.01 mRyd.

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaires dans un premier temps d'effectuer un calcul auto cohérent de l'énergie totale (calcul self-

consistant) et ceci pour plusieurs valeurs du paramètre de maille (valeurs voisines de la valeur expérimentale).

La seconde étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir le paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' ; par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan[25] :

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

où E_0 est l'énergie minimum à $T=0$ K, B et B' sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression au volume d'équilibre. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

Cette étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir les paramètres du réseau a , c , le module de compressibilité B et sa dérivée B' pour Co_2TaGa par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan[25]. Les variations de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co_2TaGa en utilisant l'approximation GGA-PBE sont représentées sur les deux figures IV.1. Les résultats obtenus pour les paramètres du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, sont donnés dans le Tableau IV.1.

La figure IV.1 montre la courbe du calcul de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage Co_2TaGa en utilisant l'approximation GGA dans les deux types de

structure CuHg_2Ti et AlCu_2Mn . A l'issue de nos calculs, on a constaté que l'alliage Co_2TaGa est plus stable dans la structure de type CuHg_2Ti .

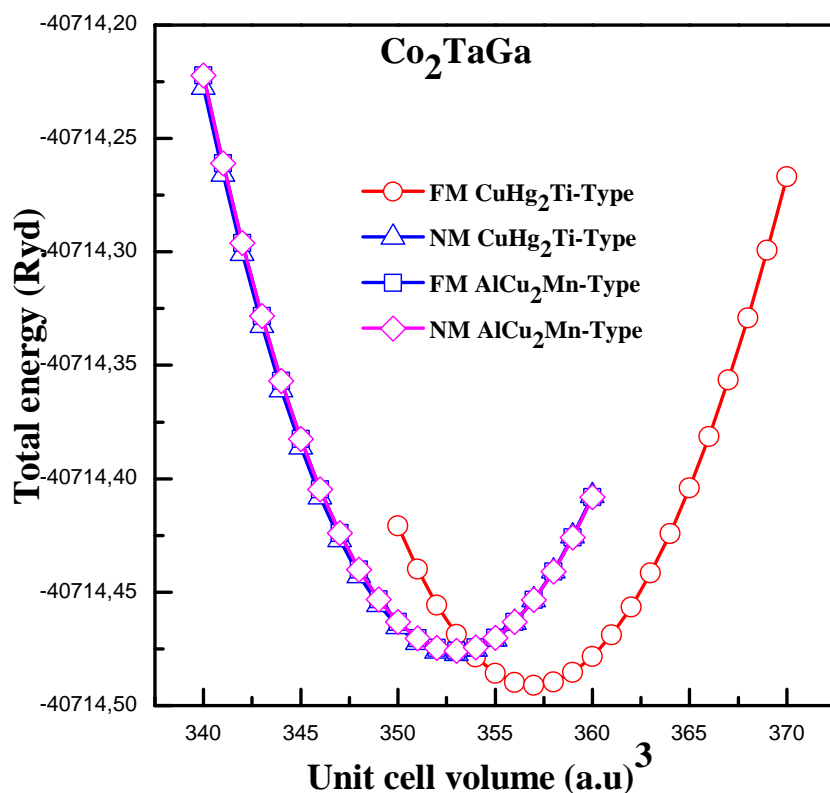


Figure.IV.1 Énergie totale en fonction de paramètre de réseau pour l'alliage Co_2TaGa dans les structures de type AlCu_2Mn et CuHg_2Ti dans les états FM et NM

Dans le tableau IV.1 nous reportons les valeurs de nos calculs en utilisant GGA des paramètres de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée (B') de l'alliage Co_2TaGa , comparées à d'autres résultats expérimentaux disponibles.

Tableau IV.1 Les paramètres structuraux calculés de Co_2TaGa tels que le paramètre de réseau d'équilibre a (\AA), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie totale.

Alliage	Structure	Phase	$a(\text{\AA})$	B (GPa)	B'	E_{tot} (Ryd)
	Presentwork	NM	5.936	210.0413	4.6826	-
Co_2TaGa		FM	5.959	202.5775	4.4451	40714.477138
						-
						40714.491182
		NM	5.937	210.7194	4.2639	-
		FM	5.959	205.8228	4.1954	40714.475912
						-
						40714.490091
Co_2TaAl	Experimental		5.930			
Co_2VAl	Experimental		(a)			
			5.770			
			(b)			
Co_2VGa	Experimental		5.786			
Co_2NbGa	Experimental		(b)			
			5.950			
			(c)			

(a) Ref [4],(b) Ref [5],(c) Ref [6].

Les paramètres de réseaux obtenus pour l'alliage Co_2TaGa sont en bon accord avec les calculs expérimentaux présentés.

IV.2 les constantes élastiques

Tableau IV.2 constantes d'élasticité C_{ij} , module de compressibilité B (GPa), Module de Young E (GPa), Module de cisaillement G (GPa), Rapport de Poisson σ et le facteur d'anisotropie élastique A du composé Co_2TaGa .

Alliage		C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G	σ	A
Co_2TaG	presen	282.9838	168.402	125.7697	206.596	239.716	91.732	0.306	2.2
a	t		7						

Tableau IV. 3 Rapport de Pugh B/G , Pression de Cauchy C' (GPa), constantes de Lamé (λ , μ) et le paramètre de Kleinman ξ .

Alliage	B/G	C' (GPa)	λ	μ	ξ
Co_2TaGa	2.25	42.6323	91.78	144.758	0.703

Tableau IV.4 la densité ρ en (g/cm^3), v_t , v_l et v_m , respectivement en (m/s), du composé Co_2TaGa , calculés à partir des modules élastiques polycristallins et de la température de Debye θ_D (K).

Alloy	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	$v_t(\text{m}/\text{s})$	$v_l(\text{m}/\text{s})$	$v_m(\text{km}/\text{s})$	$\theta_D(\text{K})$
Co_2TaGa	11.562	2815.82	5331.88	3147.86	396.313

Une condition pour la stabilité mécanique d'une structure est que son énergie de déformation doit être positive pour n'importe quelle déformation élastique homogène.

Pour un cristal cubique sous pression, cette condition peut être énoncée comme suit :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} \text{ [26,27]},$$

Nos résultats trouvés et qui sont listés dans le tableau IV.2 satisfont ces conditions de stabilité aux conditions ambiantes de température et de pression, suggérant que l'alliage Co_2TaGa est mécaniquement stable à l'état ferromagnétique avec une structure de type CuHg_2Ti . Le module de compressibilité (B) représente la résistance à la rupture. Pugh[34] a trouvé en termes de constantes élastiques les relations suivantes :

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

Notre valeur calculée du module de compressibilité (B) à partir des constantes élastiques est de 206,596 GPa pour Co_2TaGa , la même valeur que l'équation d'état. Le tableau IV.2 présente les résultats obtenus du facteur d'anisotropie (A), le module de cisaillement (G), le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (σ) pour le cristal polycristallin estimés par l'approximation de Voigt – Reuss – Hill qui sont des paramètres élastiques importants et calculés à partir des constantes élastiques des monocristaux. Le facteur d'anisotropie (A) indique que le cristal admet un degré d'anisotropie élastique. Toute valeur inférieure ou supérieure à 1 indique une caractéristique d'anisotropie, tandis que pour le cristal anisotrope A est égale à 1, Le A [7-8] est défini comme:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{IV-4})$$

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.2, il est clair que le composé Co_2TaGa est un matériau élastiquement anisotrope. Le module de cisaillement de Voigt (G_V) et le module de cisaillement de Reuss, (G_R) sont obtenus par [49-51]:

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

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{IV-6})$$

En considérant l'énergie, les équations de Voigt et Reuss représentent les limites supérieures et inférieures des vraies constantes polycristallines et recommandent qu'une estimation pratique du cisaillement G soit la valeur arithmétique des extrêmes. Le module de cisaillement (G) représente la résistance à la déformation plastique. Le G des cristaux cubiques peut être obtenu à partir de l'équation de Navier [7-8]:

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{IV-7})$$

Le matériau se comporte de manière ductile si le rapport $B/G > 1.75$; sinon le matériau adopte un comportement fragile si $B/G < 1.75$ [9] comme indiqué dans le tableau IV.3. Le rapport B / G obtenu est égal à 2,20 pour Co_2TaGa utilisant l'approximation GGA avec polarisation de spin. Ce composé réagit en tant que matériau ductile et peut supporter de grands chocs thermiques.

Le module d'Young (E) est très important pour les applications industrielles; il s'agit d'une mesure de la rigidité des solides, définie comme le rapport de la contrainte et de la déformation, et utilisée pour fournir une mesure de la rigidité du solide. Le matériau est plus rigide si la valeur du module de Young est élevée.

$$E = \frac{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})}{C_{11}+C_{12}} \quad (\text{IV-8})$$

La valeur du coefficient de Poisson (σ) fournit des informations sur les caractéristiques des forces de liaison qui sont une mesure de la compressibilité, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un rapport de déformation latérale à longitudinale dans la contrainte de traction uniaxiale. Les valeurs limites sont 0,25 et 0,5 [10], correspondant respectivement à la limite inférieure et supérieure. Ce rapport détermine la nature de liaisons et sa valeur varie selon les matériaux. En tant que matériaux covalents, le σ est petit, typiquement $\sigma = 0,1$, pour les matériaux ioniques le $\sigma = 0,25$ et pour le métallique $\sigma = 0,33$ comme indiqué par Haines et al. [54], Le coefficient de Poisson [55] s'exprime comme suit:

$$\sigma = \frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}} \quad (\text{IV-9})$$

La valeur calculée du coefficient de Poisson est de 0,307. La valeur est de l'ordre de 0,33, ce qui reflète la présence de liaisons métalliques. En effet, deux critères permettent d'étudier la malléabilité. la pression de Cauchy définie par $C_{12}-C_{44}$ et le rapport B / G suggéré par Pugh [52]. Si la pression de Cauchy est positive, le matériau donné est de nature ductile, tandis que si $(C_{12} - C_{44})$ est négatif, le matériau est de nature fragile [11]. Selon le tableau IV.3, nous pouvons voir que la différence de pression de Cauchy $(C_{12}- C_{44})$ est positive et que le facteur Pugh B / G est supérieur à 1,75 pour notre matériau Ainsi, notre composé présente un comportement ductile

L'un des paramètres intéressants est le paramètre de Kleinman(ξ) qui décrit les positions relatives des sous-réseaux de cations et d'anions sous des distorsions de contrainte de conservation de volume pour lesquelles les positions ne sont pas fixées

par symétrie. La déformation interne peut être quantifiée par (ξ) . Il décrit la facilité relative de flexion des liaisons par rapport à l'étirement des liaisons. La minimisation de la flexion des liaisons conduit à $(\xi) = 0$, tandis que la minimisation de l'étirement des liaisons conduit à $(\xi) = 1$. Le (ξ) est lié aux constantes élastiques par l'expression suivante:

$$\xi = \frac{C_{11} + 8 C_{12}}{7 C_{11} + 2 C_{12}} \quad (\text{IV-10})$$

La valeur du paramètre de Kleinman est de 0,703 pour l'alliage Co_2TaGa . Notre valeur calculée de (ξ) prédit que l'étirement des liaisons est dominé (ξ est proche de 1). Les coefficients de Lamé sont fréquemment mesurés pour les matériaux polycristallins afin de caractériser leur dureté. Physiquement, la première constante de Lamé λ est une mesure de la compressibilité du matériau, tandis que la seconde constante de Lamé μ reflète sa rigidité au cisaillement [12,13]. Les constantes de Lamé peuvent être calculées à partir du module de Young et du coefficient de Poisson par les éléments suivants:

$$\lambda = \frac{E\sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)} \quad (\text{IV} - 11)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)} \quad (\text{IV} - 12)$$

La température de Debye est un paramètre fondamental important qui est étroitement lié aux propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. Nous avons calculé la température de Debye (θ_D), les

vitesse moyennes, transversales et longitudinales du son en utilisant les éléments suivants [14]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{IV-13})$$

Où h est la constante de Plank, k_B est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité (valeur calculée $\rho_{Co_2TaGa} = 11.562 \text{ g/cm}^3$). M est le poids moléculaire, v_m est la vitesse moyenne du son et n est le nombre d'atomes par unité de formule. La vitesse moyenne du son m dépend des vitesses du son transversales (t) et longitudinales (l) dues à l'utilisation [15]

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV-14})$$

v_l et v_t sont les vitesses longitudinales et transversales du son dans un matériau anisotrope et peuvent être obtenues à partir du module de cisaillement (G) et du module de compressibilité (B), en utilisant l'équation de Navier [16] :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (\text{IV-15})$$

Et

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{IV-16})$$

Les valeurs calculées des vitesses moyennes, transversales et longitudinales du son et des températures de Debye sont données dans le tableau IV.4. Selon nos connaissances, il n'y a pas de données disponibles dans la littérature sur ces propriétés

pour cet alliage, mais cela pourrait donner l'occasion à de futures études expérimentales pour tester nos résultats calculés.

IV.3 Les propriétés électroniques :

IV.3.1 La structure de bande électronique :

La description la plus significative des états d'énergie offerts aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace du vecteur d'onde k . On représente l'évolution de l'énergie de l'électron par la courbe $E(k)$ en forçant le vecteur d'onde k à demeurer dans une direction remarquable de l'espace des k , c'est-à-dire une direction cristallographique du réseau réciproque. On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie $E(k)$ selon les directions des points de plus haute symétrie de l'espace réciproque.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. S'il y a un petit chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, le matériau devient alors un semi-métal avec un gap négatif ($E_g < 0$).

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les zones de Brillouin utilisées est illustré dans la Fig. IV.2. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de hautes symétries ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points.

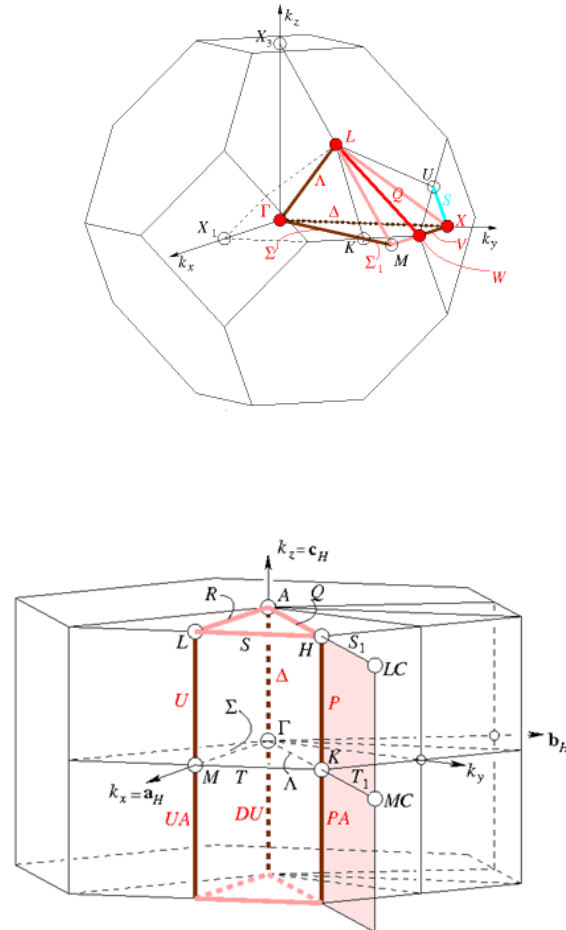


Figure. IV.2 : Première zone de Brillouin de la maille primitive de CFC [28]

Afin de comprendre les propriétés électroniques du composé Co_2TaGa , nous avons calculé les structures des bandes polarisées en spin (spin-up et spin-down) et la densité totale des états (TDOS) en utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA. À $T = 0 \text{ K}$, les structures de bandes polarisées en spin calculées de l'alliage Co_2TaGa tout au long des points et les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin

associée à l'état fondamental. sont représentées dans la figure IV.3 , IV.4, les résultats calculés sont listés dans le tableau IV.5 . En effet, les bandes de spin majoritaires (spin-up) ont des intersections métalliques autour du niveau de Fermi, cela indique que ces structures électroniques ont un caractère purement métallique, tandis que les bandes de spin minoritaires (spin-down) présentent un aspect semi-conducteur autour de l'énergie de Fermi E_f . Dans la bande à spin minoritaire avec GGA, la bande de valence maximale (VBM) est située en Γ à $-0,297$ eV et la bande de conduction minimale (CBM) est située à X à $0,112$ eV, la valeur de l'énergie de gap est de $0,409$ eV pour Co_2TaGa . Avec mBJ-GGA, le maximum de bande de valence (VBM) est situé en Γ à $-0,388$ eV et le minimum de bande de conduction (CBM) est situé en X à $0,701$ eV, la valeur de l'énergie de gap pour les électrons de spin-down est de $1,089$ eV pour Co_2TaGa . Il en résulte pour le composé Co_2TaGa qu'il possède un gap indirect Γ -X dans les deux approximations GGA et mBJ-GGA. La largeur du gap devient plus grande en utilisant la mBJ-GGA .On peut conclure que ces différents comportements électroniques entre les spins majoritaires et les spins minoritaires qui existent au sein de notre composé conduit à le classier comme un demi-métal. Les valeurs de bande interdite calculées par GGA et mBJ-GGA pour la minorité de porteurs sont respectivement de $0,112$ eV et $0,388$ eV.

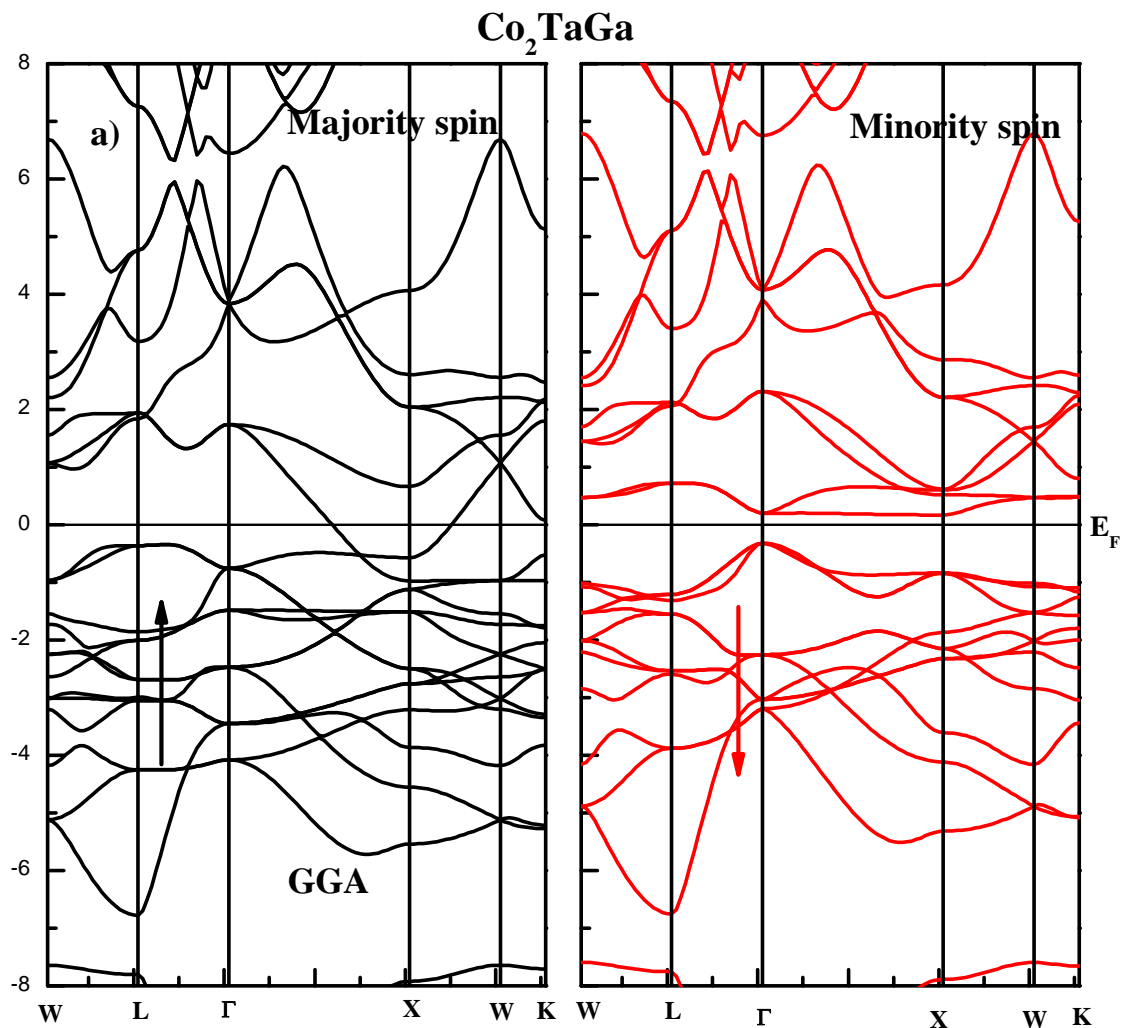


Figure.IV.3 Structures de bandes du composé full-Heusler Co₂TaGa pour les deux directions d'orientation de spins: spin-up et spin-down (a) avec GGA dans la structure de type CuHg₂Ti à l'état FM.

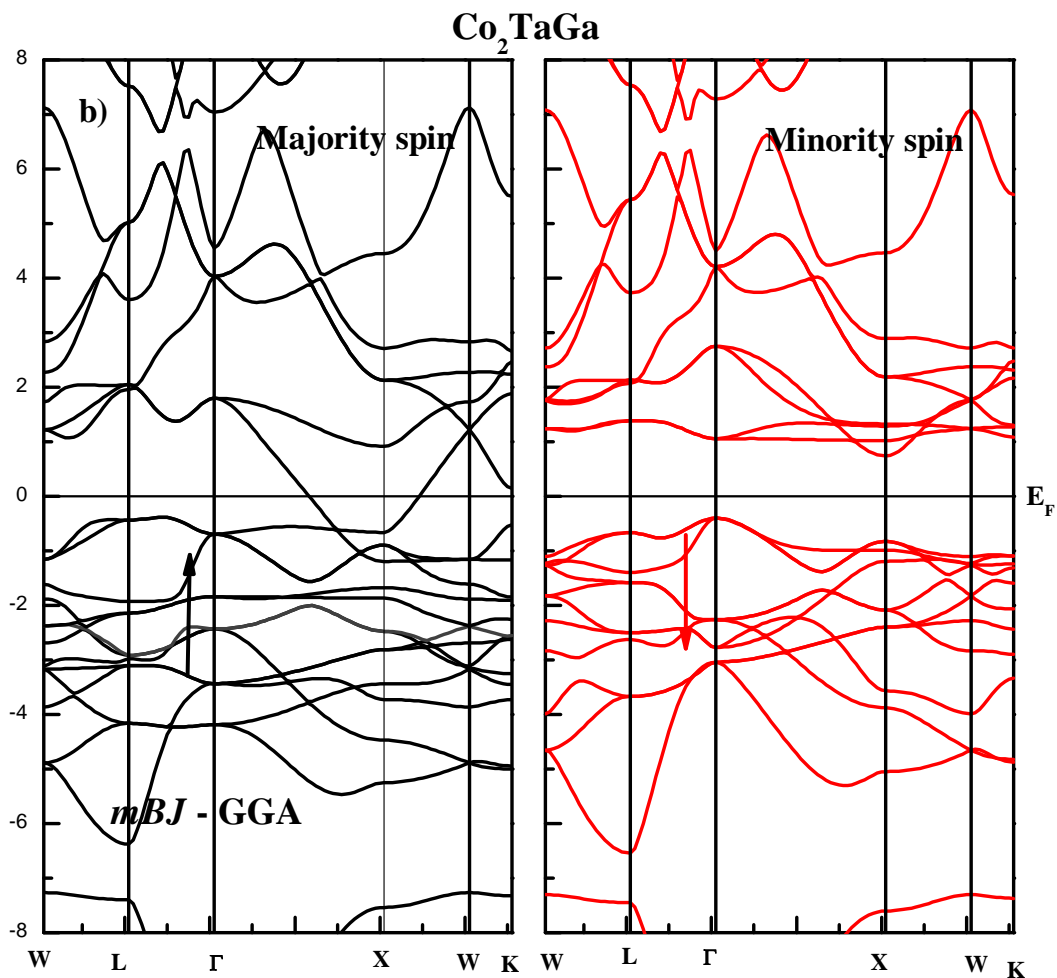


Figure.IV.4 Structures de bandes du composé full-Heusler Co₂TaGa pour les deux directions d'orientation de spins: spin-up et spin-down (b) avec mBJ-GGA dans la structure de type CuHg₂Ti à l'état FM.

Les valeurs des différents niveaux énergétiques de notre alliage Co₂TaGa dans la structure de type CuHg₂Ti sont données par le Tableau IV.5.

Materi al	Energy gap ΔE (eV)				HM- gap (eV)	Spin polarization		
		$E_{\max}(\text{VBM})$ (eV)	$E_{\min}(\text{CBM})$ (eV)	ΔE_{gap} (eV)		ρ_{\uparrow} (E_F)	ρ_{\downarrow} (E_F)	P%
Co ₂ Ta Ga	GG A	-0.297	0.112	0.409	0.112	0.871 2	0	100 %
	<i>mB</i> J- GG A	-0.388	0.701	1.089	0.388	0.754 5	0	100 %

Tableau IV.5 Le maximum de la bande de valence (VBM), le minimum de la bande de conduction (CBM), la largeur du Gap, largeur des gaps HM et la polarisation de spin de l'alliage Co₂TaGa au paramètre de maille à l'équilibre.

IV.3.2 La densité d'états électronique :

La densité d'états d'un solide peut être définie comme un nombre d'états par unité d'énergie, comme la distribution des états électronique du système en fonction périodique. Dans un système périodique les niveaux d'énergie d'un électron sont décrits en termes de fonction continues $E_{n,k}$ (ou $E_n(k)$) qui ont la périodicité du réseau réciproque.

Ces fonctions $E_n(k)$ définissent la structure de bandes du solide étudié. L'entier n est un indice discret, appelé indice de bande, et k est une variable continue de l'espace des k (espace réciproque), limitée à la première zone de Brillouin. La densité d'états totale

d'un solide est directement liée à la structure de bande du matériau étudié. Elle est définie par :

$$n(\mathbf{k}) = \sum_n \int_{ZB} \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(K)) \quad (\text{IV-17})$$

où BZ désigne le volume de la première zone de Brillouin.

Pour obtenir des densités d'états partielles, on projette la densité d'états totale (équation IV-17) sur une certaine orbitale d'un atome donné.

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsables de la liaison. Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (nous avons utilisé 5000 points spéciaux dans la zone de Brillouin).

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du composé Co_2TaGa sont calculées en utilisant GGA et mBJ-GGA et présentées dans les Figures IV.5 (a) et (b) en tenant compte de la polarisation en spin.. Nous avons tracé la PDOS (avec des lignes noires), Co-3d (avec des lignes bleues), Ta-5d (avec des lignes rouges) et Ga-3p (avec des lignes vertes) pour le spin-up et le spin-down de l'alliage Co_2TaGa . La partie supérieure montre les densités de spin majoritaires et celle de bas affiche les densités de spin minoritaires. L'énergie de Fermi E_f a été réglée sur 0eV.

Pour le composé Co_2TaGa dans GGA et mBJ-GGA, la densité totale (TDOS) de spin majoritaire est fortement métallique, tandis que TDOS de spin minoritaire montre l'existence d'un gap à E_f et cela confirme le comportement demi-métallique. Les Figures IV.5 (a) et (b) montrent la densité totale des états (TDOS) et la densité

partielle des états (PDOS) de Co-3d (deg, t_{2g}), Ta-5d (deg, t_{2g}) et Ga-3p pour les spin-up et spin-down en fonction de l'énergie. Nous avons observé à partir de la figure IV.5 (a) que les électrons Co-3d contribuent principalement dans la région de valence entre -6 eV et -1 eV avec des pics nets à ~ -3 eV et ~ -2 eV qui sont dus principalement aux états Co-3d et sont détectés à $\sim -1,8$ eV et à $-2,4$ eV. Alors que, dans le cas des spins down, les pics sont principalement dus aux états Co-3d et sont détectés à $\sim -1,8$ eV et à $-2,4$ eV. Dans la région de conduction, entre 0,5 eV et 6 eV où se produit l'hybridation entre Co (par exemple et t_{2g}), Ta (par exemple et t_{2g}) et les états Ga-3p existent dans les états de spin majoritaire et minoritaire, un pic aigu est observé à 0,5 eV dans le canal de spin minoritaire, en revanche deux autres pics sont détectés dans chaque région à 2 eV. Autour d' E_F entre -1 eV et 0,5 eV où, par exemple, et l'orbitale t_{2g} des atomes de Co et Ta créent des bandes totalement inoccupées, il y a une séparation d'échange entre le spin up et le spin down de Co et Ta, respectivement. Enfin, avec mBJ-GGA, nous pouvons voir sur la figure IV.5 (b) une similitude de TDOS et PDOS avec approximation GGA, nous pouvons observer que la séparation des échanges entre le spin-up et le spin-down de Co et Ta dans le canal de spin minoritaire crée des états inoccupés autour du niveau de Fermi entre les états d'énergie $\sim -0,9$ eV et 1,0 eV. La largeur de la bande interdite avec mBJ-GGA est plus importante que celle trouvée avec l'approximation GGA.

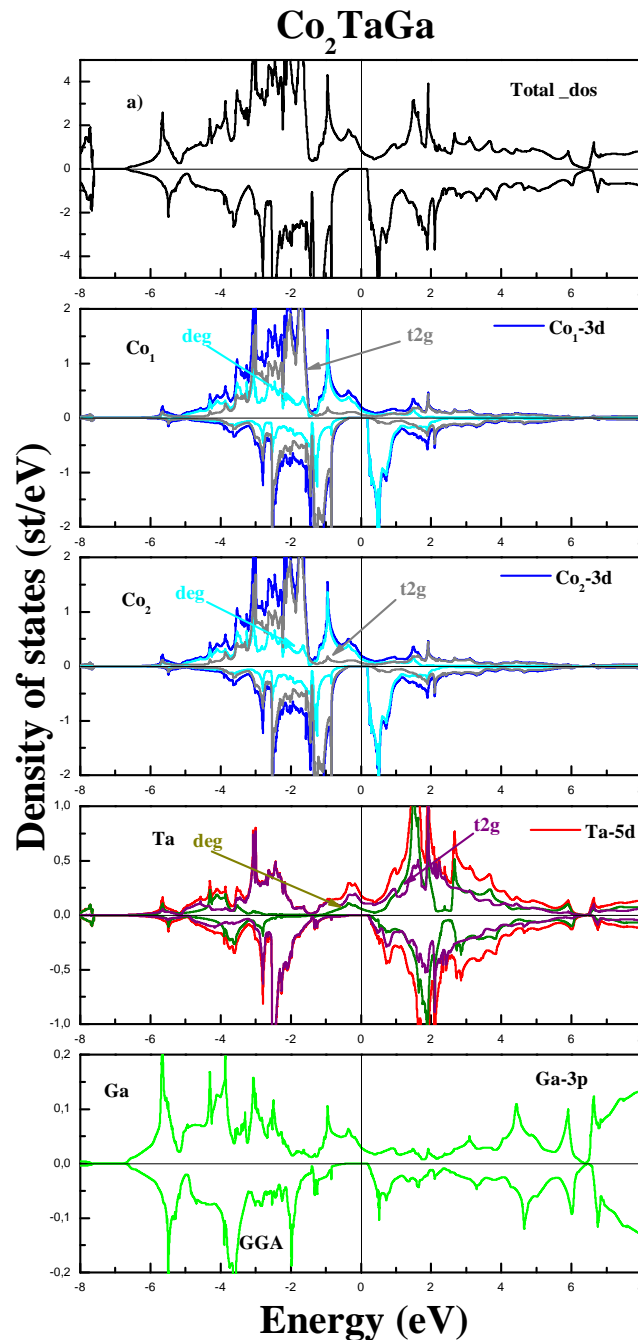


Figure.IV.5 (a) La densité totale des états (TDOS) (lignes noires) et la densité partielle des états (PDOS) projetés sur Co-3d (lignes bleues), Ta-5d (lignes rouges) et Ga-3p (lignes vertes), pour l'alliage full-Heusler Co₂TaGa (a) avec GGA, dans la structure de type CuHg₂Ti à l'état FM. Les parties supérieures et inférieures représentent respectivement les orientations spin-up et spin-down..

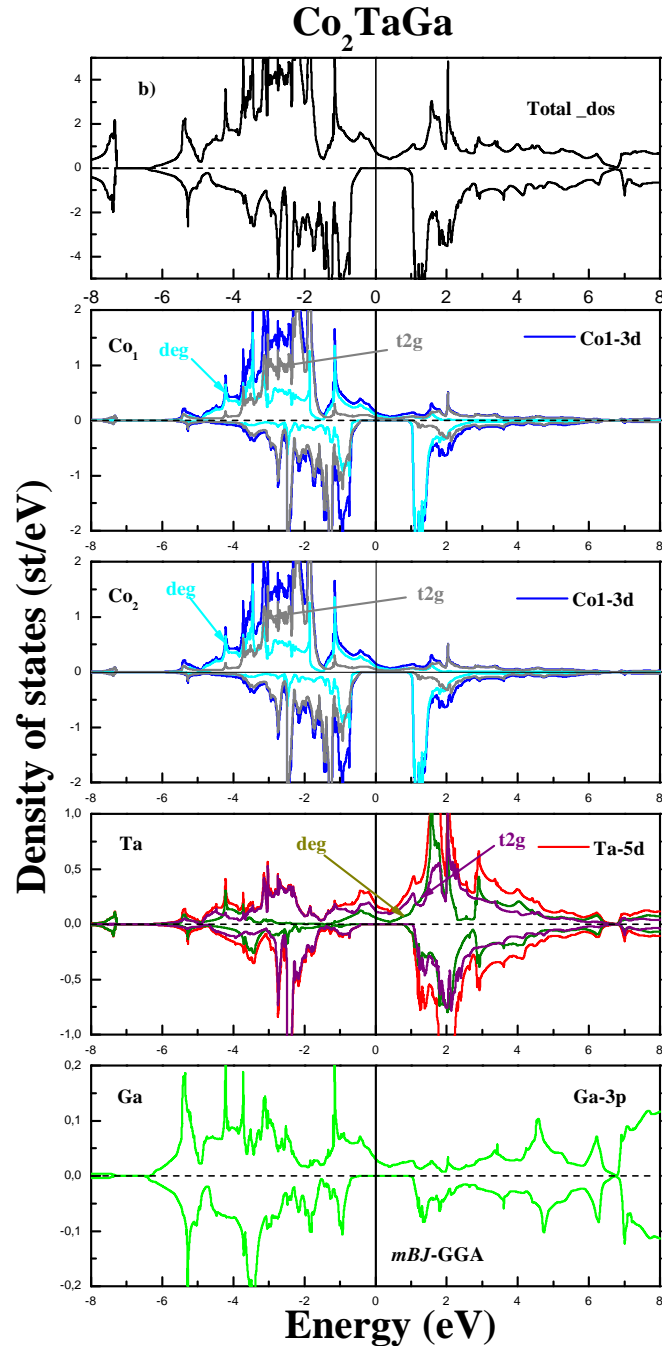


Figure.IV.5 (b) La densité totale des états (TDOS) (lignes noires) et la densité partielle des états (PDOS) projetés sur Co-3d (lignes bleues), Ta-5d (lignes rouges) et Ga-3p (lignes vertes), pour l'alliage full-Heusler Co₂TaGa, (b) avec mBJ-GGA dans la structure de type CuHg₂Ti à l'état FM. Les parties supérieures et inférieures représentent respectivement les orientations spin-up et spin-down.

IV.4 Propriétés magnétiques :

Les composés Full-Heusler à base de Co suivent rigoureusement la règle de Slater-Pauling [33]. Par conséquent, le moment magnétique total par cellule unitaire des alliages Full-Heusler dans la structure de type CuHg_2Ti doit suivre la règle :

$$M_t = N_V - 18 \quad (27). \quad (\text{IV-18})$$

La règle de Slater-Pauling est une loi simple servant à prédire une règle du moment magnétique de spin total. Le moment magnétique de spin total calculé M_t est de $2 \mu_B$ pour Co_2TaGa . Avec les approches GGA polarisées en spin et mBJ-GGA, les propriétés magnétiques du Co_2TaGa sont déterminées. Les moments magnétiques de spin totaux et partiels calculés dans la région interstitielle et sphérique du composé de Heusler complet Co_2TaGa à la température 0K sont répertoriés dans le tableau IV.6. Nos calculs montrent que le moment magnétique de Co_2TaGa est principalement concentré sur l'atome de Co. Le tableau IV.6 donne les valeurs du moment magnétique de spin total avec l'approximation GGA qui présente des valeurs approximativement entières d'environ $2,00 \mu_B$ pour Co_2TaGa , qui est également une caractéristique typique d'un aimant demi-métallique (HMF) qui suit bien la règle de Slater-Pauling. La partie importante du moment magnétique total résulte de deux atomes de Co, qui ont une valeur de moment magnétique de $1,021 \mu_B$ pour chaque atome de Co pour Ta- $0,032 \mu_B$ et pour Ga $0,011 \mu_B$ dans l'alliage Co_2TaGa . Dans la région interstitielle, le moment magnétique est de $-0,0335 \mu_B$. Le moment magnétique atomique de Co est

anti-parallèle à l'atome Ta, indiquant que l'alliage Co_2TaGa est ferromagnétique, demi-métallique (HMF).

Avec l'approximation mBJ-GGA à $T = 0\text{K}$, les valeurs de moment magnétique total sont de $2,00 \mu_B$ pour Co_2TaGa , la même valeur trouvée avec l'approximation GGA. Concernant les moments magnétiques partiels pour l'alliage Co_2TaGa , le moment magnétique de deux atomes de Co reste le plus important, il est noté $1.168\mu_B$ en Co_2TaGa . La valeur du moment magnétique de l'atome Ta est égale à $-0,124 \mu_B$. La valeur obtenue du moment ferromagnétique de Co par mBJ-GGA est considérablement plus élevée que celles obtenues en utilisant GGA. Pour l'atome Ga, nous avons noté $0,0004\mu_B$ dans Co_2TaGa . Dans la région interstitielle, nous avons $-0,212\mu_B$. Nous pouvons conclure que pour l'alliage Co_2TaGa , l'application de GGA et mBJ-GGA, le moment magnétique total est conservé égal à la valeur entière. La polarisation de spin (P) au niveau de Fermi (E_F) est liée au DOS dépendant du spin via [17] :

$$P = \frac{\rho^\uparrow(E_F) - \rho^\downarrow(E_F)}{\rho^\uparrow(E_F) + \rho^\downarrow(E_F)} \quad (\text{IV-19})$$

où $\rho^\uparrow(E_F)$ et $\rho^\downarrow(E_F)$ sont des valeurs des DOS majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi (E_F). Nos valeurs calculées sont énumérées dans le tableau IV.6. On peut voir que l'alliage Co_2TaGa montre une polarisation de spin de 100% à E_F , ce qui démontre la nature demi-métallique, avec deux approximations: GGA et mBJ-GGA. Pour l'alliage Co_2TaGa , la plupart des moments magnétiques totaux proviennent de Co et le moment magnétique sur les atomes Ta et Ga est petit.

Table IV.6 Moments magnétiques moléculaires et atomiques M (μ_B) calculés pour l'alliage Co_2TaGa .

Alliage	Étude	$M_{\text{tot}}(\mu_B)$	$M_{\text{Co1}}(\mu_B)$	$M_{\text{Co2}}(\mu_B)$	$M_{\text{Ta}}(\mu_B)$	$M_{\text{Ga}}(\mu_B)$	$M_{\text{int}}(\mu_B)$	nature
Co_2TaGa	GGA	1.99	1.021	1.021	-0.032	0.011	-0.0335	HM
	<i>mBJ</i> -	2.00	1.168	1.168	-0.124	0.0004	-0.212	HM
	GGA							

IV.5 Les propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et phonons, la détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS).

Le calcul des propriétés thermodynamiques des matériaux est très important dans le domaine de la physique des solides et les applications industriels. En outre, d'enquêter sur ces propriétés est d'un grand intérêt d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsque soumis à l'effet de la haute pression et haute température d'environnement.

Pour étudier les propriétés thermodynamiques de Ru_2WB , nous appliquons la modèle quasi-harmonique de Debye de la mise en oeuvre dans le programme Gibbs [18]. Le modèle quasi-harmonique de Debye nous permet d'obtenir toutes les quantités thermodynamiques de points volume-énergie calculées, dans lequel la fonction Gibbs non équilibre $G^*(V;P;T)$ est exprimée comme suit :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (IV-20)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la condition de pression hydrostatique constante, $\theta_D(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est l'énergie libre de Helmholtz vibratoire. Conformément à le quasi-harmonique modèle Debye de la densité des états de phonons, on peut écrire A_{vib} [19]:

$$A_{vib}(\theta, T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (IV.-21)$$

Où n est le nombre d'atomes par unité formulaire, K_B constant de Boltzmann,

$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ représente l'intégrale Debye. Pour un solide isotrope, θ_D exprimé comme [19,20]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \right] \quad (III-22)$$

Où M est la masse moléculaire par motif élémentaire; B_s est le module de compressibilité adiabatique pour mesurer la compressibilité du cristal, qui est approchée par la compressibilité statique [18]:

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (IV-23)$$

$f(\sigma)$ et B_s sont donnés dans [23,24], Poisson ν pris comme 0,25 [23]. Par conséquent, la fonction Gibbs non équilibre $G^*(V;P;T)$ en tant que fonction de $(V;P;T)$ peut-être minimisée par rapport au volume V

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} \quad (IV-24)$$

En résolvant l'équation. (IV.21), nous obtenons l'équation thermique (EOS) V (P, T).

La capacité thermique à volume constant de CV et les coefficients de dilatation thermique sont données par [24]:

$$CV = 3nk \left[4D \frac{\theta}{T} - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (IV-25)$$

$$S = nK \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(e^{-\theta/T}) \right] \quad (IV-26)$$

Le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité (B_0), et la capacité calorifique à volume constant (CV).

Le modèle quasi-harmonique de Debye a été employé pour calculer les propriétés thermodynamiques de Co_2TaGa dans structures de type CuHg_2Ti à l'état ferromagnétique. Pour cela, nous avons déterminé, premièrement, les propriétés structurales à $T=0$ K et $P= 0$ GPa et ensuite nous avons déduit les propriétés thermodynamiques en fonction de la température et de la pression à l'aide des relations standards de la thermodynamique.

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 1000 K et l'effet de pression est étudié dans la gamme de 0 à 25 GPa, où les points de pression sont pris avec un pas de 5 GPa. Il est à noter qu'aucune étude sur les propriétés thermiques n'a été réalisée sur ce matériau.

Le rapport volumique, le module de compressibilité, les capacités calorifiques (C_V), la dilatation thermique (α) et la température de Debye (θ_D) à différentes températures et

pressions sont indiqués sur les figure IV.6 a IV.10. Sur la figure IV.6 , on peut voir que le rapport volumique V/V_0 pour la température $T < 100$ K, aucun taux de croissance n'est détecté. Pour la température $T > 100$ K, le rapport volumique V/V_0 augmente linéairement avec l'augmentation de la température à une pression donnée et diminue lorsque la pression augmente à une température donnée. Le volume de la maille primitive d'équilibre calculé V à pression nulle et à température ambiante est de $53,469 \text{ \AA}^3$. La figure IV.7 présente la variation du module de compressibilité en fonction de température dans la gamme de 0 à 1000 K prise à des différentes pressions (0 GPa, 5 GPa, 10 GPa, 15 GPa, 20 GPa et 25 GPa). On voit clairement que le module de compressibilité est approximativement constant entre 0 et 100 K et diminue linéairement avec l'augmentation de la température pour $T > 100$ K et augmente avec l'augmentation de la pression à une température donnée. Ces résultats du module de compressibilité signifient l'augmentation de la température au sein d'un matériel provoque une réduction de sa dureté. Le B à pression nulle et à température ambiante est de 190,07 GPa. La capacité thermique C_V d'une substance est une mesure dans laquelle se stocke la chaleur. A chaque fois que nous fournissons de la chaleur à un matériau, il va nécessairement entraîner une augmentation de la température, d'où sa capacité calorifique nous donne un aperçu pour prédire les propriétés vibrationnelles qui sont nécessaires pour de nombreuses applications.. En effet la variation avec la température de C_V de Co_2TaGa est représentée sur la figure IV.8. Il y a une croissance rapide de C_V à des températures plus basses, inférieures à 200 K, puis une augmentation plus lente pour des températures plus élevées. La variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température converge vers une valeur constante dans

la plage de température élevée. Comme on le voit, lorsque $T < 200$ K, C_V est proportionnel à T^3 [34], cependant à des températures élevées, il tend régulièrement vers la limite de Dulong et Petit [29] qui est commun à tous les solides, cette valeur aux conditions ambiantes est de 91,796 J / mol K pour Co_2TaGa . Le coefficient de dilatation thermique a été calculé en fonction de la température et de la pression. Le résultat du coefficient de dilatation thermique du composé Co_2TaGa est présenté sur la figure IV.9. Il montre que le coefficient de dilatation thermique augmente à mesure que la température augmente. A pression nulle, l'augmentation est la plus importante. Pour une température donnée, α diminue à mesure que la pression augmente. À une pression donnée, α augmente profondément avec une température croissante jusqu'à 200 K. Lorsque $T > 200$ K, α se rapproche progressivement d'une augmentation linéaire avec des valeurs de température accrues, ce qui signifie que α a une légère dépendance avec la température à haute température. À 300 K et à pression nulle, la dilatation thermique du Co_2TaGa est de $3,30 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. La figure IV.10 illustre la dépendance de la température de Debye (Θ_D) de la température et de la pression, respectivement. On peut voir que Θ_D est approximativement constant de 0 à 100 K et diminue linéairement avec la température $T > 100$ K. Il est également montré que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente avec la pression appliquée. Notre Θ_D calculé pour Co_2TaGa à pression nulle et 300 K est de 388,25 K.

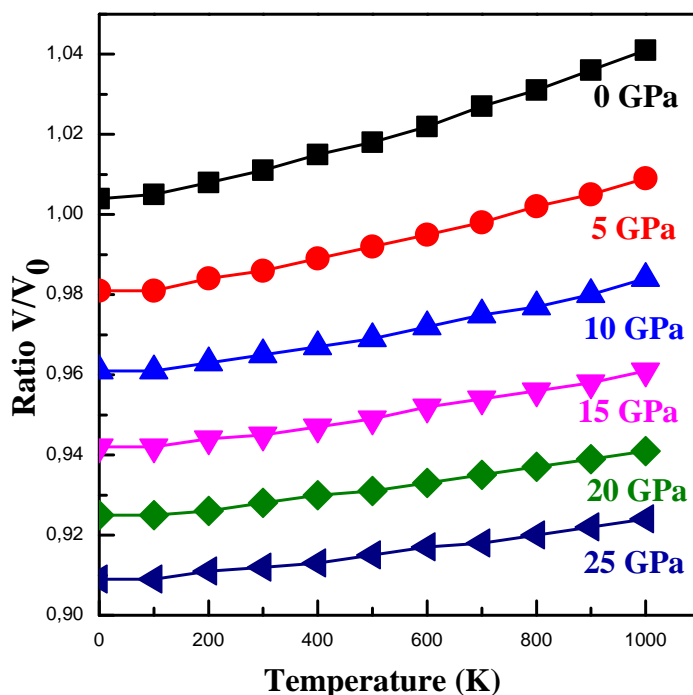


Figure.IV.6 rapport V / V_0 en fonction de la température et de la pression pour le composé Co_2TaGa .

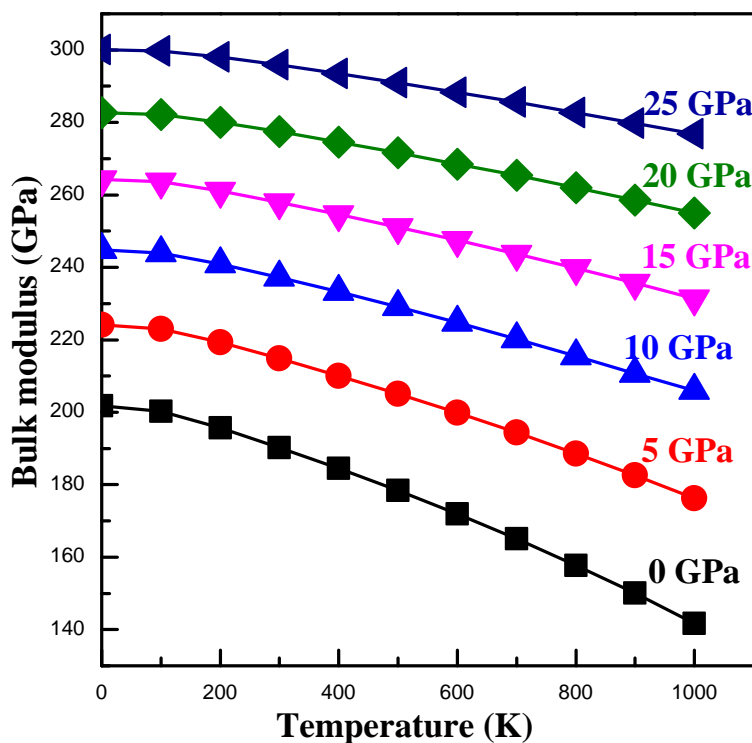


Figure.IV.7 Le module de compressibilité en fonction de la température et de la pression pour le composé Co_2TaGa

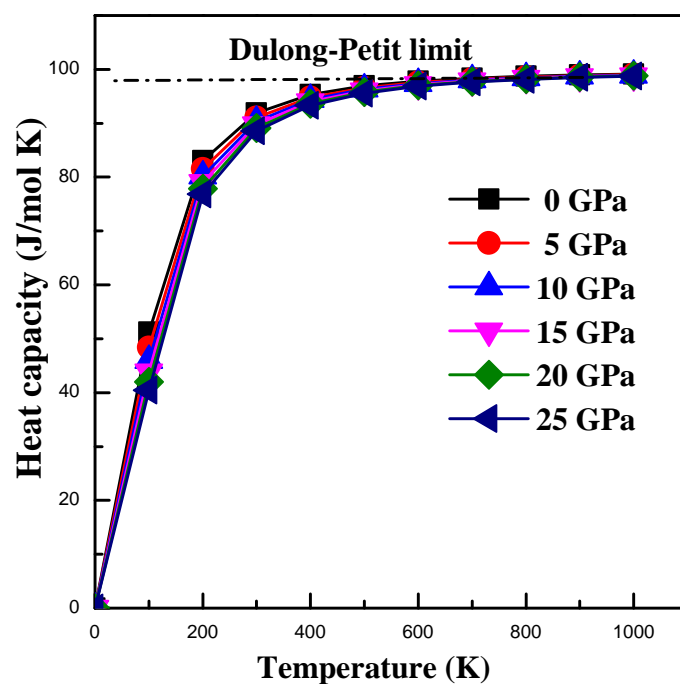


Figure.IV.8 La capacité calorifique en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé

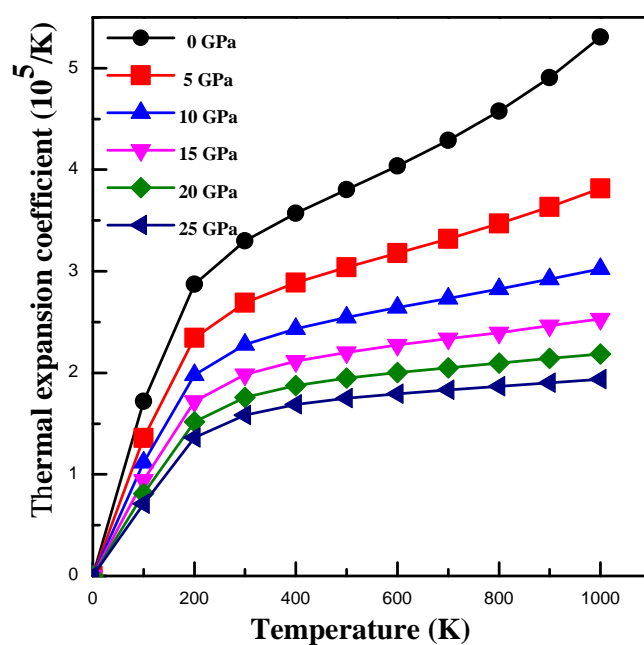


Figure.IV.9 L'expansion thermique en fonction de la température et de la pression pour le composé Co_2TaGa .

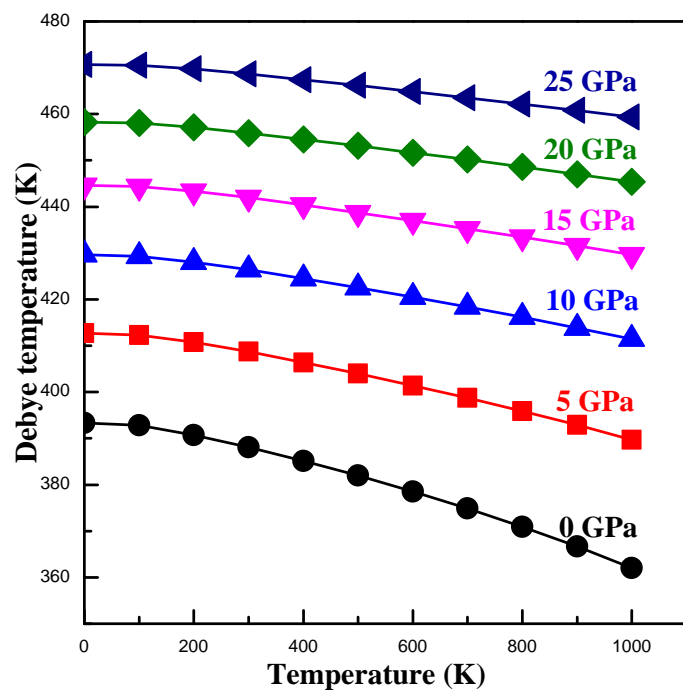


Fig.IV.10 La température de Debye en fonction de la température et de la pression

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16533-16539, 1996.
- [4] SaadiBerri [Journal of Science: Advanced Materials and Devices](#). 1 286 (2016)
- [5] T. Kanomata et al *Phys. Rev. B* 82 144415 (2010)
- [6] A W Carbonari et al *J Magn. Magn. Mater.* 163 313 (1996)
- [7] M J Mehl, B K Klein and D A Papaconstantopoulos *Intermetallic Compounds Principle and Practice*. In: Westbrook, J.H., Fleischer, R.L. (eds.) *Principles*. I. Wiley (1995)
- [8] E Schreiber, O L Anderson and N Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*. McGraw-Hill, New York (1973)
- [9] S F Pugh *Philos. Mag.* 45 823 (1954)
- [10] H Fu, D Li, F Peng, T Gao and X Chang *Comput. Mater Sci.* 44 774 (2008)
- [11] D G Pettifor *Mater Sci. Technol.* 8 345 (1992)
- [12] MiChangwen *European Journal of Mechanics – A /Solids* 65 59 (2017)
- [13] D J Green *An introduction to the mechanical properties of ceramics*, Cambridge University Press, 1998.
- [14] P Wachter, M Filzmoser and J Rebiand *Physica B*. 293 199 (2001)
- [15] W Voigt *Semiconductors and Semimetals. Lehrbuch der Kristall-physik*. Leipzig, Taubner (1929)

- [16] E Schreiber, O L Anderson and N Soga Elastic Constants and Their Measurements. McGraw-Hill, New York (1973)
- [17] S M Azar, B A Hamad and J M Khalifeh, *J. Magn. Magn.Mater.* 324 1776 (2012)
- [18]. M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [19]. M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.*368 (1996) 245.
- [20]. M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [21] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [22] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107. A.T. Petit,
- [23] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [24] P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.
- [25] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, September 15, 1944 1944.
- [26] M Born *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **36** 160 (1940)
- [27] M Born, K Huang *Oxford university press* (1956)
- [28] W. Sekkal and A. Zaoui, "Predictive study of thermodynamic properties of GeC," *New journal of physics*, vol. 4, p. 9, 2002.
- [29] M A Blanco and E Francis *Comput. Phys. Commun.* 158 57 (2004)
- [33] I Galanakis, P H Dederichs and N Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 174429 (2002)
- [34] A T Petit and P L Dulong *Ann. Chim. Phys.* 10 395 (1819)

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est l'étude du comportement structurale, élastique, électronique, magnétique et thermodynamique du composé Full-Heusler Co_2TaGa en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA) et (mBJ-GGA). Les calculs obtenus montrent que la phase ferromagnétique de structure de type CuHg_2Ti est plus stable pour le composé Co_2TaGa . Les calculs des premiers principes suggèrent que le Co_2TaGa est ferromagnétique demi-métallique. La densité d'états donne une explication détaillée sur la contribution des atomes pour des différentes orbitales dans la structure électronique. On a fait une estimation de la polarisation en spin et les résultats donnent une polarisation complète (de 100%) pour notre composé, avec un moment magnétique de $2\mu_B$ et un gap demi-métallique de 0,112 eV. Nous avons étudié les propriétés élastiques; cela montre que le composé Co_2TaGa est mécaniquement stable, ductile et anisotrope. Les propriétés thermodynamiques ont été à leurs tour étudiées, en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye pour présenter l'évolution du volume, du module de compressibilité et aussi des capacités de chaleur (les capacités calorifiques à volume constant à pression constante) en fonction de la température prise dans la gamme entre 0 et 1000 K et à différentes pressions, On voit que la capacité calorifique C_V prévu est proche de la limite de Dulong-Petit, qui est commune à tous les solides à haute température. Comme nous le savons, aucun résultat expérimental ou théorique n'est disponible pour estimer la qualité de nos résultats.

Nous espérons que nos résultats constitueront une référence précieuse pour des recherches futures.