

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE

Présentée par

MENTEFA AMAL

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Intitulé de la formation : Physique appliquée

Intitulée

*Étude de l'interaction magnétique dans les composés Heusler à base
des métaux de transition par la méthode FP LMC70.*

Soutenue le /02/2021

Devant le jury composé de :

Présidente : TAYEBI Nadja

MCA

UDL SBA

Examineurs : BOUADI Abed

MCA

CU Relizane

AMARA Kada

Pr

Univ. SAIDA

BOUABDALLAH Badra

Pr

UDL SBA

Directeur de thèse : BOUFADI Fatima Zohra

MCA

UDL SBA

Co-Directeur de thèse : AMERI Mohammed

Pr

UDL SBA

Année universitaire 2020 - 2021

Tables des matières

Tables des matières	i
Liste de tableaux	iii
Liste des figures	iv
Nomenclatures	vi
Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	5
Chapitre I : Magnétisme et matériaux Heusler	6
I.1 Magnétisme et matériaux magnétiques	7
I.1.1 Origine du magnétisme	8
I.1.2 L'électronique de spin.....	11
I.1.3 Phénomènes de spintronique.....	12
I.1.4 Matériaux semi-métalliques.....	13
I.1.5 Classification des demi-métaux selon Coey.....	14
I.2 Les alliages d'Heusler.....	16
I.2.1 La théorie d' alliages d' Heusler.....	16
I.2.2 Types d' Heusler	17
I.2.2.1 Les alliages de Full-Heusler	17
I.2.2.2 Les alliages Semi-Heusler	18
I.2.2.3 les alliages Heusler inverses	18
I.2.2.4 Les alliages Heusler quaternaires	19
I.2.3 Caractéristiques et applications des Heusler	20
I.2.4 La règle Slater-Pauling	21
I.3 Les matériaux à base de métaux de transition	22
I.3.1 Généralités sur les métaux de transition	23
I.3.2 Définition des alliages à base chimiques des métaux de transitions	23
I.3.3 Magnétisme dans les métaux de transition.....	25
I.3.5 Propriétés chimique	27
I.3.6 Importance industriel et économique	28
Références bibliographiques	30
Chapitre II : Méthodes de calculs	33
II.1 Introduction	34
II.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	34
II.2.1 Equation de Schrödinger	35
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	35
II.2.2 Approximations de Hartree	36
II.2.3 Approximations de Hartree-Fock	36
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité	37
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	37
II.3.2 Les équations de Kohn et Sham	38
II.3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	39
II.3.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	39
II.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	40
II.3.3.3 Résolution des équations de Kohn-Sham	41
II.4 La méthode de calcul FP-LMTO	42
II.4.1 Introduction.....	42
II.4.2 L'approximation Muffin-Tin (MT).....	43
II.4.3 Instruction de base.....	43

II.4.3.1 Fonction de base	44
II.4.4 Sphères muffin-tin	44
II.4.5 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions».....	45
II.4.5.1 Propriétés de base	46
II.4.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées	47
II.4.5.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel	48
II.4.6 Augmentation dans la méthode	49
II.4.7 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-NID)	50
II.4.8 La contribution d'échange et de corrélation	50
II.4.9 Les fonctions d'ondes	51
II.4.10 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	51
II.4.11 Augmentation LAPW et LMTO	52
II.4.12 La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave)	55
II.4.12.1 La méthode APW	55
II.4.12.2 La méthode LAPW.....	55
II.4.13 Le code de calcul Mstudio Mindlab	56
Références bibliographiques	58
Chapitre III : Résultats et discussion	63
III. 1 Introduction	64
III.2 Méthode de calculs	64
III. 3 Propriétés Structurales	65
III.3 Propriétés Electroniques	69
III.4.1 Les Bandes d'énergies électroniques.....	69
III.4.2 Structures de bandes d'énergie.....	70
III.4.3 Densité d'état	73
III.5 Les propriétés Elastiques	76
III.6 Les propriétés Magnétiques	78
III.7 Les propriétés Thermodynamiques	81
Références bibliographiques	93
IV Conclusion générale	96

Liste des tableaux

Tableau I.1: Occupations de sites non équivalentes dans la structure de type C1b. Les atomes sur les positions 4a et 4c de Wyckoff forment un sous-réseau de type ZnS, les atomes sur 4b occupant les trous octaédrique.....	19
Tableau I.2 : Les séries des métaux de transition.....	23
Tableau I.3 : les numéros atomiques et les configurations électroniques les éléments 3d.....	24
Tableau I.4 : les numéros atomiques et les configurations électroniques les éléments 4d.....	24
Tableau I.5 : les numéros atomiques et les configurations électroniques les éléments 5d.....	25
Tableau III.1 : généralité les éléments étudiés.....	64
Tableau III.2 : RMT des différents sites atomiques donnés en u.a , , le nombre d'ondes planes (NPLW) et les énergies de coupure en Ry.....	65
Tableau III.3: Les constantes de réseau d'équilibre calculées a_0 (Å,) et les énergies d'équilibre totales E (Ry), équilibre des volumes (Å^3), les modules de compressibilité B (GPa) et leurs premières dérivées B' du alliages Heusler complets Rh_2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf) aux états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) de Structures de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi	69
Tableau III.4 Les constantes élastiques C_{ij} (GPa), le facteur d'anisotropie A (GPa) module de masse B (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport de Pugh B / G pour le plein -Alliages Heusler de forme Rh_2MnTM (TM = Ti, Zr, Hf) dans l'état fondamental ferromagnétique (FM) de structure Cu_2MnAl avec des constantes de réseau d'équilibre.....	78
Tableau III.5 : Moment magnétique partiel total calculé pour les alliages Heusler de forme Rh_2MnZ ($Z = \text{Zr, Hf}$) à l'état ferromagnétique (FM) de structure Cu_2MnAl avec des constantes de réseau d'équilibre.....	81

Liste des figures

Figure I.2 : Différents ordres magnétiques de la matière suivant l'orientation des moments magnétiques : a) Ferromagnétisme, b) Antiferromagnétisme, c) ferrimagnétisme.....	11
Figure I.3 : Structure de base d'une vanne de spin. Les flèches indiquent les directions de l'aimantation de la couche piégée (aimantation fixe) et de la couche libre (aimantation pouvant tourner suivant le champ appliqué).....	13
Figure I.4 : densité d'états « fonction de l'énergie ».....	14
Figure I.6 : classification périodique des éléments résumant les combinaisons chimiques aboutissant à un alliage d' Heusler.....	16
Figure I.7 : Différents types de structures de Heusler. Structures FullHeusler (a), Demi-Heusler (b), Inverse-Heusler (c) et Quaternaire-Heusler (d).....	18
Figure I.8 : Structure inverse et régulière pour les composés Heusler à base de Mn ₂ . La structure inverse et la structure régulière peuvent être formées pour les composés Heusler à base de Mn ₂ en fonction du numéro atomique de l'élément en position Y.....	20
Figure I.9 : Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR).....	21
Figure II.1 : diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	41
Figure II.2 : potentiel Muffin-Tin.....	42
Figure II.3 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.....	46
Figure II.4 : Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW). Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse.....	53
Figure .II. 5 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.....	57
Figure III.1 . Structure cristalline optimisée des alliages full-Heusler de la forme Rh ₂ MnZ (Z = Zr, Hf) dans la structure (a) Cu ₂ MnAl et la structure (b) Hg ₂ CuTi.....	66
Figure III.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de cellule unitaire pour les alliages Rh ₂ MnTM (TM =Ti, Zr, Hf) dans les états ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) de Cu ₂ MnAl et Hg ₂ CuTi -types structures.....	68
Figure III.3 : Représentation schématique des bandes d'énergie d'un solide.....	70

Figure III.4 : Première zone de Brillouin de la maille primitive de CFC.....	70
Figure III.5. Les structures de bandes polarisées en spin des alliages Heusler de forme Rh2MnTM (TM = Ti, Zr, Hf) dans l'état ferromagnétique (FM) de structure Cu2MnAl avec les constantes de réseau d'équilibre.....	72
Figure III.6: la densité totale (TDOS) et partielle d'état (PDOS) pour le full-Heusler alliages de forme Rh2MnTM(TM = Ti, Zr, Hf) à l'état ferromagnétique (FM) de structure Cu2MnAl.....	75
Figure III.7. Moments magnétiques totaux et partiels μ_B en fonction de la constante de réseau pour le plein-Heusler alliages de forme Rh2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf) à l'état ferromagnétique (FM) de structure Cu2MnAl.....	80
Figure III.8 : Variation de volume en fonction de température et pression des alliages full-Heusler Rh2MnTM (TM=Ti, Zr, Hf).....	83
Figure III.9 :Variation du Bulk Modulus en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages full-Heusler de forme Rh2MnTM(TM =Ti, Zr, Hf)	85
Figure III.10 Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages full-Heusler de forme Rh2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf)	86
Figure III.11 Capacité calorifique à pression constante C_p avec la température à différentes pressions pour les alliages full-Heusler de forme Rh2MnTM(TM =Ti, Zr, Hf)	88
Figure III.12. Coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages full-Heusler de forme Rh2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf)	89
Figure III.13 . La variation de la température Debye en fonction de la température à différentes pressions pour alliages full-Heusler de la forme Rh2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf)	91

Nomenclature

Pour une meilleure compréhension du manuscrit, les notations utilisées dans ce mémoire sont listées ci-dessous :

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

ρ	La densité
v_m	La vitesse de son moyenne

Quelques constantes

h	Constante de Planck : $6,626\ 18(4).10^{-34}$ J.s $\hbar = h/2\pi$
m_e	Masse d'électron : $9,109\ 53(5).10^{-31}$ kg
e	Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5).10^{-19}$ Coulomb
a_0	Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5).10^{-10}$ m
c	Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s ⁻¹
K_b	Constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J.K ⁻¹)

Indices et exposants

<i>fond</i>	Relatif à l'état fondamental.
<i>MT</i>	Muffin-Tin.
<i>F</i>	Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.
<i>H.K</i>	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
<i>K.S</i>	Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
FM	Ferromagnétique
AFM	Antiferromagnétique
NM	Non-magnétique
<i>DFT</i>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<i>LDA</i>	Approximation de la densité local.
<i>GGA</i>	Approximation du gradient généralisé.

Introduction général

La civilisation humaine a toujours été étroitement liée à l'utilisation des matériaux, rien n'en témoigne plus que le fait que l'histoire de l'homme soit classifiée selon le développement de ses connaissances. Nous sommes passés par l'âge de pierre, l'âge de bronze, l'âge de fer et nous pouvons nous permettre d'appeler notre ère l'âge des semi-conducteurs.

En effet, même si nous l'oublions la plupart du temps, la technologie qui nous entoure, à laquelle nous nous sommes si familiarisés et qui détermine les grandes lignes de notre mode de vie, n'a connu une poussée aussi éminente que depuis que l'homme a appris à se servir des propriétés innombrables de ces matériaux. Ainsi, ces derniers ont occupé les premières pages des revues scientifiques, jetant de l'ombre sur le pétrole et le charbon qu'ils les ont occupés durant plusieurs siècles.

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

L'outil informatique de base qui sert de guide au génie de matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique, il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum. Aussi nombreuses qu'elles soient, les méthodes de modélisation et de simulation commencent toutes du même principe, à savoir que la connaissance des propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La première différence que l'on a constaté entre les matériaux est dans la nature de leurs liaisons atomiques (covalentes, ioniques, métalliques, ...), les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser celle-là à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches qui peuvent être regroupées en deux grandes familles; classiques et quantiques. Les premières méthodes «quantiques» développées, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, ont transformé la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement pour une molécule ou un agrégat. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide et surtout, elles omettent la corrélation électronique qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » [1] qui a remplacé l'équation de Schrödinger par une autre, équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Ce qui a permis aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes des premiers principes (*Ab initio*), de se développer et d'arriver à un stade très élaboré qui a rendu possible le calcul de l'énergie totale, la structure de bande et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante.

L'ambition de cette thèse est d'effectuer des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour répondre aux diverses questions se posant autour des alliages d' Heusler [2] cette famille des alliages d'Heusler regroupe plusieurs composés considérés comme étant des candidats de choix pour être intégrés en tant qu'électrode magnétique dans des dispositifs d'électronique de spin performants, ce travail est réalisé à l'aide des programmes FP-LMTO [3] basée sur de la GGA [4] (Generalized Gradient Approximation)

Premièrement nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales des composés Heusler : Rh_2MnTM ($TM=Ti, Zr, Hf$) et ses stabilités en phases ferromagnétique (FM), anti-ferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) de la structure de type Cu_2MnAl (structure régulière) et de structure de type Hg_2CuTi (structure inverse). L'interprétation des propriétés électroniques notamment la densité d'états (DOS) et la structure de bandes nous conduisons a découvrir la nature des alliages Heusler Rh_2MnTM ($Z =Ti, Zr, Hf$), propriétés élastiques fait intervenir les coefficients d' élasticité des matériaux, nous traitons aussi le comportement magnétique et thermodynamique et ses variations des alliages d' Heusler

Notre manuscrit sera organisé comme suit :

Dans le premier chapitre nous rappelons certaines notions liées au magnétisme ainsi que l'électronique de spin et certaines applications liées aux phénomènes de spintronique et aux composés ferromagnétiques dans la technologie telles que la GMR et la TMR, de même on abordera dans ce chapitre des généralités sur les alliages Heusler et demi Heusler dont notamment les propriétés et les structures cristallines y afférentes.

Le deuxième chapitre abordera les méthodes de calcul, notamment les approximations successives pour la résolution de l'équation de Schrödinger ainsi que les méthodes basées sur la DFT et ses différents approximations nous voyons aussi de manière assez détaillée la méthode « FP-LMTO ».

Dans le troisième chapitre, nous définissons les composés des Heusler Rh_2MnTM ($TM=Ti, Zr, Hf$) en introduisons le code de calcul LmtART et résumons nos résultats. Ensuite, nous présenterons les propriétés structurales, élastiques, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux étudiés.

Nous finirons par une conclusion générale.

Référence :

- [1] Thomas L H, *Proc. Cambridge, Philos. Soc.* **23** (1927)p : 542
- [2] Friedrich Heusler. *Über magnetische Manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **5** (1903) p:219.
- [3] Brust, D. and L. Liu, *Form Factors and Ultraviolet Spectra of Semiconductors at High Pressure*. *Physical Review*, . **154**(3) (1967): p. 647.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997)p 1396.

Chapitre I : *Magnétisme et matériaux d'Heusler*

I.1 Magnétisme et matériaux magnétiques :

Les atomes étant les constituants élémentaires des solides, leurs interactions dans le réseau cristallin déterminent les principales propriétés du matériau : les interactions entre les électrons donnant naissance à la structure de bandes d'énergie et les interactions entre les ions conduisant aux propriétés vibrationnelles du réseau cristallin. Les propriétés d'usage des matériaux ont essentiellement deux origines [1] :

- leur composition chimique (nature des espèces atomiques qui les constituent)
- leur microstructure organisation des atomes constitutifs

Les propriétés physico-chimiques et les propriétés d'usage des matériaux sont multiples, certaines sont principalement conditionnées par la nature des atomes et des liaisons chimiques présentes majoritairement dans le matériau telles que : masse volumique, stabilité mécanique et thermique, température de fusion, souplesse ou rigidité élastique, conductivité électrique et thermique, propriétés magnétiques...etc [2]. ; tandis que d'autres sont sensibles à la structure suivant laquelle les atomes sont disposés et organisés telles que : rigidité plastique, dureté, ductilité, ténacité...etc

Les propriétés magnétiques d'un matériau caractérisant son magnétisme sont primordiales et elles se manifestent d'autant plus fort dans certains matériaux appelés matériaux magnétiques, les responsables de ce phénomène (magnétisme) sont les spins des électrons et, dans un faible mesure, leurs moments magnétiques orbitaux du fait que comme toute charge électrique en mouvement, les électrons en autorotation (spin) et en mouvement orbital autour des noyaux atomiques engendrent autour d'eux un champ magnétique.

Pratiquement, les matériaux que l'on appelle « aimants » peuvent être classés en deux catégories : les aimants « durs » et les aimants « doux ». Les aimants durs conservant leur aimantation en permanence et pouvant attirer à eux les aimants doux, ceux-ci perdant ensuite rapidement leur aimantation ; les aimants doux pouvant donc être facilement magnétisés et démagnétisés. Les aimants durs créent autour d'eux un champ magnétique caractérisés par des lignes de champ que l'on peut visualiser à l'aide de la limaille de fer [3] (**figure. I.1**). Les matériaux magnétiques présentent un intérêt croissant pour de nombreuses applications technologiques et revêtent une importance économique mondiale comparable à celle des semi-conducteurs. Les recherches récentes et activement poursuivies aujourd'hui dans les

laboratoires des pays industrialisés ayant pour finalité de réaliser la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques aux performances optimales

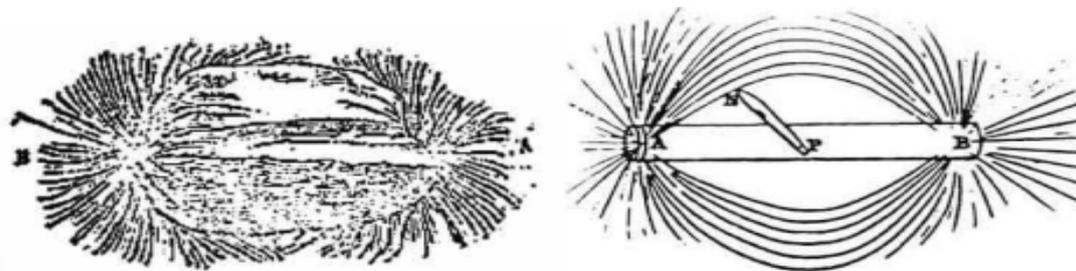


Figure 1.1 : Lignes de champ magnétique autour d'un aimant permanent, matérialisées par de la limaille de fer [3]

I.1.1 Origine du magnétisme :

De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli [4] et les règles de Hund [5] c'est à dire lorsque les électrons qui en plus de l'exclusion d'être dans le même état quantique par paires et pouvant occuper des sous couches de même niveau énergétique , l'état de plus basse énergie est privilégié qui est celui de l'occupation du plus grand nombre de cases quantiques et où le plus grand nombre de spins sont parallèles (électrons non appariés)

Le magnétisme est du aux électrons non appariés des couches localisés d ou f (métaux de transition et terres rares) partiellement remplies. Le moment magnétique atomique provient de :

- la contribution orbitale de moment magnétique due à la rotation des électrons autour du noyau μ_L
- la contribution du moment magnétique de spin μ_s .

L'aimantation \bar{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau, elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume. Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique H qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique χ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \overline{M}}{\delta H} \quad \text{I.1}$$

D'une manière générale, χ est un tenseur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire χ .

• **Les matériaux diamagnétiques** : on parle de diamagnétisme quand un matériau soumis à un champ magnétique externe, tous les électrons s'orientent dans le sens opposé au champ magnétique, alors l'aimant et le matériau se repoussent. Cette répulsion intervient à des degrés plus ou moins forts dans tous les matériaux, bien qu'elle soit généralement écrasée par d'autres types de magnétisme. Aussi, la répulsion entre un matériau diamagnétique et un aimant n'existe pas de façon intrinsèque : elle naît de la présence de l'aimant, et elle disparaît quand l'aimant est retiré ; ces matériaux présentent une susceptibilité magnétique négative et extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-5}). Le diamagnétisme est dû à un ralentissement des électrons sur leurs orbitales : cette orbitale est comme une spire de courant, traversée par le flux magnétique de l'aimant. Ceci induit un courant de Lenz [6] et un champ magnétique opposé à celui qui lui a donné naissance et ralentit les électrons. Cette diminution de vitesse des électrons produit et réduit la susceptibilité magnétique du matériau et il devient moins magnétisable. Si la susceptibilité magnétique est nulle, elle devient négative : donc répulsive. Un diamagnétique parfait offrirait une résistance maximale au passage du champ magnétique et présenterait une perméabilité nulle. Les métaux comme l'argent, l'or, le cuivre, le mercure ou le plomb, le quartz, le graphite, les gaz rares ainsi qu'une grande majorité des composés organiques se rangent dans cette catégorie.

• **Les matériaux paramagnétiques** :

le paramagnétisme désigne en magnétisme le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué (i.e. que l'excitation magnétique). Un matériau paramagnétique possède une susceptibilité magnétique de valeur positive (contrairement aux matériaux diamagnétiques). Cette grandeur sans unité est en général assez faible (dans une gamme allant de 10^{-5} à 10^{-3}). L'aimantation du milieu disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé. Il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis comme pour le ferromagnétisme. Les matériaux paramagnétiques perdent leur aimantation dès qu'ils ne sont plus soumis au champ magnétique. La plupart des métaux, y

compris des alliages d'éléments ferromagnétiques, font partie de cette famille, ainsi que des minéraux comme la pegmatite. Un comportement paramagnétique peut apparaître sous certaines conditions de température et de champ appliqué, notamment :

- un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Néel.
- un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Curie.

- **Les matériaux ferromagnétiques :**

Les matériaux ferromagnétiques possèdent la propriété de devenir magnétiques, c'est-à-dire de s'aimanter, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Les matériaux ferromagnétiques sont constitués d'éléments métalliques tels que le fer (surtout), le nickel et le cobalt qui leur permettent de prendre une forte aimantation. Les matériaux ferromagnétiques se partagent en petits domaines à l'intérieur desquels tous les atomes ont une aimantation parallèle. Ces domaines tendent à s'aligner dans la direction d'un champ magnétique extérieur, ce qui confère au matériau une forte aimantation, de surcroît les moments magnétiques de chaque atome peuvent s'aligner spontanément dans ces domaines, même en l'absence de champ extérieur. Les substances ferromagnétiques sont utilisées pour leurs propriétés magnétiques, car non seulement elles peuvent être aimantées fortement, mais encore elles peuvent le rester, grâce au phénomène d'Hystérésis magnétique [7], on parle alors d'aimantation rémanente.

- **Les matériaux antiferromagnétiques :**

contrairement aux matériaux ferromagnétiques, dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange entre les atomes voisins conduit à un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques. L'aimantation totale du matériau est alors nulle. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. Dans le tableau périodique, le seul élément possédant des propriétés antiferromagnétiques à température ambiante est le chrome. Généralement, les antiferromagnétiques sont des céramiques composées de métaux de transition ainsi que d'oxygène ou de sulfure [8].

•Les matériaux ferrimagnétiques :

un peu situé à l'intermédiaire entre le paramagnétisme (tous les électrons s'orientent dans le même sens) et l'antiferromagnétisme (les électrons s'orientent dans des sens deux à deux opposés), on trouve le ferrimagnétisme : les moments magnétiques des électrons sont bien opposés deux à deux, mais ceux étant dans le sens le champ magnétique extérieur sont plus forts que ceux dans le sens inverse. Le moment magnétique total dans un sens est donc supérieur à celui dans l'autre sens et par conséquent le moment magnétique total de l'échantillon n'est donc pas nul. Le ferrimagnétisme s'observe dans des matériaux comportant deux types d'atomes se comportant comme des aimants de force différente et orientés en sens contraire [9]

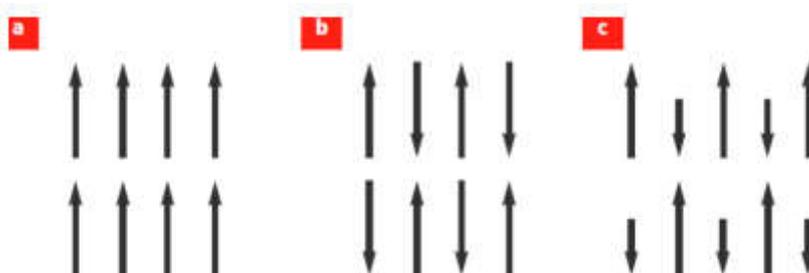


Figure I.2 : Différents ordres magnétiques de la matière suivant l'orientation des moments magnétiques :

a) Ferromagnétisme, b) Antiferromagnétisme, c) ferrimagnétisme [9]

Les améliorations et les innovations apportées ces dernières années aux matériaux magnétiques en vue d'optimiser leur performance nécessite une connaissance avérée des mécanismes physiques du magnétisme à l'échelle atomique ainsi que des procédés d'élaboration continuellement améliorés. Les résultats probants obtenus ont également été stimulés par un besoin croissant d'applications toujours plus performantes donnant naissance à la spintronique ou l'électronique de spin.

I.1.2 L'électronique de spin :

qu'on dénomme aussi spintronique, est une technique qui exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations. La spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi une propriété supplémentaire : le *spin* des électrons. La spintronique a émergé à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR en anglais) en 1988 par Albert Fert et Peter Grünberg [1,2](cela leur vaudra le prix Nobel de physique en 2007) qui consiste en une succession de multicouches minces alternant couches ferromagnétiques et couches non

magnétiques (par exemple Fe/Cr ou Co/Cu). Le concept général de la spintronique étant de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'exploiter l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [3] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [4]. La découverte de la GMR a ouvert un champ de possibilités pour de nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons et qui se sont ensuite révélées très intéressantes et complètement novatrices ; aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions: magnétorésistance tunnel, phénomènes de transfert de spin, spintronique avec semi-conducteurs, spintronique moléculaire, spintronique avec multiferroïques, etc...

I.1.3 Phénomènes de spintronique :

Magnétorésistance géante : (GMR) Phénomène consistant en un basculement de la résistance électrique de multicouches composées d'une alternance de couches minces ferromagnétiques et non magnétiques, selon la configuration des aimantations des couches ferromagnétiques soit : antiparallèles conduisant à une résistance très élevée , ou alors parallèles suite à l'application d' champ magnétique externe conduisant a l'effondrement de cette résistance

•**Magnétorésistance tunnel :** En physique, la magnétorésistance à effet tunnel ou magnétorésistance tunnel (TMR) est une propriété qui apparaît dans une jonction tunnel. Une jonction tunnel est, sous sa forme la plus simple, une mince barrière isolante entre deux électrodes conductrices. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière. La résistance électrique opposée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à l'autre au travers de la couche isolante varie alors en fonction de l'orientation relative de l'aimantation des deux couches. C'est pour un alignement parallèle que le courant aura plus tendance à traverser l'isolant, l'effet Tunnel étant plus probable. Mais lorsque les aimantations sont antiparallèles, c'est la résistance qui est alors maximale. L'application d'un champ magnétique permet de modifier individuellement l'orientation de l'aimantation d'une couche. Ainsi on peut passer d'un maximum de résistance à un minimum.

•**Transfert de spin : Phénomène** qui survient lorsqu'un courant polarisé en spin traverse une nanostructure magnétique dont l'aimantation fait un angle avec la direction de polarisation en spin des électrons. Il apparait alors un couple s'exerçant sur l'aimantation de la

nanostructure. De cette manière, il est possible d'agir sur l'aimantation sans appliquer de champ magnétique.

• **Vanne de spin** : Empilement de deux couches magnétiques quasiment totalement découplées, séparées par une couche non magnétique (**Figure I.3**). L'une des couches magnétiques est «épinglée» par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est "libre", c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques et aboutir par conséquent à l'effet de GMR.

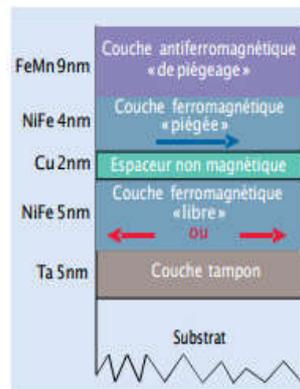


Figure I.3 : Structure de base d'une vanne de spin.
Les flèches indiquent les directions de l'aimantation de la couche piégée (aimantation fixe) et de la couche libre (aimantation pouvant tourner suivant le champ appliqué)

Accumulation de spin : effet qui apparaît lorsqu'un courant est injecté d'une couche magnétique vers une couche non magnétique (ou vice-versa), en géométrie perpendiculaire aux couches. Il se crée au voisinage de l'interface une zone de transition, dans laquelle la polarisation en spin du courant diminue progressivement sur une distance de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de spin.

I.1.4 Matériaux demi-métalliques :

Un matériau magnétique est un matériau qui présente une densité d'états électroniques (N) différente au niveau de Fermi (E_F) autant pour les électrons de spin "up" que les électrons de spin "down" (**Figure I.4**). Pour évaluer cette asymétrie en spin, on introduit un facteur défini comme la polarisation en spin (P) du matériau par la relation :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad I.2$$

La notion de « demi-métal » est apparue au début des années 1980, les matériaux semi-métalliques et qui sont des matériaux présentant un grand intérêt pour la spintronique, se comportent comme des métaux dans l'une des directions de spin des électrons ("up" ou

“down”) tandis que dans l'autre direction de spin, ils possèdent un gap (ils peuvent être considérés donc comme isolants ou semi conducteurs) entraînant une polarisation totale en spins des électrons (100%) au niveau de Fermi.

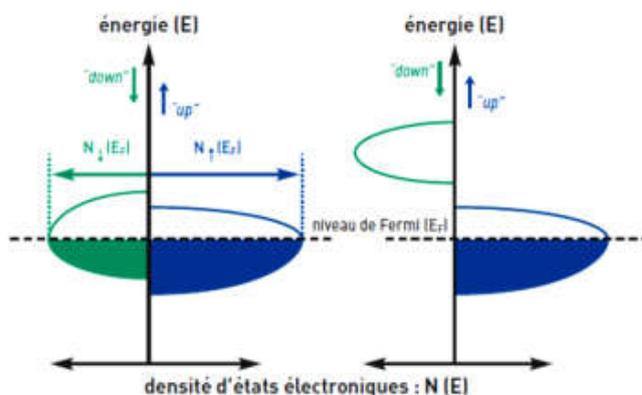


Figure I.4 : densité d'états « fonction de l'énergie »

I.1.5 Classification des demi-métaux selon Coey (2002)

Nous présentons ici la classification des semi-métaux proposée par Coey et Venkatesan [5]. Ils distinguent cinq catégories de semi-métaux, et pour chaque type, ils définissent une condition correspondant à une conduction par les électrons « up » et une autre correspondant à une conduction par les électrons « down ».

- **Catégorie IA** : en ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène fait se déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s. Les semi-métaux de type I n'a que des électrons « up » au niveau de Fermi, ce qui fait que la conduction est assumée par les électrons « up ». (**Figure I.5(a)** où $N(E)$ représente la densité d'état électronique et E_F le niveau de fermi)

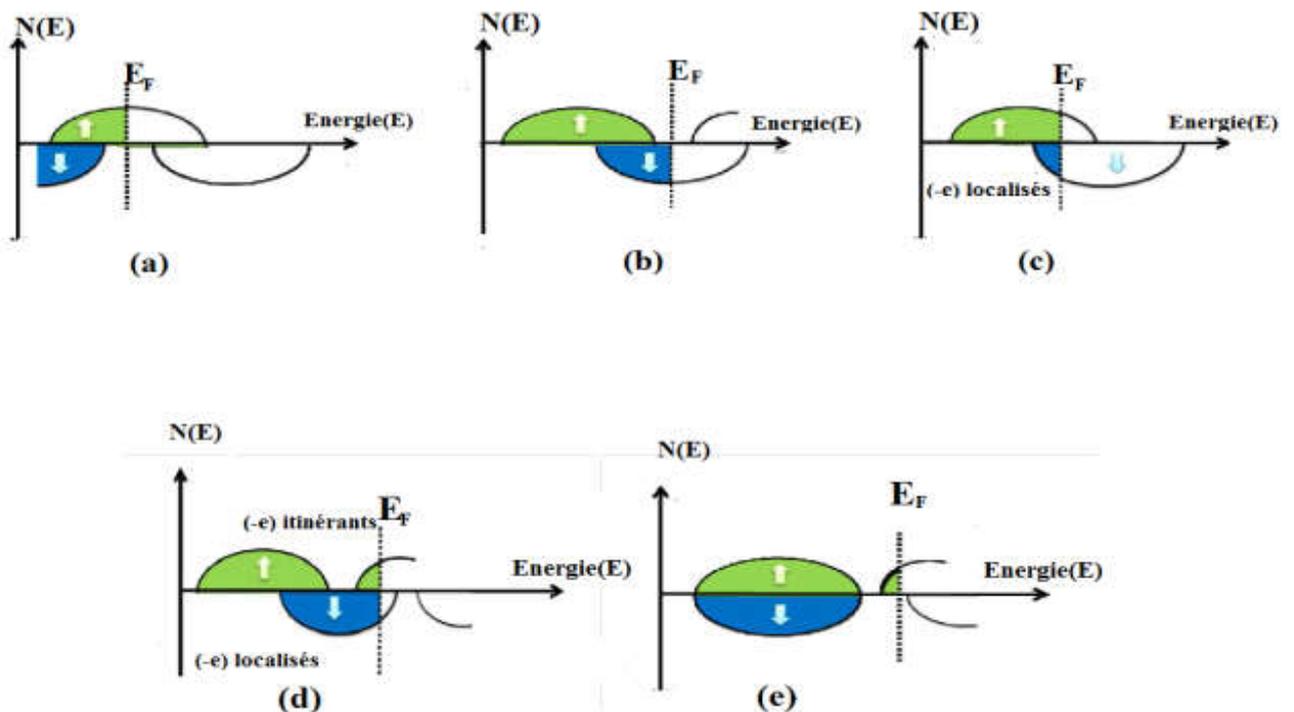
- **Catégorie IB** : cette catégorie est la même que la t catégorie IA mais ici la conduction ce fait par les électrons «down ». (**Figure I.5(b)**)

- **Catégorie II** : les électrons «down » au niveau de Fermi sont localisés et les «up» délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière

substantielle à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons « up » et « down ». (**Figure I.5(c)**)

- **Catégorie III** : ca concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « down » et les trous de spin « up ». Les électrons de spin « up » sont ici itinérants tandis que ceux de spin « down » sont localisés. (**Figure I.5(d)**).

- **Catégorie IV** : se référant aux semi-conducteur magnétique, pour lequel les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui engendre par exemple des trous de spin « down ». Un semi-conducteur magnétique peut être un semi-métal si l'une de ces trois conditions est accomplie : les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, où alors les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, où enfin le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin. (**Figure I.5(e)**).



I.2 Les alliages d' Heusler :

I.2.1 La théorie d'alliages d'Heusler :

La découverte de la famille des alliages d'Heusler remonte à 1903 [6]. L'ingénieur allemand Friedrich Heusler s'aperçoit alors que le composé Cu_2MnAl qu'il étudie présente un caractère ferromagnétique, alors qu'aucun des atomes le constituant n'est ferromagnétique. C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [7]. Après un répit médiatique, cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallicité pour le demi-Heusler NiMnSb [8]. Cette propriété électronique, caractérisée par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins, est intensément recherchée dans la communauté de l'électronique de spin, car elle pourrait maximiser l'efficacité de nombreux dispositifs de la spintronique. Depuis lors, une intense activité de recherche existe autour de ces matériaux. Cette vaste famille (plus de 1000 composés identifiés) exhibe un grand nombre de comportements magnétiques différents. Nous allons, dans ce chapitre, nous attacher à introduire ces alliages. Nous recenserons les résultats précédemment obtenus dans la littérature et expliquerons en quoi ces composés sont potentiellement de parfaits matériaux pour la réalisation de dispositifs hyperfréquences ou spintroniques.

X_2YZ Heusler compounds

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

Figure I.6 : classification périodique des éléments résumant les combinaisons chimiques aboutissant à un alliage d' Heusler (image issue de la Ref [12])

I.2.2 Types d' Heusler

Selon leur composition chimique, les alliages d'Heusler sont classés en quatre principales catégories : les alliages half-Heusler, les alliages full-Heusler les Heusler inverse et les Heusler Quaternaire. Même si, initialement, les alliages half-Heusler se sont illustrés pour leur intérêt potentiel pour l'électronique de spin, ces derniers sont aujourd'hui de plus en plus étudiés pour des applications thermoélectriques ou solaires [9, 10]. Ces dispositifs n'étant pas au centre de cette thèse, Les alliages full-Heusler magnétiques seront le sujet principal.

I.2.2.1- Composés Full-Heusler :

Le X_2YZ (X, Y = métaux de transition, Z = élément du groupe principal) composés Heusler sont des intermétalliques ternaires de stœchiométrie 2: 1: 1 [11, 12]. Ces composés cristallisent dans la structure cubique ($Fm\bar{3}m$, groupe d'espace n° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype [13, 14, 15, 16, 17]. Les atomes X_2 forment un sous-réseau cubique primitif et adjacent.

Les cubes de ce sous-réseau X_2 sont remplis en alternance par des atomes Y ou Z (voir **Figure I.1**). La cellule primitive de la structure $L2_1$ contient quatre atomes qui forment la base de la cellule primitive fcc . Le résultat est un réseau avec la symétrie $Fm\bar{3}m$,

où les Les positions de Wyckoff **4a** (0, 0, 0), **4b** (1/2, 1/2, 1/2) et **8c** (1/4, 1/4, 1/4) sont occupées par Z, Y et X_2 respectivement.

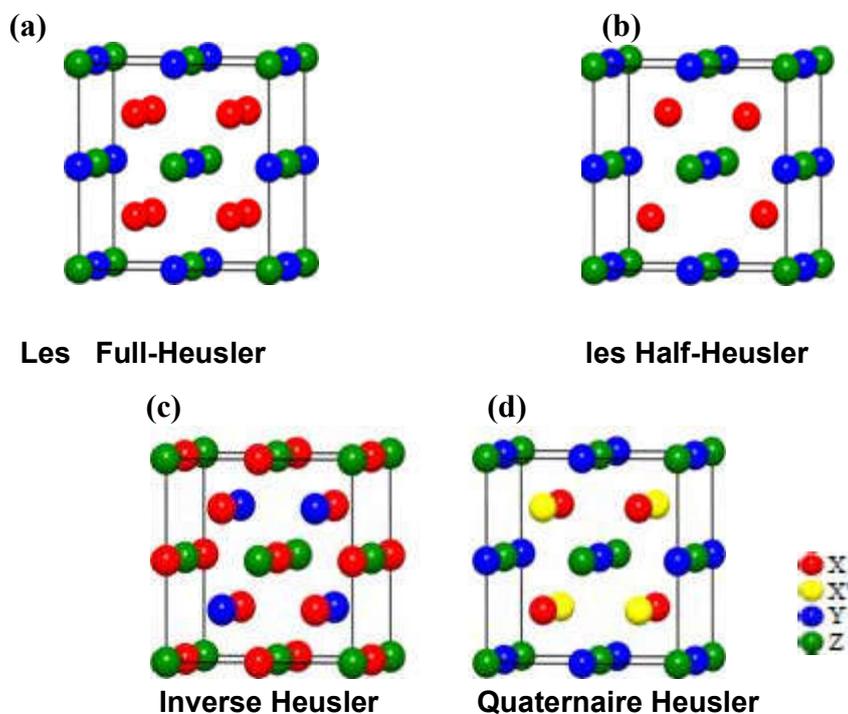


Figure I.7: Différents types de structures de Heusler. Structures FullHeusler (a), Demi-Heusler (b), Inverse-Heusler (c) et Quaternaire-Heusler (d).

I.2.2.1- Composés Semi-Heusler

Les composés Half-Heusler (formule générale: XYZ, X et Y = métaux de transition, Z = élément de groupe principal) cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique (groupe d'espace n° 216, $F\bar{4}3m$, $C1_b$) qui est une variante ordonnée ternaire de la structure CaF_2 et peut être déduite de la structure de type ZnS tétraédrique en remplissant les sites du réseau octaédrique (**Figure 1.2 (b)**). Les composés $C1_b$ de la composition XYZ sont constitués de trois sous-réseaux fcc interprétants, chacun occupé par les atomes X, Y et Z [18]. Les positions occupées correspondantes de Wyckoff 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.

I.2.2.3- Composés de Heusler inverses

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 ($F\bar{4}3m$, groupe d'espace n° 216) est observée. Il peut également apparaître dans les composés contenant des métaux de transition de différentes périodes [19]. En général, l'élément X est plus électropositif que Y.

	4a	4b	4c
	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)	(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 $C1_b$. Les atomes sur les positions 4a et 4c de Wyckoff forment un sous-réseau de type ZnS, les atomes sur 4b occupant les trous octaédrique

Contrairement à la structure normale de Heusler où tous les atomes X remplissent les trous tétraédriques (**voir figure I.2**), dans la structure inverse de Heusler, les atomes X et Z forment un réseau de sels minéraux permettant d'obtenir une coordination octaédrique des atomes X et X restants. et les atomes Y remplissent les trous tétraédriques avec une symétrie quadruple. La **figure I.2** montre les deux trous

octaédriques et tétraédriques pour la structure de Heusler inverse. Cette structure est toujours décrite par quatre sous-réseaux **fcc** interpénétrés, mais les atomes X ne forment pas un simple réseau cubique. Au lieu de cela, ils sont placés aux positions 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (3/4, 3/4, 3/4) de Wyckoff, tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4a (0, 0, 0) respectivement.

(voir **Figure 1.1** (c)). Li_2AgSb est le prototype de cette structure [20] (l'ancienne version imprimée de Pearson's Hand book utilisait Hg_2CuTi [19] mais la version électronique utilisait correctement le prototype AgLi_2Sb [20, 21]). Il est également possible de souligner la différence avec les composés de Heusler normaux en exprimant la formule sous la forme (XY)XZ. La structure de Heusler inverse est fréquemment observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(\text{Y}) > Z(\text{Mn})$ (voir **Figure 1.2**). Mn_2CoSn ou (MnCo) MnSn est l'exemple le plus important de cette structure [22, 23]

I.2.2.4- Composés de Heusler quaternaires :

Lorsqu'un des deux atomes X des composés X_2YZ (composés de Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X', un composé quaternaire de composition XX'YZ et (groupe d'espace $F\bar{4}3m$ n° 216) est générée. Le prototype de cette structure de type Y de composés de Heusler quaternaires est LiMgPdSn [24, 25]. Trois superstructures non équivalentes possibles basées sur les différentes positions des quatre atomes existent pour ce type de structure [26]. Différentes occupations de site pour cette structure sont présentées au **tableau 1.2** pour le composé CoFeMnM (M est un élément du groupe principal) à titre d'exemple. Comme le montre la figure I.1 (d), la structure de type LiMgPdSn présente une cellule fcc primitive avec une base contenant quatre atomes sur les positions 4a à 4d de Wyckoff, qui forment une cellule cubique plus grande. L'échange d'atomes entre les positions 4a et 4b ou 4c et 4d et entre les groupes (4a, 4b) (4c, 4d) ne modifie pas la structure en raison de la symétrie impliquée par le groupe spatial $F\bar{4}3m$

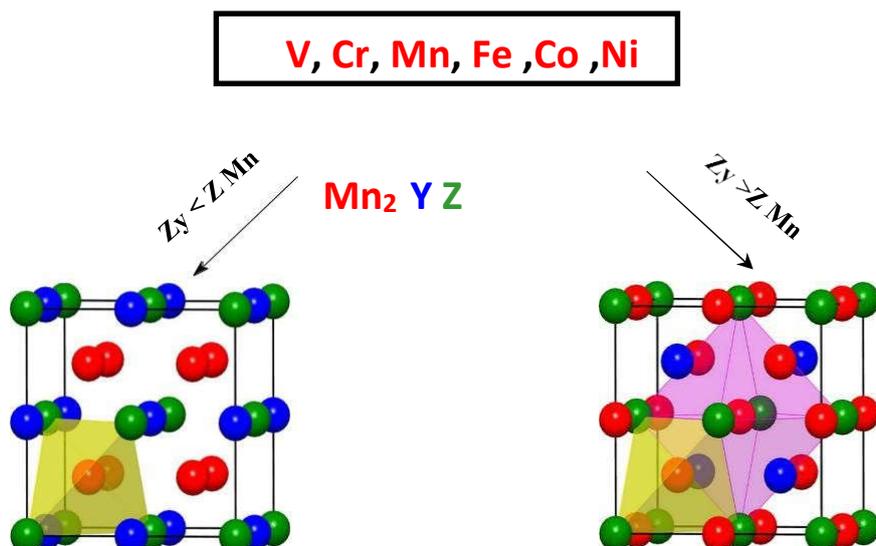


Figure I.8: Structure inverse et régulière pour les composés Heusler à base de Mn₂. La structure inverse et la structure régulière peuvent être formées pour les composés Heusler à base de Mn₂ en fonction du numéro atomique de l'élément en position Y

I.2.3 Caractéristiques et applications des Heuslers :

Ces dernières décennies, les alliages Heusler présentent un grand intérêt pour différentes applications et qui peut s'expliquer par leurs différentes propriétés et qui sont bien adaptées aux dispositifs spintroniques. L'une des propriétés qui a contribué à ce intérêt croissant pour ces alliages est leur caractère semi-métallique. en 2002, Galanakis et al. [27,28] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère intrinsèque les met en valeur comme des matériaux prometteurs pour l'industrie des dispositifs spintroniques. Ces dispositifs exploitent les propriétés de magnétorésistance géante pour des assemblages spécifiques de ces matériaux, entre autre celle que l'on appelle une vanne de spin et qui est très utilisée industriellement. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels d'être aussi performantes. Le principe de la magnétorésistance géante est illustré par la **figure I.9**. Dans ce cas le courant est porté par deux canaux : un canal pour des électrons de spin up et l'autre canal pour ceux de spin down, pour un conducteur classique ces canaux sont semblables mais dans un matériau ferromagnétique au contraire, il y a une nette différence entre les deux, dépendant de la densité d'état au niveau de Fermi. Ainsi, dans le cas, où le matériau est un semi-métal, la conduction n'est assurée que par un seul canal, l'autre étant isolant.

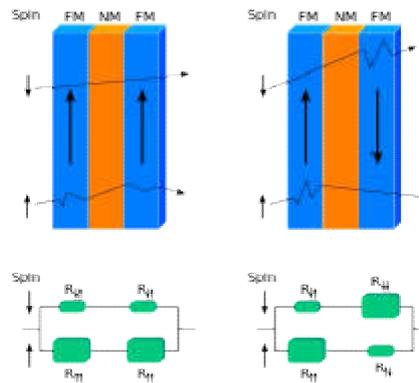


Figure I.9 : Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) (d'après Wikimedia Commons [29])

Une autre caractéristique primordiale des alliages Heuslers est leur température de Curie élevée, notamment dans les Full-Heuslers. Ceci peut s'expliquer par un couplage interatomique fort entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacant, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme par exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 °K tandis que dans l'alliage Co_2FeGa , elle est supérieure à 1100 °K [30]. A la différence d'autres semi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend d'autant plus intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs spintroniques appropriés. Certains alliages Heusler ont cette capacité de se déformer sous l'influence d'un champ magnétique externe appliqué, la maille cristalline reprenant sa forme initiale lorsque ce champ est supprimé. Cette propriété, appelée *mémoire à forme magnétique*, apparaît par exemple dans le composé Ni_2MnGa et qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous l'application d'un champ relativement faible.

I.2.4 La règle Slater-Pauling :

Slater [31] et Pauling [32] ont découvert que le moment magnétique m des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être déterminé par le nombre moyen d'électrons de valence (N_v) par atome. Selon le moment magnétique $m(N_v)$, les matériaux sont divisés en deux zones: La **1^{re}** zone de la courbe de Slater-Pauling concerne la zone de faibles concentrations d'électrons de valence ($N_v \leq 8$) et du magnétisme localisé. On trouve ici les structures bcc. La seconde catégorie est une zone de fortes concentrations d'électrons de

valence ($N_v \geq 8$), et du magnétisme itinérant. Dans cette zone, on est en présence de systèmes avec des structures fermées (fcc et hcp). Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et celui itinérant. **La figure I.10 (b)** montre la courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les composés de Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette zone de la courbe. Le moment magnétique en magnéton de Bohr μ_B est donné par la relation :

$$m = N_v - 2n_{\downarrow} \quad \text{I.3}$$

$2n_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la couche d minoritaire d'être environ trois. En négligeant les électrons de la couche s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater-Pauling peut être calculé selon ce qui suit :

$$m \approx N_v - 6 \quad \text{I.4}$$

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome est juste le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les semi-métalliques ferromagnétiques possèdent par définition une bande interdite dans la densité d'états minoritaire au niveau de Fermi. En raison de cette bande interdite, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas $m=N_v - 6$. Cette règle de calcul peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne d'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 N_v . Pour les composés Half-Heusler de formule chimique XYZ, la règle de Slater-Pauling déterminant le moment magnétique m est donnée par :

$$m = N_v - 18 \quad \text{I.5}$$

Dans le cas des composés Full-Heusler de formule chimique X_2YZ , la règle de Slater-Pauling déterminant le moment magnétique m est la suivante :

$$m = N_v - 24 \quad \text{I.6}$$

I.3 les matériaux à base des métaux de transition

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90 % de la classification périodique. Leur particularité

est leurs orbitales d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité ...

I.3.1 Définition des métaux de transition :

On appelle élément de transition, les éléments dont l'état atomique possède une couche d (métaux de transition) ou f (lanthanides, actinides) partiellement remplie.

Série 1	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Série 2	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Série 3	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Tableau I.2 : Les séries des métaux de transition

On distingue deux familles parmi les métaux de transition :

- Les **métaux nobles**, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont souvent rares, et donc chers (ex : or, argent, platine ...).
- Les **métaux non-nobles**, leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles

I.3.3 Configuration électronique des métaux de transition :

Les configurations électroniques des métaux de transition sont le plus souvent $3d^n 4s^2$, $4d^n 5s^2$ et $5d^n 6s^2$ d'où ils sont regroupés en trois catégories :

I.3.3.a Métaux 3d :

<i>Élément</i>	<i>Symbole/Numéro atomique</i>	<i>Configuration électronique</i>
Scandium	Sc 21	[Ar] $3d^1 4s^2$
Titane	Ti 22	[Ar] $3d^2 4s^2$
Vanadium	V 23	[Ar] $3d^3 4s^2$
Chrome	Cr 24	[Ar] $3d^5 4s^1$
Manganèse	Mn 25	[Ar] $3d^5 4s^2$

Fer	Fe 26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Cobalt	Co 27	[Ar] 3d ⁷ 5d ¹⁴ s ²
Nickel	Ni 28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Cuivre	Cu 29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Zinc	Zn 30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

Tableau I.3 : les numéros atomiques et les configurations électroniques les éléments 3d

I.3.3.b Métaux 4d

<i>Élément</i>	<i>Symbole/Numéro atomique</i>	<i>Configuration électronique</i>
Yttrium	Y 39	[Kr] 4d ¹ 5s ²
Zirconium	Zr 40	[Kr] 4d ² 5s ²
Niobium	Nb 41	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹
Molybdène	Mo 42	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹
Technecium	Tc 43	[Kr] 4d ⁵ 5s ²
Ruthénium	Ru 44	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹
Rhodium	Rh 45	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹
Palladium	Pd 46	[Kr] 4d ¹⁰
Argent	Ag 47	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Cadmium	Cd 48	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²

Tableau I.4 : les numéros atomiques et les configurations électroniques les éléments 4d

1.3.3.c Métaux 5d :

<i>Élément</i>	<i>Symbole/Numéro atomique</i>	<i>Configuration électronique</i>
Lanthane	La 57	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Hafnium	Hf 72	[Xe] 5d ² 6s ²
Tantale	Ta 73	[Xe] 5d ³ 6s ²
Tungstène	W 74	[Xe] 5d ⁴ 6s ²

Rhenium	Re 75	[Xe] 5d ⁵ 6s ²
Osmium	Os 76	[Xe] 5d ⁶ 6s ²
Iridium	Ir 77	[Xe] 5d ⁷ 6s ²
Platine	Pt 78	[Xe] 5d ⁹ 6s ¹
Or	Au 79	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ¹
Mercure	Hg 80	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ²

Tableau I.5 : les numéros atomiques et les configurations électroniques les éléments 5d

1.3.3 Magnétisme des métaux de transition

Les ions des éléments de transition possèdent des propriétés magnétiques tout à fait remarquables qui tiennent à leur structure électronique. L'état fondamental de l'ion libre peut être trouvé grâce aux trois règles de Hund. L'état fondamental est $2S+1L$ (plus grand S et plus grand L des états possibles, règles de Hund N°1 et 2). En introduisant le couplage spin-orbite, l'état $^{2S+1}L_J$ le plus stable est celui de J minimum pour une couche d_n avec $n \leq 5$ et celui de J maximum pour une couche d_n avec $n > 5$ (règle de Hund N°3). On peut décrire les propriétés magnétiques par le moment magnétique $m_e = g[J(J+1)]^{1/2}$ (exprimé en magnéton de Bohr) avec $g = 1 + [J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]/[2J(J+1)]$. Cependant, pour de nombreux éléments, le moment orbital L est bloqué. Le moment magnétique s'exprime alors en fonction du seul spin S, $m_e = g[S(S+1)]^{1/2}$ et le couplage spin-orbite augmente avec Z. Les complexes polynucléaires présentent des propriétés magnétiques originales qui sont partie intégrante d'une discipline en développement, le magnétisme moléculaire. Parmi les métaux de transition 3d, le fer, le cobalt et le nickel présentent la propriété remarquable de posséder une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique en dessous de la température de Curie T_C : ils sont ferromagnétiques. Cette aimantation spontanée augmente lorsque la température décroît et devient maximale à 0 K. La susceptibilité magnétique χ , définie par l'équation $\chi = M(H)/H$ où $M(H)$ est l'aimantation induite par le champ magnétique H, dépend fortement de la température. Elle obéit à la loi de Curie $\chi = C/(T-T_C)$, où C est la constante de Curie du matériau considéré. Pour des températures T supérieures à T_C , l'agitation thermique tend à désorienter les moments magnétiques et le matériau perd son aimantation. Une aimantation spontanée ne peut exister que si les moments magnétiques portés par les atomes se

mettent collectivement en ordre. Afin d'expliquer cet ordre, Weiss a émis en 1907 l'hypothèse de l'existence d'une interaction favorisant l'alignement des moments magnétiques des différents atomes, à laquelle il a donné le nom de champ moléculaire [33]. Le concept de champ moléculaire, qui nécessite de décrire le matériau comme une assemblée de dipôles magnétiques en interaction, a permis à Weiss d'expliquer l'ensemble des caractéristiques essentielles des matériaux ferromagnétiques, qu'il s'agisse de leur aimantation spontanée, ou de leur transition de phase vers un état paramagnétique à haute température ; les valeurs de la température critique déduites de la théorie du champ moléculaire de Weiss sont toutefois plus faibles que les valeurs mesurées expérimentalement.

La véritable origine physique de la mise en ordre des moments magnétiques, qui s'alignent parallèlement entre eux lorsque le matériau présente une aimantation spontanée, n'a en fait pu être fournie que grâce à l'apport de la mécanique quantique. En 1928, Heisenberg a montré que l'interaction responsable de cet alignement est d'origine purement quantique ; cette interaction est due au principe d'exclusion de Pauli et à la répulsion coulombienne entre électrons [34]. L'intensité de cette interaction est bien supérieure à celle couplant des dipôles magnétiques. Pour les métaux de transition, le moment magnétique des atomes provient essentiellement du spin, le moment magnétique orbital étant bloqué. Heisenberg a proposé de modéliser les interactions d'échange entre les spins de deux atomes voisins (repérés par les indices i et j) par une énergie d'échange E_{ij} proportionnelle au produit scalaire des spins S_i et S_j portés par ces atomes :

$$E_{ij} = -2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \mathbf{I.7}$$

Où J_{ij} est l'intégrale d'échange qui peut prendre une valeur positive (les moments magnétiques tendent dans ce cas à s'orienter parallèlement entre eux, conduisant à un ordre ferromagnétique) ou une valeur négative (qui favorise une orientation antiparallèle des moments magnétiques et un ordre antiferromagnétique ou ferrimagnétique). Dans le modèle de Heisenberg, l'intégrale d'échange J_{ij} est isotrope et l'énergie d'échange dépend de l'angle entre les spins S_i et S_j , mais pas de l'orientation de S_i par rapport aux axes cristallographiques. Cette interaction est à courte portée et J_{ij} devient très faible pour des atomes séparés par une distance $|\vec{r}_{ij}|$ supérieure à deux fois la distance interatomique. En d'autres termes, les couplages

sont négligeables au-delà des seconds voisins. Dans le cas des métaux de transition de la première série (Fe, Co, Ni), le moment magnétique est essentiellement dû à la différence entre le nombre d'électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire qui peuplent les bandes 3*d*. Ces bandes relativement étroites et partiellement occupées décrivent des états électroniques de Bloch caractérisés par une hybridation entre les orbitales atomiques de symétrie *s*, *p* et surtout *d*. Le modèle de Heisenberg est incompatible avec la notion d'état électronique de Bloch délocalisé sur l'ensemble du cristal : le modèle de Heisenberg considère au contraire que chaque électron est localisé sur un site atomique unique. Il s'applique donc mal aux métaux de transition. Une approche phénoménologique du ferromagnétisme montre que la condition d'apparition du ferromagnétisme est définie par la compétition entre : le gain d'énergie d'interaction associée au déséquilibre entre les populations des deux types de spins qui occupent les bandes 3*d* (Principe de Pauli) ; l'accroissement d'énergie cinétique lié au transfert d'électrons depuis les bandes 3*d* ↓ vers les bandes 3*d* ↑. Le critère d'apparition du ferromagnétisme qui découle de cette compétition est le critère de Stoner, qui stipule qu'un gaz d'électrons est ferromagnétique si :

$$\lambda \cdot n(E_F) > 1$$

1.8

où λ est un coefficient qui décrit le couplage d'échange répulsif entre les électrons des bandes de spins opposés et $n(E_F) = n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi E_F

1.3.4 Propriétés chimiques des métaux de transition

Tous les éléments de transition sont des métaux. Ils sont presque tous durs, à haute température de fusion et d'ébullition. Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Certains sont des aimants (fer, cobalt, nickel). Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides. La plupart sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux « nobles » non attaqués (Cu, Ag, Au). Leur chimie est déterminée par la sous-couche *d*. Les énergies d'ionisation sont relativement faibles et donc les degrés d'oxydation sont nombreux. Ils peuvent monter jusqu'à 8 dans la deuxième et la troisième ligne (Ru, Os). Les électrons *d* sont très sensibles à l'environnement chimique. Les niveaux d'énergie, dégénérés dans l'ion libre, vont être séparés dans un environnement cristallin ou moléculaire (complexes). L'environnement des voisins est appelé sphère de coordination. La levée de dégénérescence est déterminée par la symétrie du site

(octaédrique, tétraédrique, ...). Son importance augmente de la première ligne à la troisième. De nombreuses géométries sont possibles car la sphère de coordination est souvent très plastique. La description de ces phénomènes peut se faire de manière purement ionique (modèle du champ cristallin) ou moléculaire (théorie du champ des ligands). La sous-couche d incomplète et les règles de Hund (l'état le plus stable est celui de plus haute multiplicité de spin) permet l'existence de composés magnétiques extrêmement divers, avec un spin maximum $S=5/2$ pour le manganèse (II) ou le fer(III). La couleur est une autre des propriétés remarquables des ions des éléments de transition. Lorsqu'un complexe de transition est éclairé, il peut être excité : transitions électroniques entre orbitales d séparées en énergie par le champ des ligands (interdites dans les complexes centrosymétriques donc couleurs peu intenses), entre ligands et métal ou entre métal et ligand (souvent autorisées, couleurs intenses). Le champ des ligands a une forte influence sur les niveaux d'énergie des orbitales d donc sur les couleurs

1.5 Importance industrielle et économique

On trouve les éléments de transition partout, de l'industrie mécanique comme éléments structuraux (fer, aciers, fonte) aux industries électriques et électrotechniques (conductivité magnétisme), de l'industrie des pigments (fer – bleu de Prusse-, titane, zinc ...) à la catalyse homogène et hétérogène Beaucoup de métaux de transition sont utilisés directement comme catalyseurs dans des procédés chimiques industriels et dans les convertisseurs catalytiques antipollution dans les pots d'échappement, par exemple

- Le fer est utilisé dans le procédé Haber pour la synthèse de l'ammoniac. Le platine et le rhodium sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques dans les pots d'échappement pour réduire les émissions de monoxyde de carbone et le monoxyde d'azote, qui sont convertis à l'azote non polluant gaz et gaz carbonique.
- Le nickel est le catalyseur pour 'hydrogénation' dans l'industrie de la margarine. Elle catalyse l'addition d'hydrogène à un atome de carbone alcène = double liaison carbone. Ce processus convertit les huiles végétales insaturées en fusion plus élevée de graisses saturées qui sont plus simples «à tartiner» avec un couteau.

- Les films ultraminces ferromagnétiques à base de métaux de transition sont utilisés dans les nouvelles technologies de stockage de l'information

Références:

- [1] Dupeux, M., *Science des matériaux*. Dunod : 2004
- [2] Yacine, Chibane, and Badja Bilal. *Effets du vieillissement thermique sur les caractéristiques du polyéthylène basse densité (PEBD)*. Diss. Université Mouloud Mammeri, 2018.
- [3] Allag, Hicham. *MODELES ET CALCUL DES SYSTEMES DE SUSPENSION MAGNETIQUE PASSIVE-DEVELOPPEMENTS ET CALCULS ANALYTIQUES EN 2D ET 3D DES INTERACTIONS ENTRE AIMANTS PERMANENTS*. Diss. 2010.
- [4] HURWIC, J. "Sur le principe d'exclusion de Pauli." *Annales de la Fondation Louis de Broglie*. Vol. 11. No. 2. (1986).
- [5] Mravlje, Jernej. "Le rôle du couplage de Hund dans les métaux corrélés." *La lettre du Collège de France* 35 (2013).
- [6] Pocholle, Georges. "Le courant électrique et la mécanique quantique." *Annales des Télécommunications*. Vol. 12. No. 9. Springer-Verlag, (1957).
- [7] Néel, Louis. "Le traînage magnétique." *Journal de Physique et le Radium* 12.3 (1951): p 339-351.
- [8] Loire, Mickael. *Etude de composés magnétoélectriques et multiferroïques*. Diss. Grenoble, (2011).
- [9] Mohamed, Mr MATOUGUI. *Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X₂YZ) et demi Heusler (XYZ)*. Diss. Université de Mascara, (2020).
- [10] Baibich, Mario Norberto, et al. "Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices." *Physical review letters* 61.21 (1988): p 2472.
- [11] Binasch, Grünberg, et al. "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange." *Physical review B* 39.7 (1989):p 4828.
- [12] Pušelj, M., and Z. Ban. "The crystal structure of TiCuHg₂." *Croatica Chemica Acta* 41.2 (1969): p79-83.
- [13] Coey, J. M. D., and M. Venkatesan. "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂." *Journal of Applied Physics* 91.10 (2002): p 8345-8350

- [14] Heusler, Friedrich. "Über magnetische manganlegierungen." *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5 (1903): p 219.
- [15] Bradley, Albert James, and J. W. Rodgers. "The crystal structure of the Heusler alloys." *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 144.852 (1934): p 340-359.
- [16] De Groot, R. A., et al. "New class of materials: half-metallic ferromagnets." *Physical Review Letters* 50.25 (1983): p 2024.
- [17] Casper, F., et al. "Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications." *Semiconductor Science and Technology* 27.6 (2012): 063001
- [18] Bartholomé, Kilian, et al. "Thermoelectric modules based on half-Heusler materials produced in large quantities." *Journal of electronic materials* 43.6 (2014): 1775-1781
- [19] Heusler, Otto. "Kristallstruktur un Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen." *Annalen der Physik* 411.2 (1934): p 155-201.
- [20] Balke, Benjamin, et al. "Mn₃Ga, a compensated ferrimagnet with high Curie temperature and low magnetic moment for spin torque transfer applications." *Applied physics letters* **90.15** (2007): p 152504.
- [21] Winterlik, Jürgen, et al. "Structural, electronic, and magnetic properties of tetragonal Mn_{3-x}Ga: Experiments and first-principles calculations." *Physical Review B* **77.5** (2008): p 054406.
- [22] Graf, Tanja, et al. "Crystal structure of new Heusler compounds." *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **635.6-7** (2009):p 976-981.
- [23] Felser, Claudia, Gerhard H. Fecher, and Benjamin Balke. "Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry." *Angewandte Chemie International Edition* 46.5 (2007):p 668-699.
- [16] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46:668, 2007.
- [17] M. Johnson and R. H. Silsbee. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1790, 1985.
- [18] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Springer, Berlin, 1988, pp. 75 184.

- [19] M. Puselj and Z. Ban. *Croat. Chem. Acta*, 41:79, 1969.
- [20] H. Pauly, A. Weiss, and H. Witte. *Z. Metallk*, 59:47, 1968.
- [21] X. Dai, G. Liu, L. Chen, J. Chen, and G. Wu. *Solid State Commun.*, 140:533, 2006.
- [22] V. V. Surikov, V. N. Zhordochkin, and T. Y. Astakhova. *Hyperfine Interact.*, 59:469, 1990.
- [23] N. Lakshmi, A. Pandey, and K. Venugopalan. *Bull. Mater. Sci.*, 25:309, 2002.
- [24] U. Eberz, W. Seelentag, and H. U. Schuster. *Z. Naturforsch. B*, 35:1341, 1980.
- [25] J. Drews, U. Eberz, and H.-U. Schuster. *Journal of the Less Common Metals*, 116:271, 1986.
- [26] G. E. Bacon and J. S. Plant. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1:524, 1971
- [27] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :134428, 2002.
- [28] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :174429, 2002.
- [29] Wikimedia commons, <http://commons.wikimedia.org/>.
- [30] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :1827, 2000.
- [31] Slater JC. *Phys Rev* 1936;49:537.
- [32] Pauling L. *Phys Rev* 1938;54:899
- [33] P. Weiss. *J. Phys Rad.*, 4:469, (1907).
- [34] W. Heisenberg. *Z. Phys.*, 49, (1928).

Chapitre II : Méthodes de Calculs

II.1 Introduction :

L'équation de Schrödinger étant complexe et ardue à résoudre pour des molécules polyatomiques et polyélectroniques, il a été judicieux pour les physiciens de procéder à un certain nombre d'approximations pratiques en vue de simplifier les calculs, et de là, à en déduire les différentes propriétés caractéristiques du matériau étudié, ce qui a fait faire d'énormes progrès dans la recherche des sciences des matériaux, aidée en cela par une informatique puissante et efficace tant sur le plan logiciel par des programmes spécifiques et adaptés pour ce genre de recherche que sur le plan matériel avec des équipements performants [1].

Pour l'étude de ces propriétés, on préconise trois approches fondamentales :

- 1- **Les méthodes empiriques:** ce sont celles utilisant l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres caractéristiques des matériaux.
- 2- **Les méthodes semi-empiriques:** nécessitent à la fois les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- 3- **Les méthodes ab-initio :** utilisant seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger à l'exclusion de toute expérience.

L'approche privilégiée dans le contexte de cette étude est celle des méthodes ab-initio.

L'objectif des études ab-initio est donc triple : donner une explication théorique aux données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et prédire le comportement de nouveaux matériaux par une étude exhaustive et efficace.

II.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) [2] fournit une méthodologie quantique alternative à la méthode Hartree-Fock [3]. Le principal intérêt de ce

formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importantes, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock qui requiert –notamment dans le cas des oxydes de métaux de transitions – un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme cet aspect revêt un caractère relativement important. Le développement de pseudo potentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

II.2.1 Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger [4], conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste, et remplit ainsi le même rôle que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. Ce système est décrit par une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation stationnaire de Schrödinger [5] :

$$\hat{H} \Psi = \hat{E} \Psi \quad \text{II.1}$$

Où

\hat{E} : est l'énergie totale du système

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} : son hamiltonien.

$$\hat{H} = \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad \text{I.2}$$

Avec :

- \hat{V}_{nn} : terme d'interaction noyaux- noyaux.
- \hat{T}_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- \hat{V}_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- \hat{V}_{ee} : terme d'interaction électron-électron.
- \hat{T}_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

En détail, le développement de l'Hamiltonien H du système s'écrit [7] :

$$\mathbf{H} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} + \sum_i -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{m_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{-Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{m_i} \quad \text{II.3}$$

Les termes contenant Δ_i représentent l'énergie cinétique respectivement de l'électron et du noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons- électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électron. En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer [8] qui permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux, l'équation de Schrödinger peut s'exprimer pour un ensemble de positions fixées des noyaux.

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger [9] se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron (dernier terme de l'équation). Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation de Hartree [10] et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant Born et Oppenheimer [11], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques.

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante [12] :

$$\hat{H}\psi_e = E \psi_e \quad \text{II.4}$$

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

II.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres) :

L'approximation de Hartree [8] consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien H sous la forme approchée : [13]

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_1(\mathbf{r}_1) + \psi_2(\mathbf{r}_2) + \dots + \psi_n(\mathbf{r}_n) \quad \text{II.5}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des 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 du système électronique est surestimée. Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [14] 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 [15] :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{II.6}$$

II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Parmi les méthodes ab initio, La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT), [16.17] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $n(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock[18].

Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [19] et Fermi [20] à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [21] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [22] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

II.2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn(1964) [16]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho_{fond}(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{fond} [23].

$$E = E_{\rho_{fond}} = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{en}(r) \rho(r) \quad \text{II.7}$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad \text{II.8}$$

Où : $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Théorème 2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$ [24]

$$E\rho_{fond}(r) = \text{Min } E\rho \quad \text{II.9}$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que [25] :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad \text{II.10}$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

II.2.4.2 Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [21] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(r)$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (K.S) $V_{eff}[\rho(r)]$ [26] :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.11}$$

Avec $V_{Hartree}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree

$V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation

Dans cette expression (II.18) E_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par [27] :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}'-\vec{r}|} - T_{fond}[\rho] \quad \text{II.12}$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de *Kohn-Sham* et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ [28] :

$$E \left\{ \begin{array}{l} H\psi_j = E\psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots \dots \dots d^3r_N |\psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_N)|^2 \end{array} \right. \quad \text{II.13}$$

II.3.3 Traitement de terme d'échange et corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalise. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations [29].

II.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité local ou LDA [30] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [31,32]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}(\rho)$ s'exprime alors de la manière suivant [33] :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.14}$$

Où : ϵ_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut-être considérer comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation [34] :

$$E_{xc} = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad \text{II.15}$$

Le terme d'échange $\epsilon_x(\rho)$, appelé échange de Dirac [35], est connu exactement par la relation suivante [36] :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{II.16}$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [37]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedinet Lundqvist (1971) [38] ou Perdew et al [39].

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [40], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [41].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [42] où il proposa la méthode $X\alpha$ comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante [43] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m_i} \nabla_j^2 + V_{en} + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{x\alpha}^{LDA}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j \quad \text{II.17}$$

Avec le potentiel local $V_{X\alpha}$ [44]

$$V_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.18}$$

Introduction du spin LSDA (Local Spin Density Approximation):

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte. Conduit à la LSDA [45]. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ε_{XC} sont alors décrits par ces deux Fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [46] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{II.19}$$

II.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La densité électronique d'un système n'est non seulement pas uniforme, elle peut varier rapidement dans l'espace. La manière la plus logique d'améliorer la LDA, est d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Une première idée, consiste à tenir compte du terme en gradient dans le développement de la fonctionnelle d'échange et de corrélation proposée par Kohn et Sham. Cette approximation est connue sous le nom de l'expansion du gradient (GEA) (generalized Expansion Approximation)

La GGA donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Mais pour les systèmes dont la densité électronique varie fortement, cette approximation s'avère moins bonne que la LDA. La GGA consiste à écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation sous la même forme que la LDA, mais avec une densité d'énergie d'échange et de corrélation qui est fonction de la densité électronique et du module de son gradient :

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et peut s'avérer plus efficace dans de nombreux cas. En effet, elle donne de meilleurs résultats pour les énergies d'estimations des réactions chimiques. Elle est plus, mieux appropriée que la LDA pour d'écrire les énergies de liaisons des molécules et des solide. De nombreuses paramétrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation telles que : Langreth et Perdew, Langreth et Mehl, Huand et Langret, Perdew, Perdew et Wang, Becke, Perdew, Wang et Becke et Perdew, Burk et Ernzerhf (PBE). Avec l'approximation de la GGA-PBE, on obtient des résultats de calculs correctes pour les matériaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques.

II. 3.3. 3 Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham (II-11) [16] nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme [47] :

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad \text{II.20}$$

Où: les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{j\alpha}$ sont les fonctions de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de KS revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin [48] permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure** (II.2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire [49] :

$$(H - \epsilon_j S) C_j = 0 \quad \text{II.21}$$

Avec : H représente la matrice Hamiltoniens et S la matrice de recouvrement.

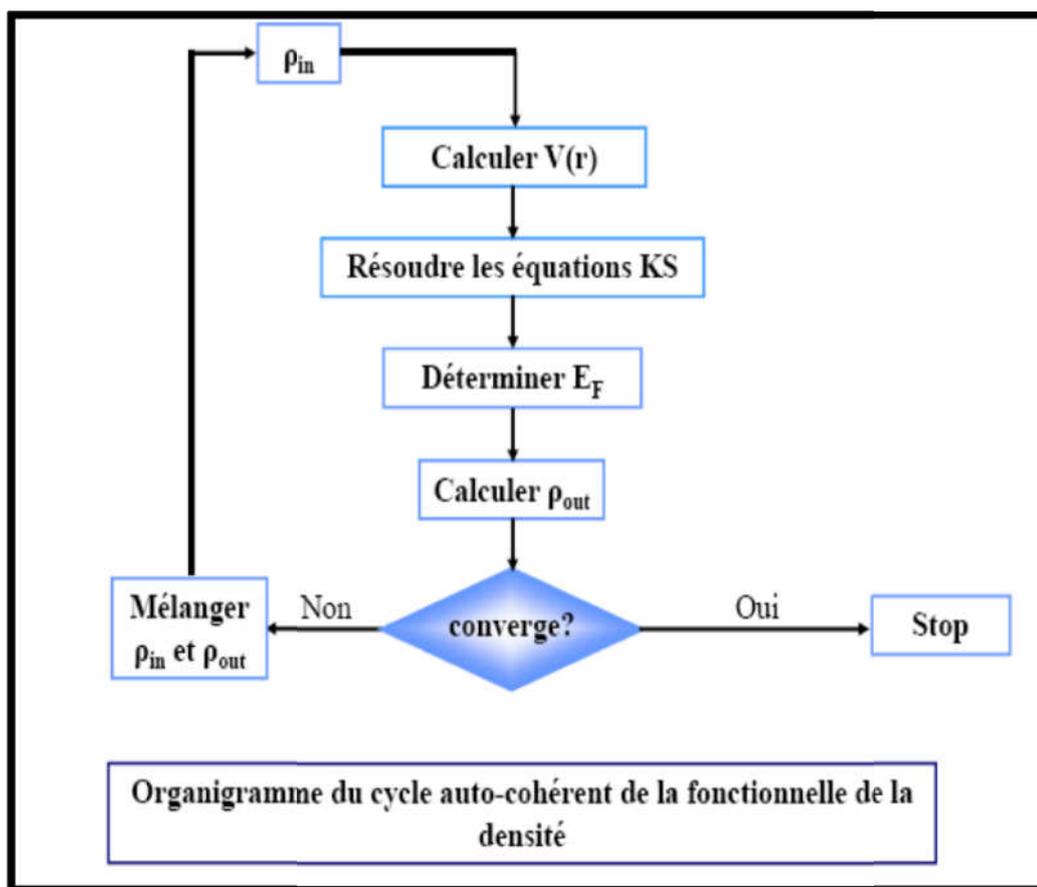


Figure II.1 : diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). [49]

II.4 La méthode de calcul FP-LMTO :

II.4.1 Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points [50]:

1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

II.4.2 L'approximation Muffin-Tin (MT) :

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions : Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [51], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.

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

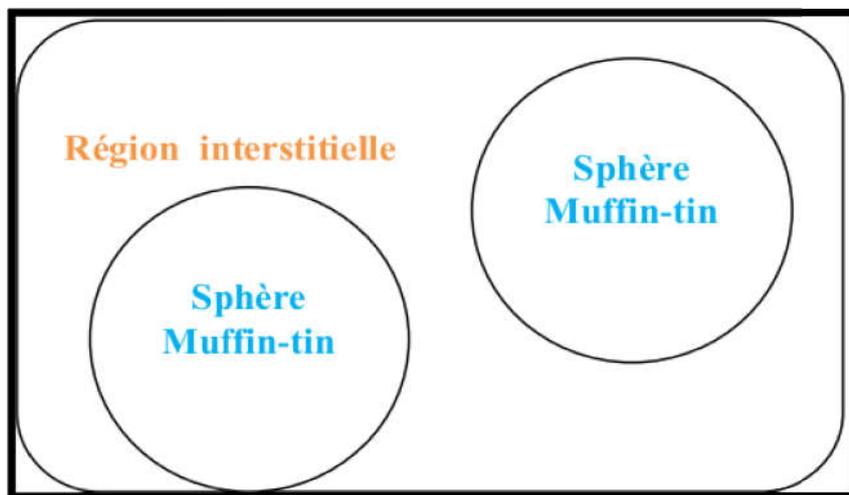


Figure II.2: potentiel Muffin-Tin [52]

II.4.3 Instruction de base:

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante constitue la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères [53] :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad \text{II.22}$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad \text{II.23}$$

II.4.3.1 Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères nids d'abeilles (muffin-tin) non chevauchées (ou légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères [54], les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel

multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v .

Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz :

$$\left(-\nabla^2 - \varepsilon\right)f(r, \varepsilon) = 0 \text{ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } \varepsilon_v = k_v^2.$$

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

De ce fait, est développée la technique (Linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier. Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \quad r_\tau < S_\tau \quad \text{II.24}$$

Et

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = H_{Lk\tau}(r_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad \text{II.25}$$

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

II.4.4 Sphères muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode (LMTO) s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles [52] :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(r - R - \tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) \quad \text{II.26}$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II.27}$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^k(k)$ se stabilisent et la valeur de

$$\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)} \quad \text{II.28}$$

Alors, la relation II-8 devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II.29}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère muffin-tin montre que:

$$J_{Lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_ν et $\dot{\phi}_\nu$, avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère.

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II.30}$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II.31}$$

II.4.5. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions) :

La fonction enveloppe de la méthode (LMTO) standard est une fonction de Hankel dont le paramètre d'énergie est nul ou négatif, multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme (fonction de Hankel du solide). La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré [55]. L'essentiel de la modification est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

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

II.4.5.1 Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [56,57] peut être prise de la **figure II.2**. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à \exp^{-ikr} spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r = 0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$,

le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales quand le gaussien [\exp^{-r^2/R_{sm}^2}] est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$. Quand R_{sm} est croissant, la dérivation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

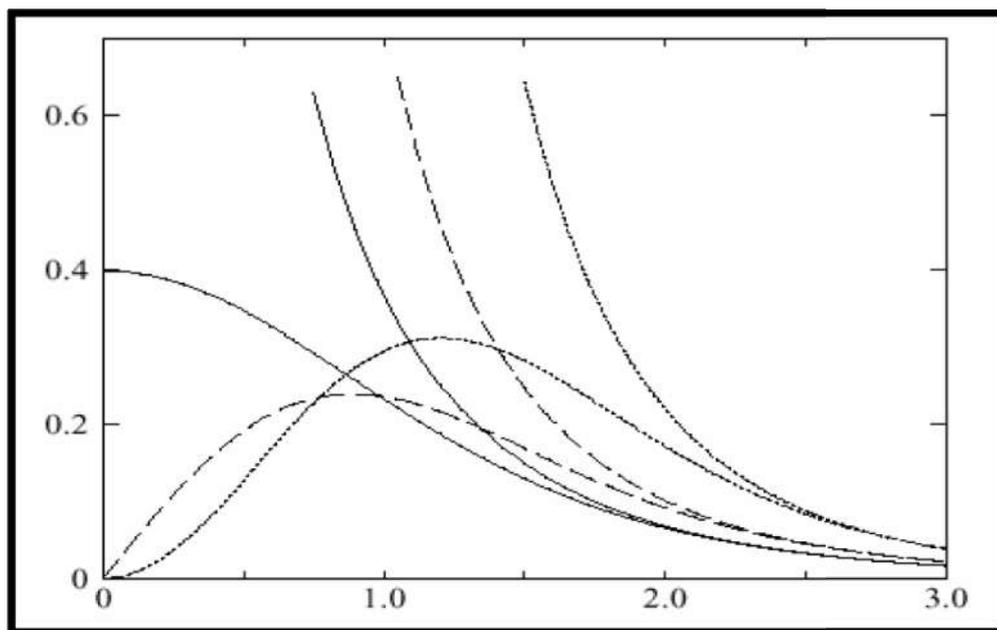


Figure II.3 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse [58].

II.4.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad \text{II.32}$$

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad \text{II.33}$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp^{-(r^2/R_{2sm}^2)}$. La fonction de Hankel lissée s'approche alors de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit, elle atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^1 pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des

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

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad \text{II.34}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, telle que l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [59].

II.4.5.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant ainsi à un gain substantiel dans l'efficacité. Pour montrer ceci, notons que les fonctions de base de (LMTO) standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires [60]. Le problème principal est qu'elles sont trop raides dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la **figure** II.3. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans le matériau énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère muffin-tin. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base de (LMTO) standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atomes. Pour les moments angulaires importants, une

base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états « d » dans un atome « s.p » peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes de (LMTO) standard est que les éléments de la matrice [61] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad \text{II.35}$$

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière ensuite en soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Considérant, par exemple, le silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base de (LMTO) standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère muffin-tin, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr.

II.4. 6 Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode : D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [62].

Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo-potentiel [63] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment

II.4.7 Matrices du chevauchement et Hamiltoniens :

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.36}$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.37}$$

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

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.38}$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.39}$$

II.4.8 La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation, en utilisant l'approximation (L.D.A), est différent du potentiel coulombien car il n'est pas linéaire [64]. Pour cette raison, il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^LY_L\left(\hat{r}_{\tau}\right) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad \text{II.40}$$

Alors :

$$V^{xc}\left[\rho_{\tau}(r_{\tau})\right] = V^{xc}\left[\rho_{\tau}^{sph}\right] + \left.\frac{dV^{xc}}{d\rho}\right|_{\rho=\rho^{sph}}\delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}\right|_{\rho=\rho^{sph}}\left[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})\right]^2 \quad \text{II.41}$$

Où :

$$\left[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})\right]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau})i^LY_L\left(\hat{r}_{\tau}\right) \quad \text{II.42}$$

II.4.9 Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation II.24 est donnée comme une expansion pour la méthode (LMTO). Cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre [73].

$$\psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda}\Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda}\gamma_{l\tau}\Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau}) \quad \text{II.43}$$

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

$$\psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda}H_{Lk\tau}(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda}\gamma_{l\tau}J_{Lk\tau}(r_{\tau}) \quad \text{II.44}$$

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

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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda}$$

II.4.10 Avantages et inconvénients de la méthode (LMTO) :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO [65].

1-Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire,

sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

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

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

4- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique.

$-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

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

En tant qu'**inconvenient** principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

1- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

2- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient ∇ entre deux fonctions d'onde.

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

II.4.11 Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par

une solution numérique de l'équation de Schrödinger [66] qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non-sphériques sont inclus plus tard.

Les méthodes de tout électron, utilisant l'augmentation, sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie. D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes. Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant du système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche de l'orbital muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont des fonctions de Hankel solid.

$H_L(r) = h_i(kr)Y_L(\hat{r})$. Elles se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal où existe une singularité.

Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la **figure II.4** :

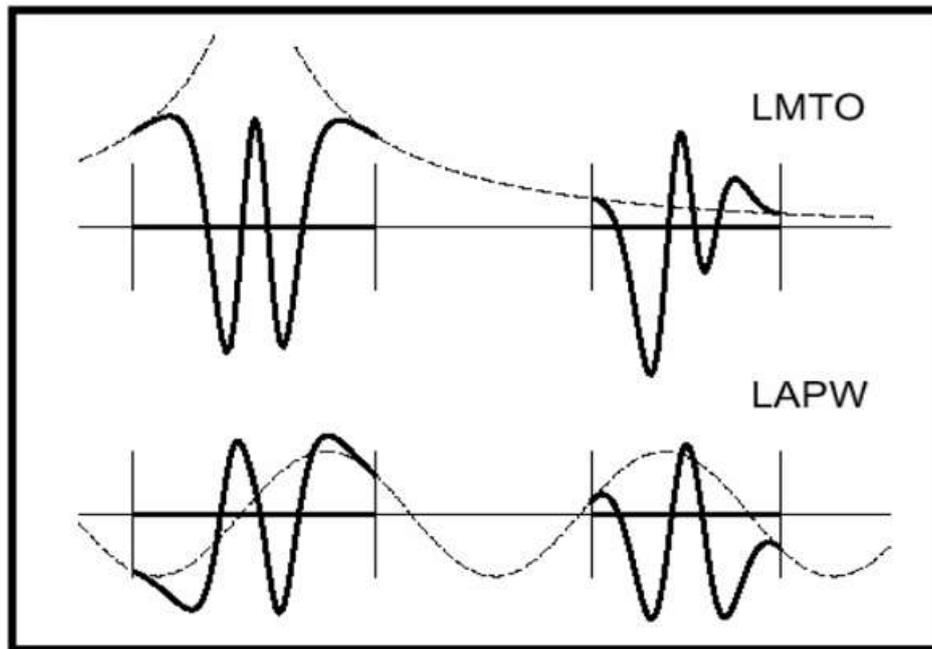


Figure II.4: Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW). Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse [67]

L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans (LMTO) et une onde plane dans (LAPW). A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de sphère.

II.4.12 La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave)

II.4.12.1 La méthode APW

Comme dans la méthode LMTO, la méthode APW [68] consiste aussi à diviser la cellule élémentaire du cristal en deux régions ; une sphère atomique dont le centre est le noyau, et l'autre est une région interstitielle. Le potentiel dans la sphère a une symétrie sphérique, ce qui permet de séparer la partie radiale des harmoniques sphériques dans les fonctions de base. A l'extérieur de la sphère (dans la région entre les atomes), le potentiel est plutôt lisse d'où il convient le choix des ondes planes. Les fonctions d'ondes sont :

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum C_g e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{LM} A_{Lm} U_L(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{array} \right\} \quad \text{II.45}$$

Où C_G et A_{lm} , sont des coefficients, $1/\Omega$ est le facteur de normalisation et Ω , K , G représentent

le volume de la cellule élémentaire, le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin et un vecteur du réseau réciproque respectivement. $U_L(r)$ Y_{lm} sont la partie radiale et l'harmonique sphérique qui composent des fonctions d'onde atomiques avec r la distance séparant la position de l'électron de celle du noyau à l'intérieur de la sphère ayant le rayon R_α . U_L est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale :

$$\left\{ -\frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} \cdot r U_L(r) = 0 \quad \text{II.46}$$

II.4.12.2. La méthode LAPW

Après résolution de l'équation (II.33), on obtient un système non linéaire de valeurs propres. Pour surmonter ce problème Andersen [69], a proposé de modifier les fonctions de base utilisées par la méthode APW ; c'est la méthode LAPW. Cette méthode consiste à exprimer les fonctions de base à l'intérieur des sphères comme des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_L(r)$ Y_{lm} et de leurs dérivées \dot{U}_{lm} \dot{Y}_{lm} par rapport à l'énergie qui satisfait l'équation

$$\left\{ -\frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} \cdot r \dot{U}_L(r) = r U_L(r) \quad \text{II.47}$$

Les fonctions d'onde sont :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{LM} [A_{Lm} U_L(r) + B_{lm} \dot{U}_L(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.48}$$

Où B_{lm} sont les coefficients des dérivées par rapport à l'énergie. Les ondes planes sont prises comme fonction de base dans la région interstitielle, comme dans la méthode APW

II.4.13 Le code de calcul Mstudio Mindlab

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [70]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology »

.Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées.

Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.

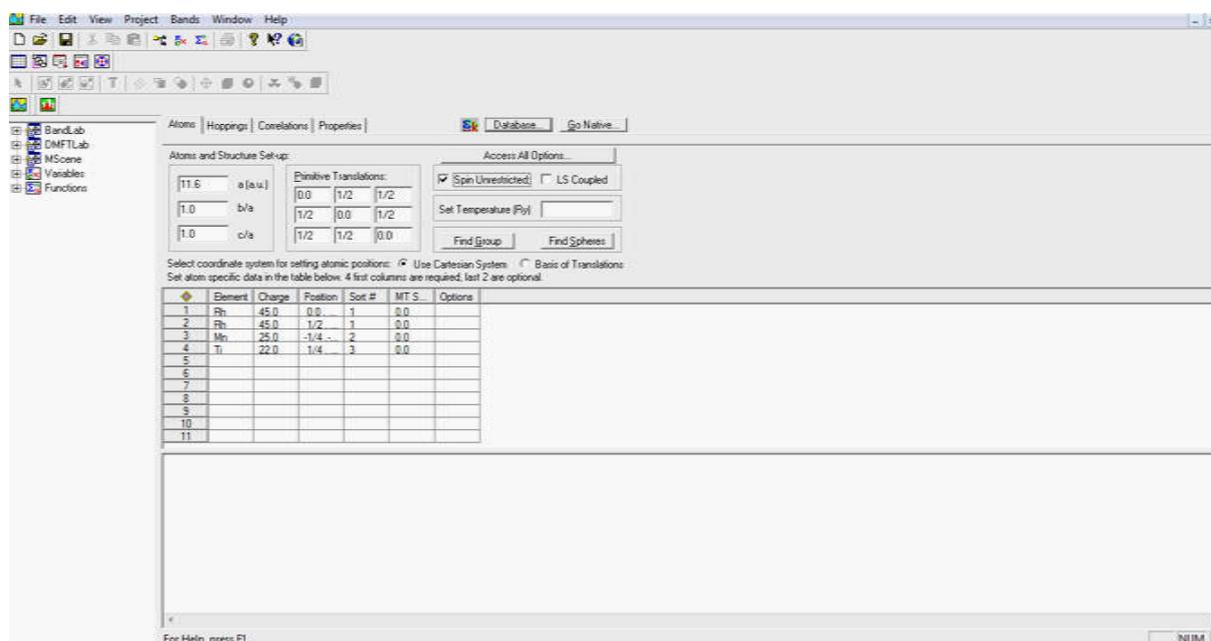


Figure .II. 5: Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

Référence :

- [1] Thèse de magister: étude des propriétés structurale électronique élastique et optique des chalcopyrites $CuLnX_2$
- [2] Frayret, Christine, et al. "LiMSO 4 F (M= Fe, Co and Ni): promising new positive electrode materials through the DFT microscope." *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.47 (2010): p 15512-15522.
- [3] Parr, Robert G. "W. Yang Density functional theory of atoms and molecules." Oxford University Press 1 (1989): p 989
- [4] https://fr.wikipedia.org/wiki/équation_de_Schrodinger
- [5] <http://www.futurasciences.com/sciences/definitions/physique-equation-schrodinger-4751/>
- [6] Schrödinger, Erwin. "Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinem." *Annalen der Physik* 384.8 (1926):p 734-756.
- [7] http://fr.cdn.v5.futurasciences.com/buildsv6/images/mediumoriginal/a/9/a/a9a35096bf_50075664_4751-image2.jpg
- [8] https://fr.wikipedia.org/wiki/Approximation_de_Born-Oppenheimer
- [9] https://fr.wikipedia.org/wiki/équation_de_Schrodinger_solution_de_équation
- [10] Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Сборник статей к мультимедийному электронному учебно-методическому комплексу по дисциплине «физика атома и атомных явлений»/отв. ред. Шундалов МБ; БГУ, Физический факультет.*
- [11] Born, Max, et Robert Oppenheimer. "Zur quantentheorie der molekeln." *Annalen der physik* 389.20 (1927): 457-484.
- [12] https://fr.wikipedia.org/wiki/Approximation_de_BornOppenheimer_équation_de_Schrodinger_électronique
- [13] D. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. part I. Theory and methods. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24(1928):p89-312.
- [14] http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_prt/node23.html.

- [15] Notes de cours sur la Mécanique quantique Université Joseph Fourier, Grenoble ; Master Physique M1 (version: 11 novembre 2015)
- [16] Hohenberg, P., and W. Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Phys. Rev* **136.38** (1964): p864-872
- [17] Sham, Lu Jeu, and Walter Kohn. "One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas." *Physical Review* 145.2 (1966): 561.
- [18] Hartree, D. R. "proc. cambridge Philos." *Soc* 24 (1928): 89.
- [19] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
- [20] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.
- [21] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [22] https://www.univ.sba.dz/lpcma/images/Equations_de_HohenbergKohn_1.
- [23] https://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie_de_la_fonctionnelle_de_la_densité_Théorèmes_de_Hohenberg_et_Kohn
- [24] <http://slideplayer.com/slide/8557662/>
- [25] http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~ajw29/thesis/node11.html#delta_e
- [26] <http://slideplayer.com/slide/6092525/>
- [27] http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~ajw29/thesis/node11.html#ks_onelec
- [28] <http://www.theoretical-physics.net/dev/quantum/dft.html>.
- [29] THESE DE DOCTORAT : Intitulé : *Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages $In_{1-x}Al_xBi$, $M_xCa_{1-x}S$ ($M=Sr$ et Ba), $Ba_xSr_{1-x}S$ et $CeOs_4Sb_{12}$ par la méthode ab initio FP-LMTO.*, Université Djilali Liabes –SBA-(2016)
- [30] Dreizler, Reiner M., and João da Providência. *Density functional methods in physics*. Vol. 123. Springer Science & Business Media, 2013
- [31] Becke, Axel D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Physical review A* **38.6** (1988): p 3098.

[32] Perdew, J. P. "JA Chevary, SH Vosko, KA Jackson, MR Pederson, DJ Singh and C. Fiolhais." *Phys. rev. B* **46** (1992):p 6671

[33] https://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie_de_la_fonctionnelle_de_la_densité_LDA_ou_approximation_de_la_densité_locale

[34] https://en.wikipedia.org/wiki/Local-density_approximation

[35] Dirac, Paul AM. "Discussion of the infinite distribution of electrons in the theory of the positron." *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Vol. 30. No. 2. Cambridge University Press, (1934).

[36] PITARO, ESTELLE. *Modeles theoriques du repliement des proteines*. Diss. Paris 6, 1998.

[37] Ceperley, David M., et Berni J. Alder. "Ground state of the electron gas by a stochastic method." *Physical Review Letters* **45.7** (1980): p566

[38] Hedin, Lars, et Bengt I. Lundqvist. "Explicit local exchange-correlation potentials." *Journal of Physics C: Solid state physics* **4.14** (1971):p 2064.

[39] Perdew, John P., Kieron Burke, et Yue Wang. "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system." *Physical Review B* **54.23** (1996): p 16533.

[40] Zunger, Alex, et Arthur J. Freeman. "Ground-and excited-state properties of LiF in the local-density formalism." *Physical Review B* **16.6** (1977):p 2901.

[41] Moruzzi, Victor L., James F. Janak, and Arthur R. Williams. *Calculated electronic properties of metals*. Elsevier, 2013.

[42] Slater, John C. "A simplification of the Hartree-Fock method." *Physical review* **81.3** (1951): 385.

[43] Mémoire de fin d'étude en master :étude des propriétés structurales ,électroniques élastique des composé à base de scandium.

[44] Thèse doctorat : Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires thèse doctorat 2015.

- [45] Adeshakin, G. E., et al. "Effects of Deformation on the Energies of Metals." *Advances in Physics Theories and Applications* **10** (2012):p 11-19.
- [46] Gill, Peter MW, Ross D. Adamson, and John A. Pople. "Coulomb-attenuated exchange energy density functionals." *Molecular Physics* 88.4 (1996): p 1005-1009.
- [47] https://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie_de_la_fonctionnelle_de_la_densité.solution_numérique_des_équations_de_K-S
- [48] https://en.wikipedia.org/wiki/Kohn-Sham_equations
- [49] https://fr.wikipedia.org/wiki/Zone_de_Brillouin
- [50] <http://perso.univ-lemans.fr/>
- [51] Mémoire de master : Étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques composé Heusler Ir₂MnAs: méthode ab initio
- [52] J.S Slater Wave function in a periodic potential ,*phy.Rev.* **51**(1937) :p846-851
- [53] thèse de magister : étude des propriété structurale électronique élastique et optique des chalcopyrites CuLnX₂.
- [54] THESE DE DOCTORAT: Contribution à l'études propriétés physiques des alliages In_{1-x}Al_x Bi , M_xCa_{1-x}S (M=Sr et Ba) , Ba_xSr_{1-x}S et CeOs₄Sb₁₂ par la méthode ab initio FP-LMTO.
- [55] Mémoire de Master Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques,et optiques des matériaux CuS et CuTe par la méthodeFP-LMTO.
- [56] Mémoire de magister en physique: Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques ,et optiques des matériaux CuS et CuTe par la méthodeFP-LMTO.
- [57] mémoire de master Étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques composé Heusler Ir₂MnAs: méthode ab initio.
- [58] Methfessel, M., Mark van Schilfgaarde, and R. A. Casali. "A full-potential LMTO method based on smooth Hankel functions." *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*. Springer, Berlin, Heidelberg, (1999).p 114-147.
- [59] Ponce, C. A., R. A. Casali, and M. A. Caravaca. "Ab initio study of mechanical and thermo-acoustic properties of tough ceramics: Applications to HfO₂ in its cubic and orthorhombic phase." *Journal of Physics: Condensed Matter* **20.4** (2008):p 045213

[60] THESE DE DOCTORAT. Intitulé : Contribution à l'études propriétés physiques des alliages $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{Bi}$, $\text{M}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$ (M= Sr et Ba), $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ et $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ par la méthode ab initio FP-LMTO.

[61] E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).

[62] mémoire de master Étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques composé Heusler Ir_2MnAs : méthode ab initio.

[63] BENNAR, Faiza. Contribution a l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés binaires XY (X= Lu, Yb et Y= N, Sb, Bi) par la méthode ab initio FP-LMTO. Diss. 2017

[64] Andersen, O. Krogh. "Linear methods in band theory." *Physical Review B* 12.8 (1975): 3060.

[65] Bachelet, G. B., D. R. Hamann, and M. Schlüter. "Pseudopotentials that work: From H to Pu." *Physical Review B* 26.8 (1982): 4199.

[66] thèse de magister: étude des propriétés structurale électroniques élastiques et optique des chalcopyrites CuLnX_2 .

[67] mémoire de majister en physique: Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et optiques des matériaux CuS et CuTe par la méthode FP-LMTO.

[68] <http://www.futurasciences.com/sciences/definitions/physique-equation-schrodinger4751/>

[69] Meyer, Gerd. "Symbiosis of Intermetallic and Salt: Rare-Earth Metal Cluster Complexes with Endohedral Transition Metal Atoms." *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol. 45. Elsevier 2014. 111-178.

[70] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter l'étude de comportement magnétique des alliages d'Heusler Rh_2MnTM ($TM = Ti, Zr, Hf$) et aussi la détermination de ses propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques, cette étude était basée sur la méthode de premier principe **FP-LMTO** [1] utilisant le schéma de l'approximation généralisée du gradient (**GGA**) [2] de la théorie des fonctionnelle de densité (**DFT**) [3]. Le calcul des propriétés structurales a été menée dans trois différents phases magnétiques : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) en deux Structures : la structure régulière $L2_1$ (type Cu_2MnAl) et la structure inverse XA (type Hg_2CuTi) a fin de déterminer les stabilités de chaque élément par conséquence les autres propriétés seront traité avec les données de la structure et la phase la plus stable.

<u>L'éléments</u> <u>chimique</u>	<u>La famille</u>	<u>Numéro</u> <u>atomique</u>	<u>La masse</u> <u>atomique</u>	<u>Configuration</u> <u>électronique</u>	<u>Electronégati-</u> <u>vité</u>
Rh : Rhodium	<i>Métal de</i> <i>transition</i>	45	102,90550 ± 0,00002 u	[Kr] 5s ¹ 4d ⁸	2,28
Mn : Manganèse	<i>Métal de</i> <i>transition</i>	25	54,938044 ± 0,000003 u	[Ar] 4s ² 3d ⁵	1,55
Ti : Titane	<i>Métal de</i> <i>transition</i>	22	47,867 ± 0,0 01 u	[Ar] 4s ² 3d ²	1,54
Zr : Zirconium	<i>Métal de</i> <i>transition</i>	40	91,224 ± 0,0 02 u	[Kr] 5s ² 4d ²	1,33
Hf : Hafnium	<i>Métal de</i> <i>transition</i>	72	178,49 ± 0,0 2 u	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	1,3

Tableau III.1 : généralité les éléments étudiés [4]

III.2 Methode de calculs :

Nos calculs ont été effectués par la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) [5], Cette approche est basée sur la théorie des fonctionnelle de densité (**DFT**) [6, 7] et a été réalisée dans le package Mstudio 7.0 Lmtart [8]. le potentiel d'échange et corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof [9].

La densité de charge et le potentiel effectif ont été développés sur les harmoniques sphériques jusqu'à $l_{max} = 6$ à l'intérieur des sphères et en série de Fourier dans la région interstitielle. Le

nombre de k points dans la zone de Brillouin est effectué en utilisant la méthode de tétraèdre [10]. Le cycle auto cohérent est accompli une fois que la convergence de l'énergie totale calculée atteint 10^{-6} Ry/cellule élémentaire. Le **Tableau III.2** regroupe les valeurs des rayons RMT prises pour chaque position atomique, il a été prise différemment pour chaque composition afin d'éviter le chevauchement des sphères atomiques, le nombre d'ondes planes (NPLW), les énergies de coupure en Rydberg utilisées dans nos calculs. le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme Gibbs a été utilisé pour étudier les propriétés thermodynamiques de Composés Rh2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf).

Matériaux	MTS	NPW	$E_{cut-off}$
Rh2MnTi	Rh : 2.481 Mn : 2.566 Ti: 2.566	5064	86.520
Rh2MnZr	Rh : 2.508 Mn: 2.717 Zr: 2.717	5064	84.327
Rh2MnHf	Rh: 2.419 Mn: 2.620 Hf: 2.620	5064	83.916

Tableau III.2 : RMT des différents sites atomiques donnés en u.a., le nombre d'ondes planes (NPLW) et les énergies de coupure en Ry..

III.3 Les propriétés structurales :

L'étude des propriétés structurales est la clé pour accéder à d'autres propriétés physiques. dans cette partie le principe est d'évaluer la variation de l'énergie totale en fonction du volume de cellule unitaire en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA des composés full-Heusler Rh2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf) sachant que la formule stœchiométrique de ces full Heusler peut se cristalliser dans deux structures : la structure régulière $L2_1$ «type Cu2MnAl» avec le groupe spatial $Fm\bar{3}m$, (no. 225), et la structure inverse « Hg2CuTi-type » groupe spatial $F43m$, (no. 216), La **figure III.1** montre la visualisation des alliages Rh2MnTi, Rh2MnZr et Rh2MnHf dans la structure $L2_1$ de type Cu2MnTi **figure III.1.a** (à gauche). Il est composé de deux atomes de Rhodium (les sphères en rouge) qui occupent les sites Rh1: A (0.0.0) et Rh2: B (0.5, 0.5, 0.5), tandis que l'atome de Manganèse (les sphères en vert) occupe le site Mn: C (0,25, 0,25, 0,25), lorsque l'atome TM (Ti, Zr, Hf) (les sphères en bleu) occupe les sites D (0,75, 0,75, 0,75). En ce qui concerne la Structure Hg2CuTi est en

figure III.1.b (à droite) , les atomes Rh1 occupent les sites A (0.0.0) et Rh2: sites B (0,25 0,25 0,25), mais l'atome Mn occupe les sites C (0,5, 05, 0,5) et TM (Ti, Zr, Hf) occupent les sites D (0,75 0,75 0,75) .

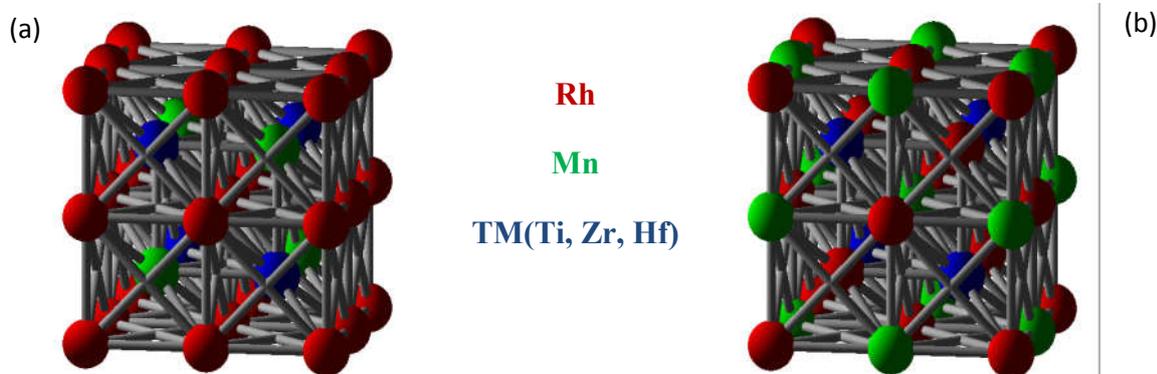


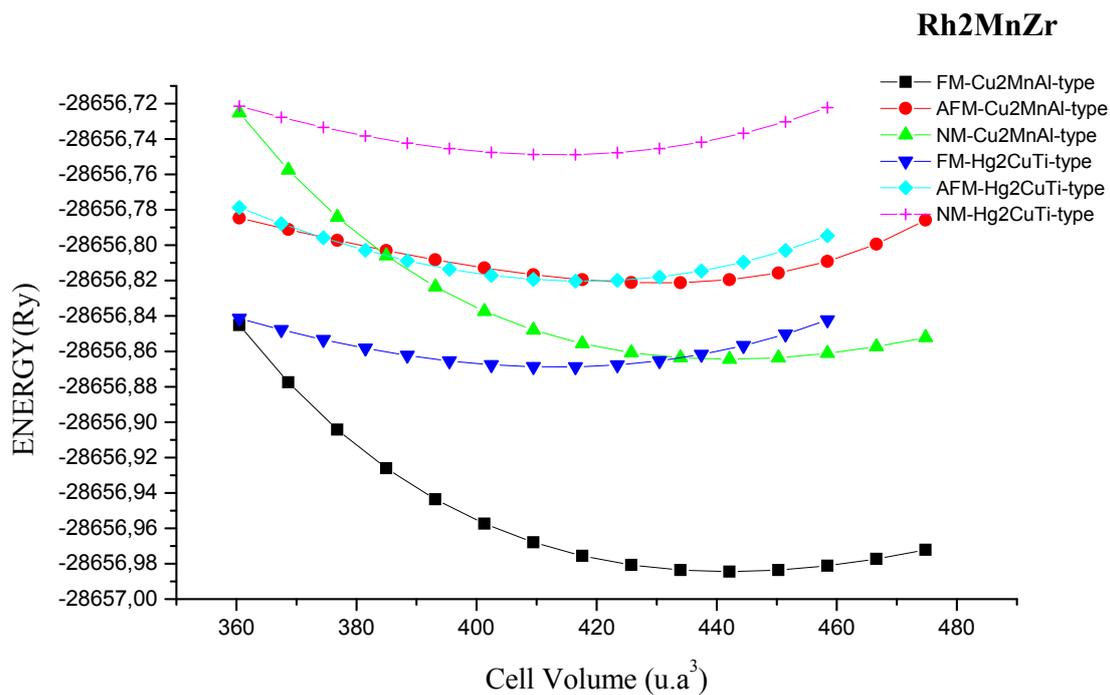
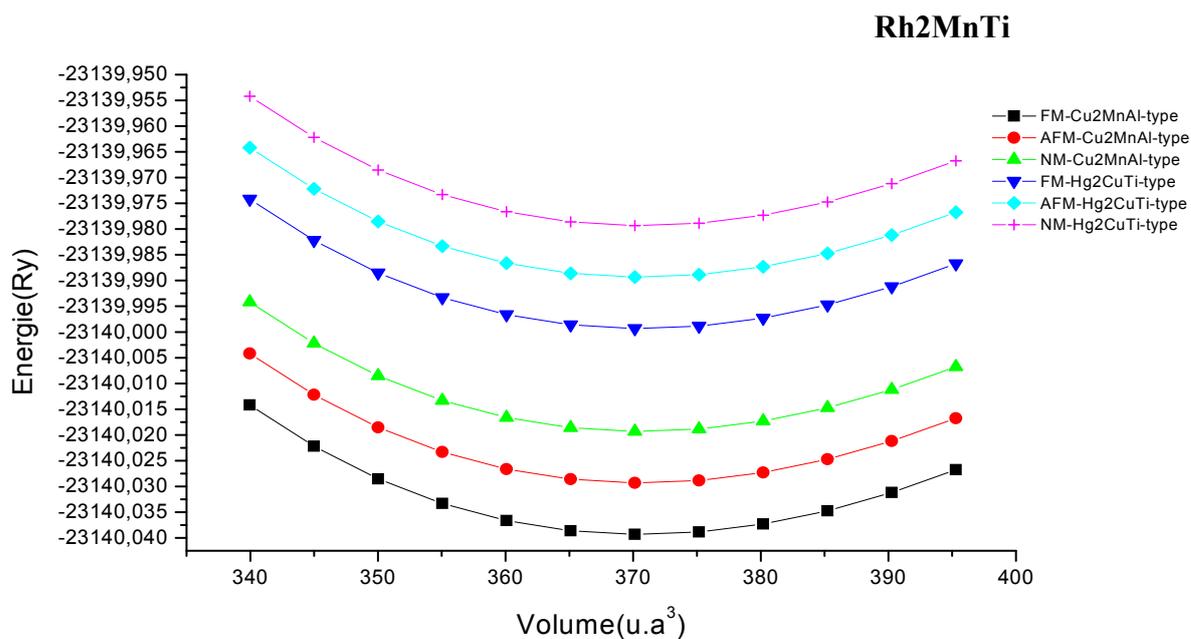
Figure III.1. Structure cristalline optimisée des alliages full-Heusler de la forme Rh2MnZ (Z = Zr, Hf) dans la structure (a) Cu2MnAl et la structure (b) Hg2CuTi

Les courbes obtenues par l'approximation de gradient généralisé GGA en trois états magnétiques pour RhMnTi, Rh2MnZr et Rh2MnHf en **figure III.2** (a ;b ;c) respectivement Il est clair que ces composés présentent la plus basse énergie dans la structure régulière avec une configuration ferromagnétique (FM) comparativement à la structure inverse et aux autre configurations antiferromagnétique AFM et non-magnétique . la structure régulière L21 « Cu2MnAl prototype » et la configuration (FM) sont donc considérées comme l'état fondamental stable pour ces composés de full-Heusler .ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume de l'état le plus stable par l'équation de Murnaghan [11] :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B'_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad \text{III.1}$$

Où E_0 , B et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation

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



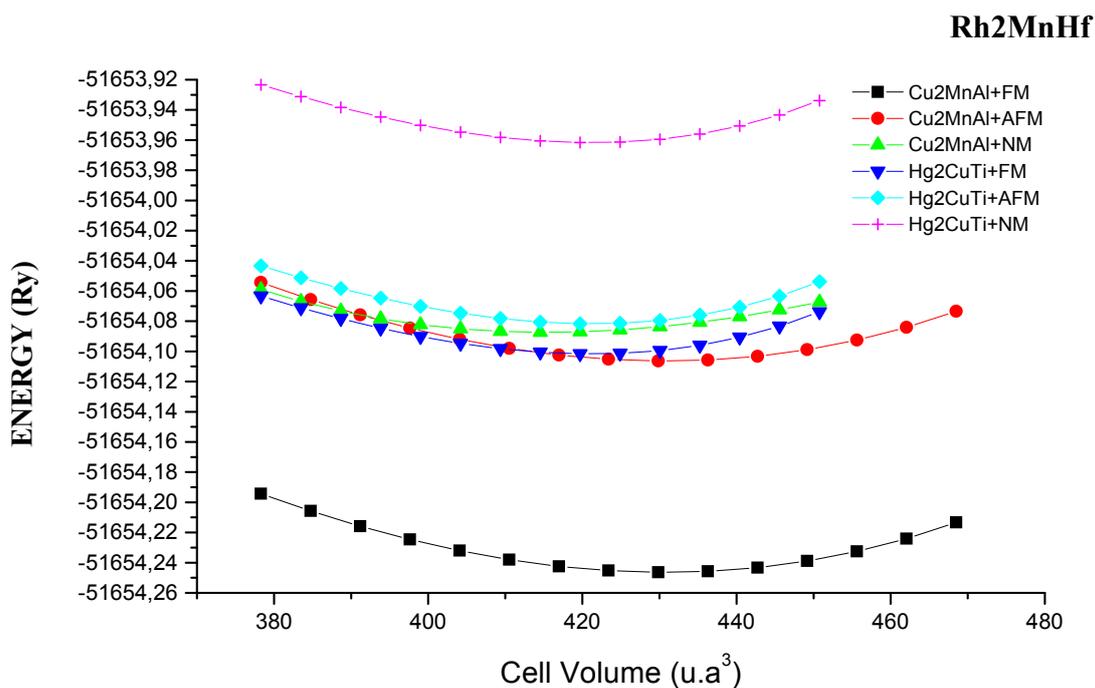


Figure III.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de cellule unitaire pour les alliages Rh2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf) dans les états ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) de Cu2MnAl et Hg2CuTi -types structures

Le paramètre d'équilibre a_0 de la structure $L2_1$ dans l'état ferromagnétique pour chaque éléments est en bon accord avec les résultat obtenu par Sanvito et al. [12]. Le **Tableau III.3** résume l'énergie totale minimale E_0 , le module d'encombrement B_0 et sa dérivé B'_0 des alliages Rh2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf) à 0 K et 0 Gpa avec quelques données théoriques disponibles. Malheureusement, aucune donnée expérimentale n'a été fournie pour ces alliages étudiés. Par conséquent, les résultats peuvent être utilisés comme référence pour l'avenir recherche.

Alliages	Structures + états	a_{eq}	B_0 (GPa)	B'	$V_{eq}(\text{Å}^3)$	$E_{min}(\text{Ry})$
Rh2MnTi	Nos calculs					
	Cu2MnAl+FM	6.04	251,08	4.07302	55.08	-23140.03933
	Cu2MnAl+AFM	5.98	224.56	4.067	53.46	-23140.02245
	Cu2MnAl+NM	6.02	245.61	4.055	54.5	-23140.01156
	Hg2Cu2Ti+FM	6.00	186.53	4.0611	54.00	-23139.9733
	Hg2Cu2Ti+AFM	5.95	165.22	4.0489	52.66	-23139.9697
	Hg2Cu2Ti+NM	5.97	159.34	4.0455	53.00	-23140.9632
Autre		6.15(a)			58,08(a)	

Calculs							
Rh2MnZr	Nos calculs	Cu2MnAl+FM	6.39	245,49	4.74	65.36	-28656.9851
		Cu2MnAl+AFM	6.32	212.42	4.63	63.20	-28656.8287
		Cu2MnAl+NM	6.35	235.77	4,7	64.01	-28656.8633
		Hg2Cu2Ti+FM	6.25	174.90	4.61	61.27	-28656.8689
		Hg2Cu2Ti+AFM	6.24	147.00	3.66	60.80	-28656.8288
		Hg2Cu2Ti+NM	6.22	139.00	3.06	60.16	-28656.8204
	Autre calculs	6.37 ^a		64.50 ^a			
Rh2MnHf	Nos calculs	Cu2MnAl+FM	6.35	235.80	3.57	64.01	-51654.2463
		Cu2MnAl+AFM	6.31	227.65	3.42	62.80	-51654.1083
		Cu2MnAl+NM	6.27	220.50	3.36	61.62	-51654.0873
		Hg2Cu2Ti+FM	6.30	205.80	3.46	62.51	-51654.1017
		Hg2Cu2Ti+AFM	6.28	196.86	3.21	61.91	-51654.0717
		Hg2Cu2Ti+NM	6.26	180.86	3.15	61.32	-51653.9693
	Autre calculs	6.32 ^a		63.22 ^a			

a : Référence [12]

Tableau III.3: Les constantes de réseau d'équilibre calculées a_0 (Å), et les énergies d'équilibre totales E (Ry), équilibre des volumes (Å^3), les modules de compressibilité B (GPa) et leurs premières dérivées B' du alliages Heusler complets Rh2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf) aux états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) de Structures de type Cu2MnAl et Hg2CuTi

III.4 Propriétés électronique:

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution de charges....etc. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément

III.4.1 Les Bandes d'énergies électroniques:

En physique du solide, la **théorie des bandes** est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci [13]. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des « bandes » d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de **bandes d'énergie** [14].

Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie les plus élevées sont les bandes de valence et les bandes de conduction séparées par la zone interdite ou un gap énergétique.

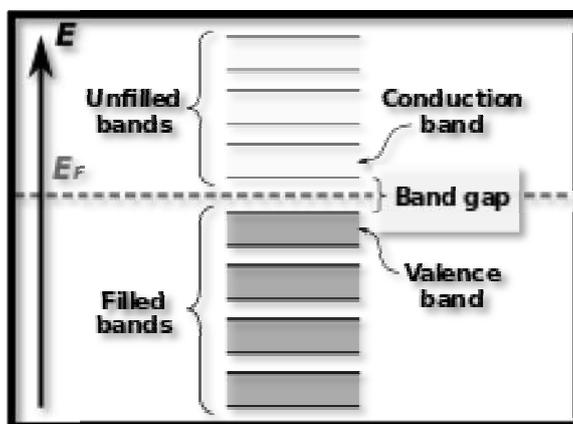


Figure III.3 : Représentation schématisée des bandes d'énergie d'un solide [15].

III.4.2 Les structures de bandes électroniques :

La structure de bandes nous permet d'avoir une visibilité de l'occupation énergétique des électrons dans un cristal et de ce fait de délimiter avec une grande précision les bandes d'énergie permises et par conséquent de déterminer la nature du matériau étudié (isolant, conducteur, semi conducteur) de nos composés. La description de la structure des bandes d'énergie s'effectue dans l'espace des vecteurs d'ondes K, c'est aussi l'espace réciproque. On considère les variations de l'énergie en fonction de K que selon les directions de plus haute symétrie et en se limitant à la première Zone de Brillouin [16]. 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 [17].

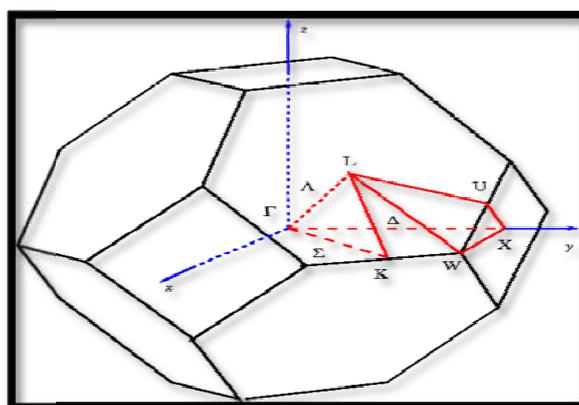
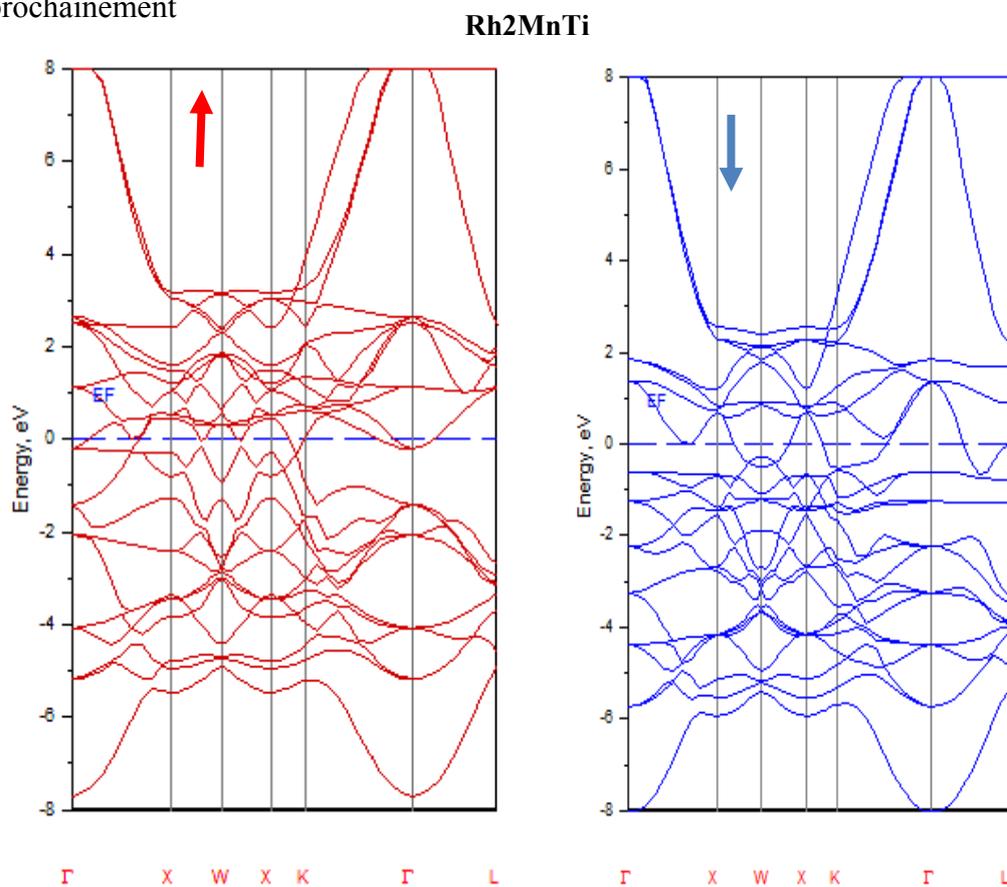
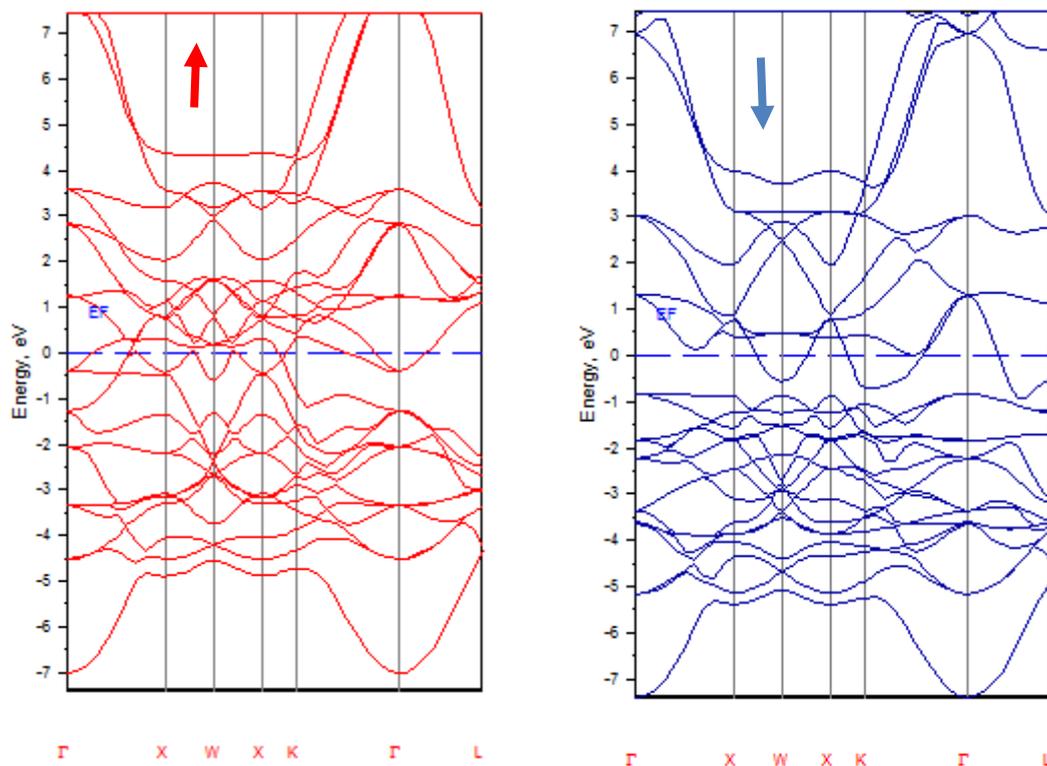


Figure III.4 : Première zone de Brillouin de la maille primitive de CFC [18].

Les propriétés électroniques des alliages Heusler ont été étudiées premièrement par l'interprétation de la structure de bande de spin polarisée. Il est bien connu que l'approximation GGA sous-estime généralement le gap d'énergie [19,20]. Ces résultats ont été obtenus par cette approximation et dans l'état ferromagnétique des Heusler Rh₂MnTM (TM = Ti, Zr, Hf) dans la structure prototype Cu₂MnAl. La **figure III.5** montre respectivement la structure de bande polarisée en spin de Rh₂MnTi, Rh₂MnZr et Rh₂MnHf (tourne vers le haut, tourne vers le bas vers la gauche). Le niveau de Fermi (E_F) est indiqué par la ligne pointillée sur toutes les figures. Le comportement de conduction des ces alliages Heusler peut être observé autour du niveau de Fermi dans les voies de spins majoritaires et minoritaires. Ce comportement résultant de la bande 3d (Mn) et 4d (Rh) traverse ce niveau dans la direction X-W de la zone Brillouin (BZ); donc les composés Rh₂MnTi, Rh₂MnZr et Rh₂MnHf ont une nature métallique. Il est évident d'après notre résultat obtenu que notre composé a un chevauchement métallique au E_F puisqu'il sont des métaux de transition et sont fortement corrélés, en raison de l'approximation utilisée cependant on doit trouver une autre approximation pour résoudre ce problème et qui sera un travail que nous l'entamerons prochainement.



Rh2MnZr



Rh2MnHf

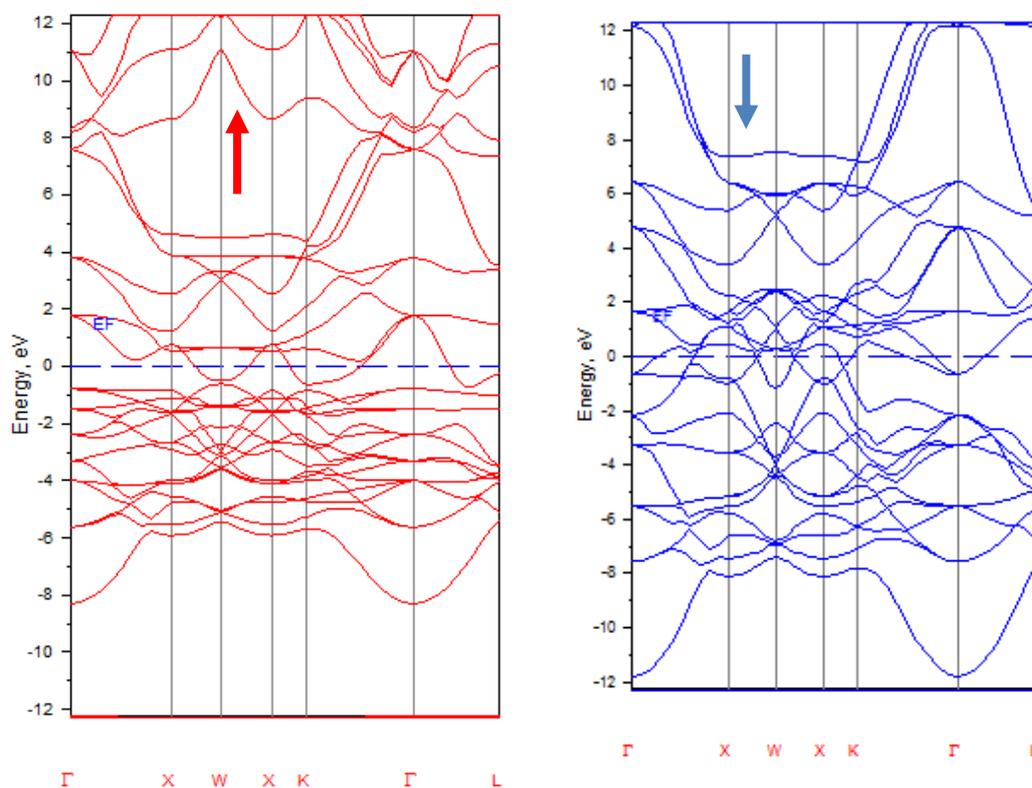


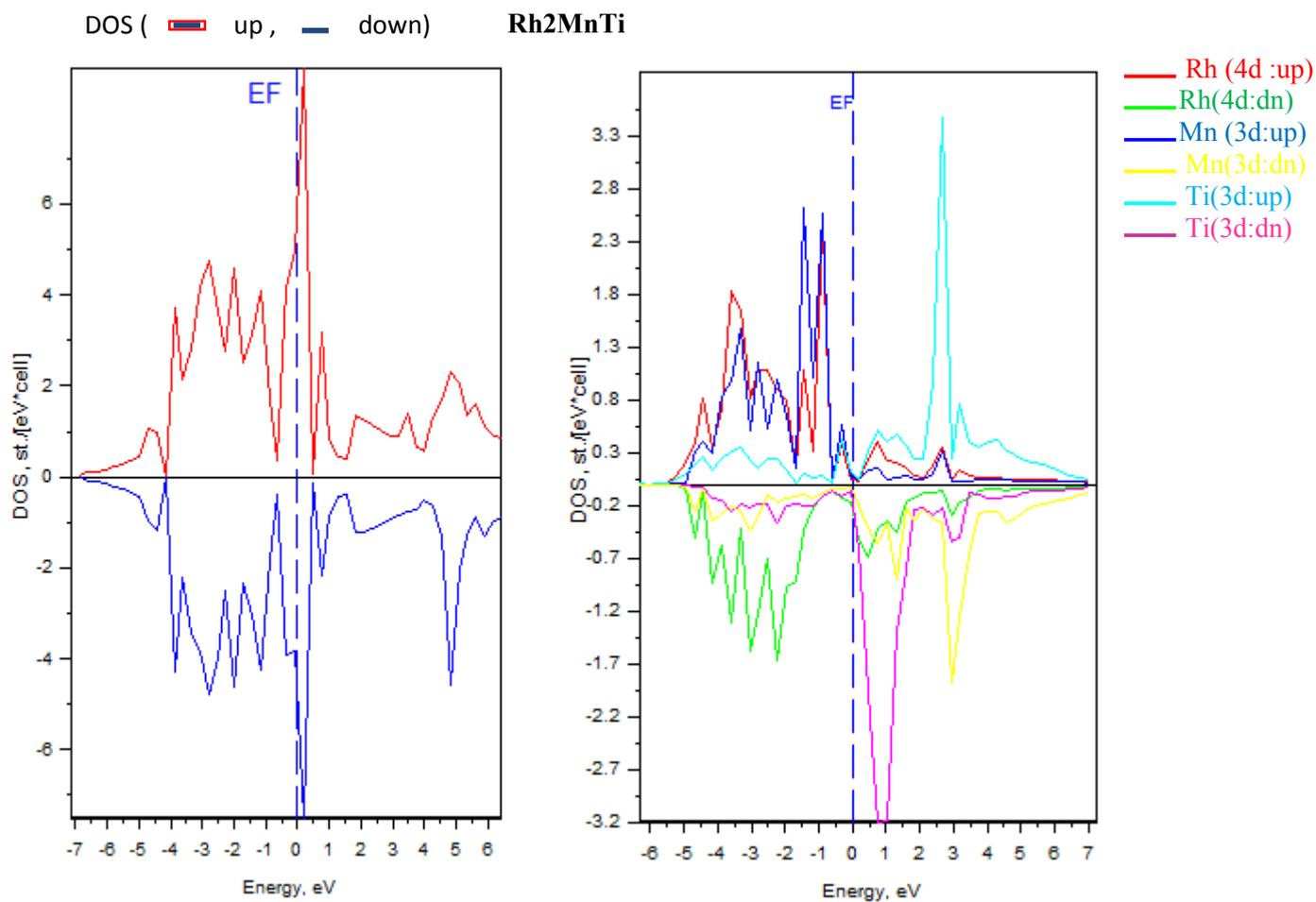
Figure III.5. Les structures de bandes polarisées en spin des alliages Heusler de forme Rh2MnTM (TM = Ti, Zr, Hf) dans l'état ferromagnétique (FM) de structure Cu2MnAl avec les constantes de réseau d'équilibre

III.4.3 Densité d'état

Pour tenter d'élucider la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles, comme le montre les **figures III.6**. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états, on prenant en compte la polarisation en spin (Up et Down), cela nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans le matériau et donc le transfert de la charge électrique.

La figure présente la densité totale d'état (TDOS) et la densité partielle d'état (PDOS) des alliages Heusler Rh₂MnTM (TM =Ti, Zr, Hf). Toutes les courbes ont été tracées à partir des réseaux d'équilibre obtenus par approximation GGA dans le ferromagnétique état de la structure régulière L₂₁ pour chaque alliage. L'énergie dans les courbes de la densité totale TDOS varie de -6 eV à 6 eV. La non-symétrie évidente des deux courbes confirme l'existence du magnétisme dans les deux alliages.

De plus, les états électroniques haut-bas sont autour de la zone de niveau de Fermi dans toutes les courbes, ce qui indique un comportement métallique de Rh₂MnTi, Rh₂MnZr et Rh₂MnHf. Ce comportement est le résultat de la contribution entre les orbitales «d» et «f» de les atomes Rh, Mn, Ti, Zr et Hf. Il est également remarquable l'absence de différence d'énergie au niveau de Fermi pour tous les composés, ni spin up ni spin down, qui a confirmé le comportement des métaux ferromagnétiques dans ces composés.



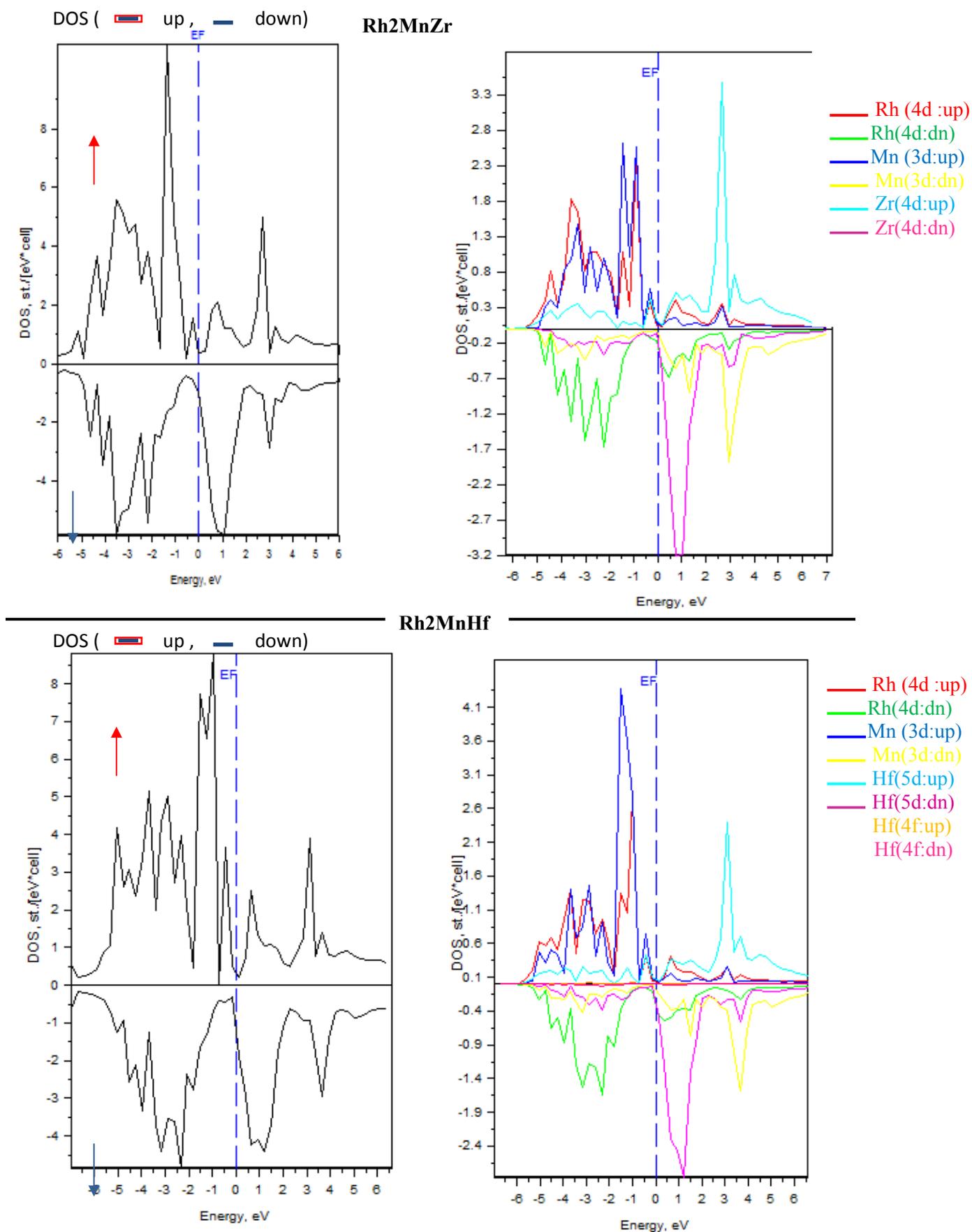


Figure III.6: la densité totale (TDOS) et partielle d'état (PDOS) pour le full-Heusler alliages de forme Rh_2MnTM ($TM = Ti, Zr, Hf$) à l'état ferromagnétique (FM) de structure Cu_2MnAl

III 5 Les propriétés élastique :

Le traitement des propriétés élastiques fournit de nombreuses informations sur le comportement mécanique (stabilité, ductilité, fragilité, etc.) du composé. Ce type d'informations est particulièrement utile dans le domaine de l'industrie et de la fabrication d'appareils. Cela aide également à comprendre la nature des forces en interaction agissant dans les solides.

Les propriétés dépendent des constantes élastiques. ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux l'effet de la pression hydrostatique nous permet de comprendre les interactions interatomiques, la stabilité mécanique et les mécanismes de transition de phase. Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} [21]. On a évalué ces coefficients par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [22]. Ainsi pour les calculer, on a utilisé la méthode de Mehl [23-24].

Le cristal est stable à condition que les relations suivantes soient réalisées :

$$\begin{aligned}
 & \checkmark C_{11} - C_{12} > 0 \\
 & \checkmark C_{11} + 2 C_{12} = 3B \\
 & \checkmark C_{44} > 0
 \end{aligned}
 \tag{III.3}$$

Pour le calcul des coefficients C_{11} et C_{12} on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix}
 \tag{III.4}$$

Ou δ est la contrainte appliquée

L'application de cette règle change la valeur de l'énergie totale en:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O[\delta^4]
 \tag{III.5}$$

Le module de compressibilité B est [25] :

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{III.6}$$

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné à l'expression suivante :

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

L'énergie total devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^2 + O[\delta^4]$$

III.8

La variation de l'énergie totale de tenseurs de déformation en fonction du carré de tenseur des full Heusler Rh₂MnTM (TM=Ti, Zr, Hf) en utilisant l'approximation GGA dans est illustré dans les **figure III.7**

En combinant les équations III. 3 et III. 6 ; on peut déterminer facilement les constantes élastiques C₁₁ et C₁₂ alors que la troisième constante C₄₄ est déduite directement de l'équation III. 7

A partir de la détermination des constantes élastiques C₁₁, C₁₂, et C₄₄ il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques) telle que le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, module d'Young E, le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B / G des alliges d'Heusler Rh₂MnTM (TM=Ti, Zr, Hf) à pression 0 et température 0K, qui sont résumées dans le Tableau III. 4 obtenu par l'utilisation de GGA et donnée par les équations suivantes [26] [27] :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{III.9}$$

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{III.10}$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad \text{III.11}$$

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad \text{III.12}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

III.13

D'après les résultats de **Tableau III. 4** les modules de compressibilité des alliages de full Heusler Rh2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf) sont de 5% à 7% plus élevés que les valeurs obtenues à partir de l'équation d'état de Murnaghan ajustée. Cela indique la précision de nos constants élastiques calculés. Le module de cisaillement (G) est lié aux constantes élastiques du second ordre [28]. Les valeurs élevées de G signifient que Rh2MnTM (TM =Ti, Zr, Hf) est à peine déformée. Le module d'Young E est le rapport entre la contrainte et la déformation, et est utilisé pour mesurer la rigidité du solide [29]. Dans ce cas, il est clair que les full Heusler Rh2MnTi, Rh2MnZr, Rh2MnHf présentent une rigidité élevée. L'anisotropie élastique de Rh2MnTM (TM =Ti Zr, Hf) a été quantifiée en calculant le facteur d'anisotropie A. Par définition : si A a une valeur égale à 1 le matériau est isotrope; s'il est différent alors 1 le matériau est anisotrope, donc Rh2MnTi, Rh2MnZr et Rh2MnHf sont anisotropes.

Le coefficient de Poisson est mesuré pour les matériaux polycristallins pour étudier leur dureté. Cela suggère également une contribution ionique élevée dans la liaison intra-atomique pour les trois composés [30]. Le rapport B / G calculé est de 1.99 pour Rh2MnTi et 2,00 pour Rh2MnZr et de 2.03pour Rh2MnHf selon la formule empirique de Pugh donc on peut dire que Les trois matériaux se comportent de manière ductile [31].

Composé	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	A (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	B/G
Rh2MnTi	370.56	190.6	150.4	1.72	267.3	131.2	321.8	0.29	1.99
Rh2MnZr	366.54	189.18	147.65	1.67	248.3	124,04	319.00	0.29	2.00
Rh2MnHf	356.08	181.06	138.07	1.49	239.4	117.85	303.71	0.29	2.03

Tableau III.4 Les constantes élastiques C_{ij} (GPa), le facteur d'anisotropie A (GPa) module de masse B (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport de Pugh B / G pour le plein -Alliages Heusler de forme Rh2MnTM (TM = Ti, Zr, Hf) dans l'état fondamental ferromagnétique (FM) de structure Cu2MnAl avec des constantes de réseau d'équilibre

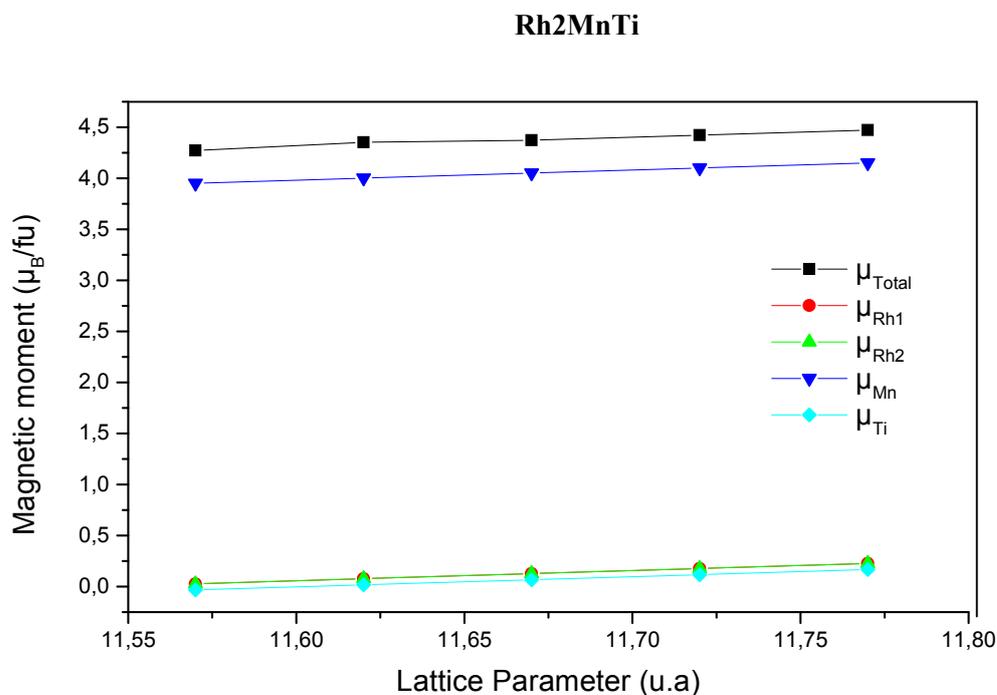
III. 6 Les propriétés magnétiques :

Comme précisé au début, parmi les buts de notre travail est d'examiner le comportement magnétique des alliages de full Heusler tant que ces alliages possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers

phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli [32]. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature interactions d'échange dans ces systèmes. Cependant, la majorité des alliages de Heusler sont ferromagnétiques.

Galanakis et al. [33] ont montré que dans le cas des alliages Heusler métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater Pauling $M_t = N_v - 24$, où N_v est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 24 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail Rh_2MnTM ($TM = Ti, Zr, Hf$),

Les moments magnétiques totaux et partiels des alliages Heusler, Rh_2MnTi , Rh_2MnZr , Rh_2MnHf ont été calculés par approximation GGA dans l'état ferromagnétique d'une structure de type Cu_2MnAl . Les résultats sont résumés dans le **Tableau III.5** et sont en bon accord avec les données obtenues par Sanvito et al. [11].



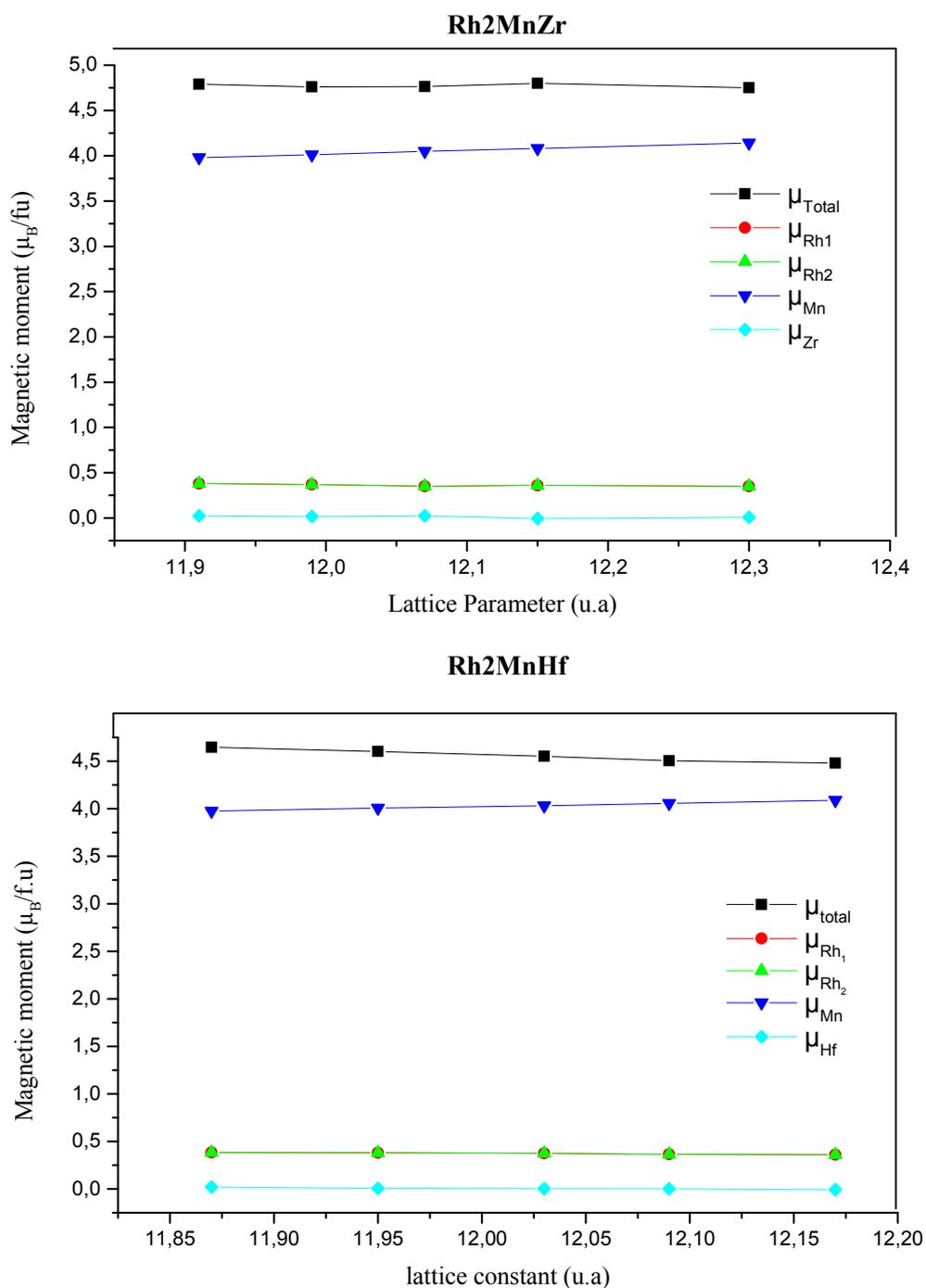


Figure III.7. Moments magnétiques totaux et partiels μ_B en fonction de la constante de réseau pour le plein-Heusler alliages de forme Rh_2MnTM ($TM = Ti, Zr, Hf$) à l'état ferromagnétique (FM) de structure Cu_2MnAl

On peut observer que les moments magnétiques totaux et partiels pour les atomes de Rh et Ti, Zr, Hf diminuent avec de petites valeurs. Bien que les moments magnétiques des atomes de Mn fournissent une plus grande contribution augmentant avec l'augmentation des paramètres du réseau, ce comportement peut être le résultat d'une diminution des interactions

électroniques tant que les structures cristallines sont plus développées. Si ces résultats sont confirmés expérimentalement, les alliages Heusler Rh₂MnTi Rh₂MnZr et Rh₂MnHf pourraient trouver des applications vitales pour la fabrication de dispositifs magnétiques dans un proche avenir.

Alloy	a_{eq}	M_{Tot} (μ_B)	M_{Rh1} (μ_B)	M_{Rh2} (μ_B)	M_{Mn} (μ_B)	$M_{Zr,Hf}$ (μ_B)
	6.04	4.372	0.127	0.127	4.051	0.067
Rh₂MnTi		4.35				
nos	6.39	4,764	0.358	0.358	4,048	0,024
calculation						
Rh₂MnZr						
Autrs	6.37 ^a	4.75 ^a	-	-	-	-
calculs						
Nos calculs	6.35	4,603	0,380	0,380	4,005	0,00615
Rh₂MnHf						
Autrs	6.32 ^a	4.74 ^a	-	-	-	-
calculs						

a: Réf [12]

Tableau III.5 : Moment magnétique partiel total calculé pour les alliages Heusler de forme Rh₂MnZ (Z = Zr, Hf) à l'état ferromagnétique (FM) de structure Cu₂MnAl avec des constantes de réseau d'équilibre

III. 7 Les Propriétés thermodynamiques :

L'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est d'une importance capitale pour approfondir nos connaissances sur leurs comportements spécifiques lorsqu'ils sont soumis à des contraintes sévères telles qu'un environnement à haute pression et à haute température.

Par conséquent, pour étudier les propriétés thermodynamiques à haute température et haute pression des alliages de Full-Heusler Rh₂MnTM (TM= Ti, Zr, Hf), nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique Debye, modèle qui a été appliqué avec succès à des composés similaires [34]. Nous appliquons ici le modèle de Debye, quasi-harmonique, implémenté dans le pseudo-code Gibbs [35,36]. Afin de faire les alliage Rh₂MnTM (TM= Ti, Zr, Hf), des matériaux approprié pour la fabrication de dispositifs et d'autres applications industrielles, nous avons calculé divers paramètres thermodynamiques en fonction de la température (dans un intervalle de 0°K à 1200 °K) où le modèle quasi-harmonique reste pleinement valide. Les effets de pression ont été étudiés entre 0 et 25 GPa. Le modèle quasi harmonique de Debye

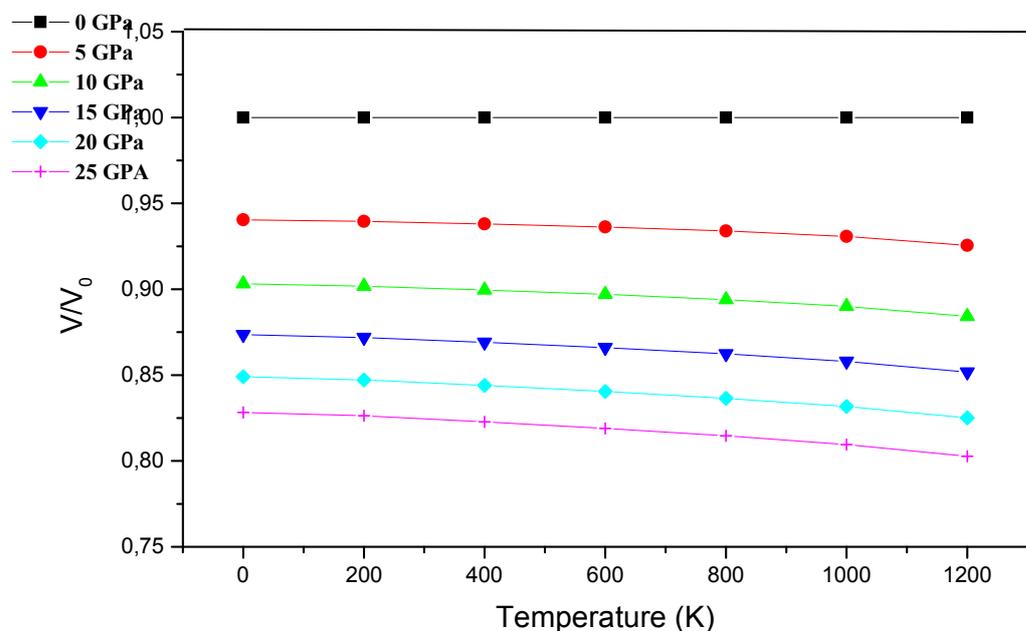
nous permet d'obtenir toutes les paramètres thermodynamiques à partir des points d'énergie-volume calculés, dans lesquels la fonction de Gibbs $G(V; P; T)$ est exprimée comme suit:

$$G(V, P, T) = E(V) + P \cdot V + A_{vib}[\theta_D(V), T] \quad \text{III.14}$$

$E(V)$ est l'énergie totale par unité de cellule, $P \cdot V$ correspond à la constante de pression hydrostatique, θ_D est la température de Debye, et A_{vib} l'énergie vibratoire de Helmholtz.

Les grandeurs thermodynamiques étudiées, en l'occurrence leur évaluation et leur évolution en fonction de la température (dans une plage de 0°K à 1200 °K) et à différentes pressions (0, à 25 GPa) de l'alliage Heusler Rh2MnTM (TM=Ti, Zr, Hf) sont : le volume (V), le Bulk Modulus B_0 , la capacité thermique à volume constant (C_v), capacité thermique, Alpha (α), la température de Debye (θ_D)

Rh2MnTi



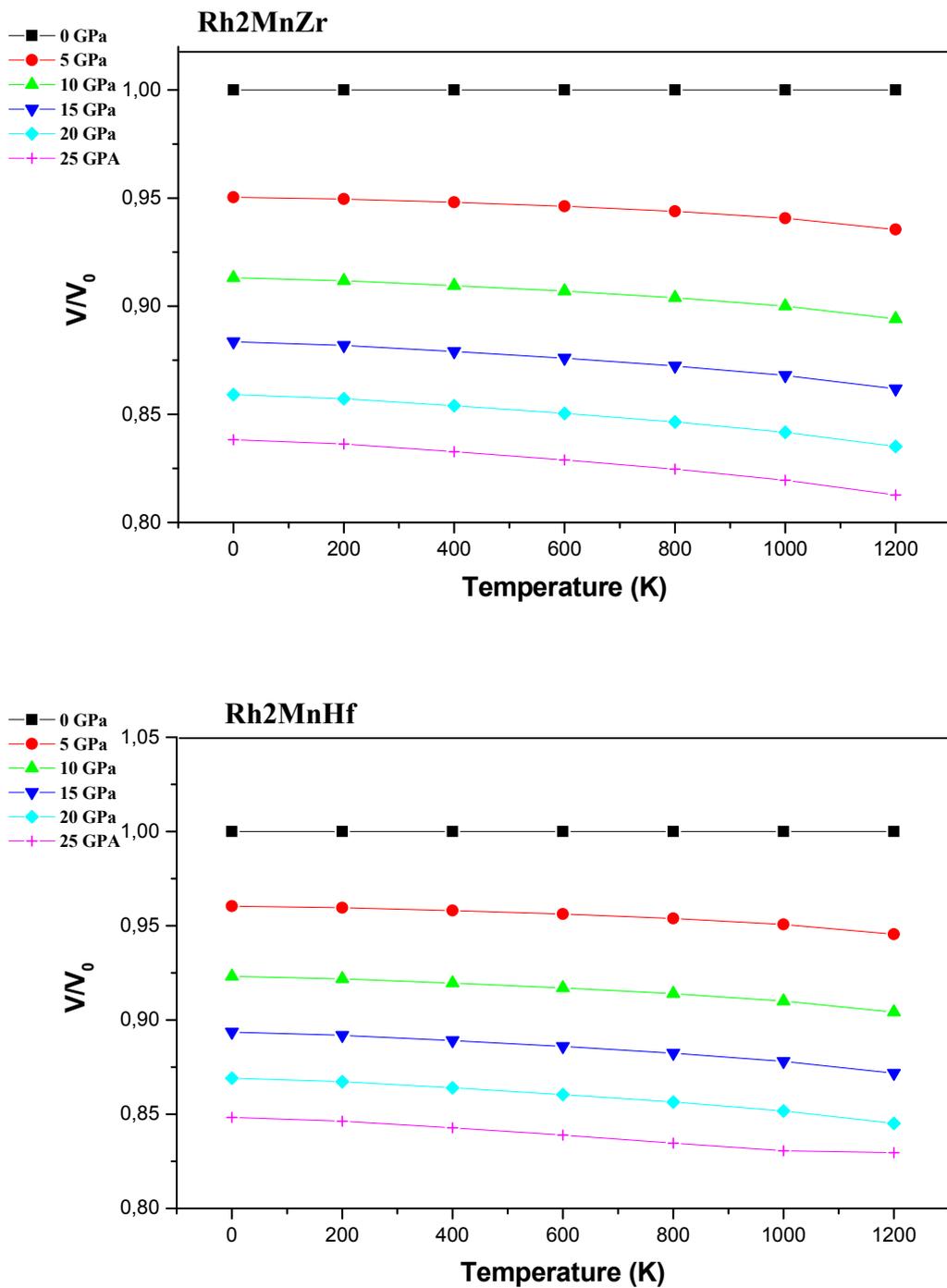
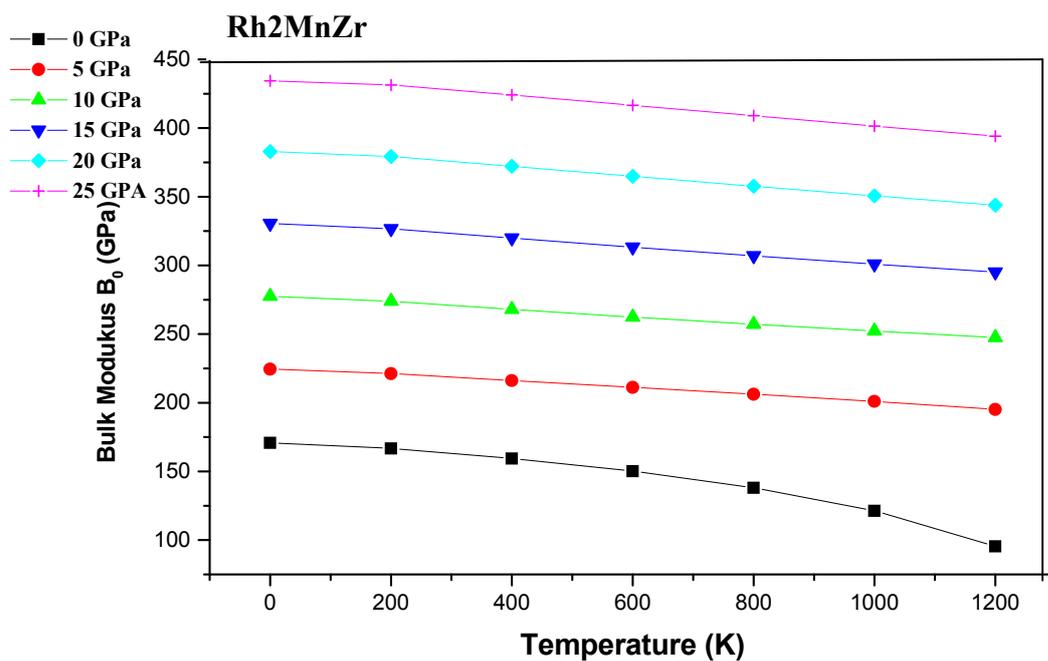
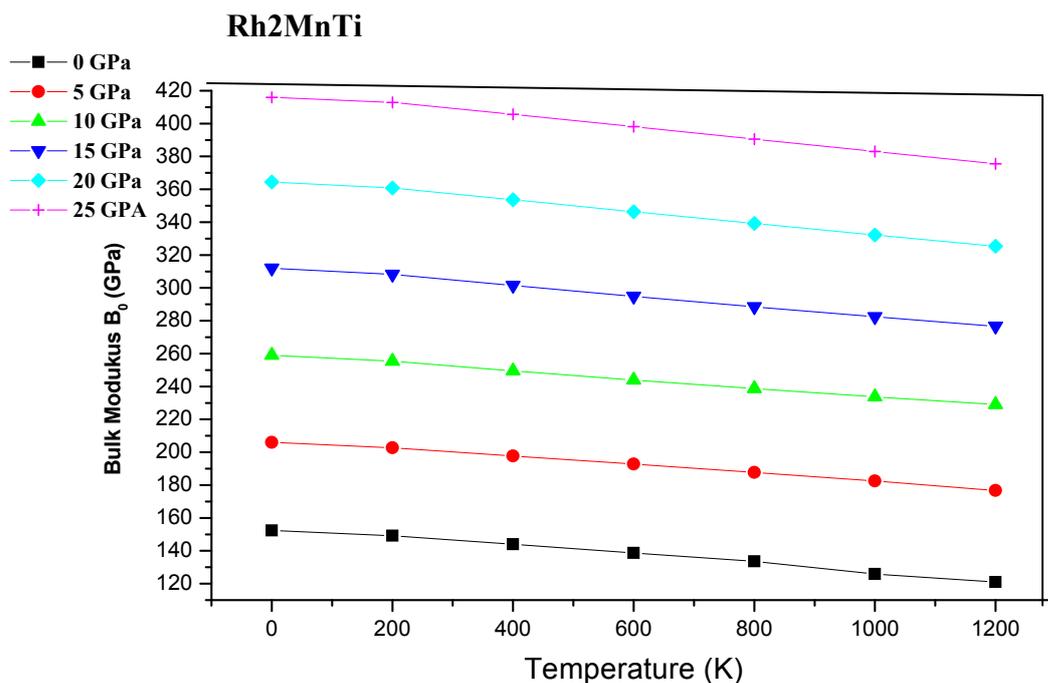


Figure III.8 Variation de volume en fonction de température et pression des alliages full-Heusler Rh2MnTM (TM=Ti, Zr, Hf)



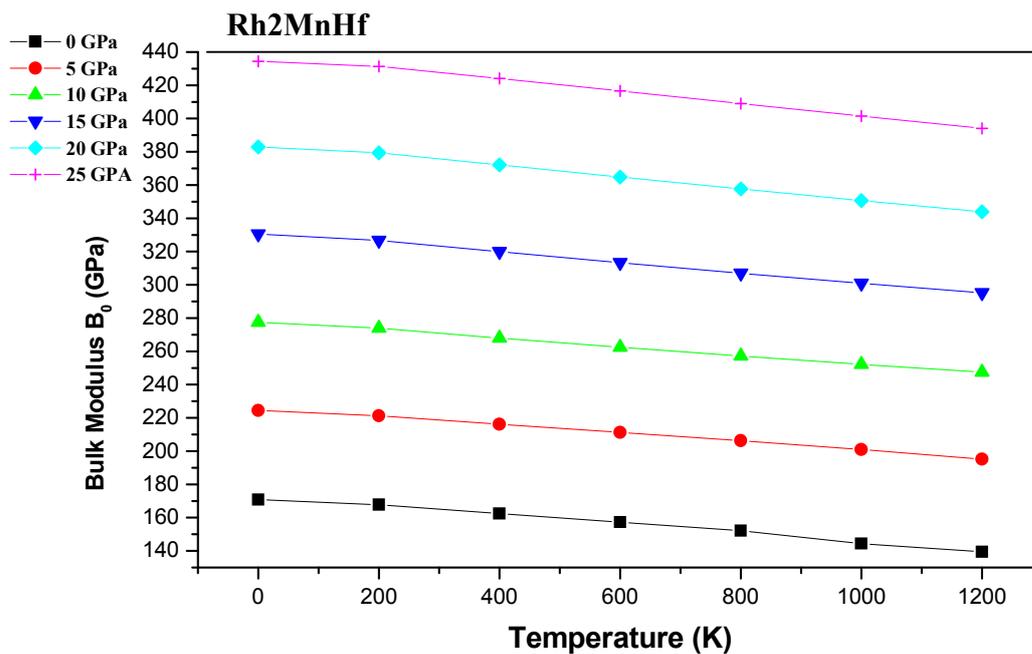
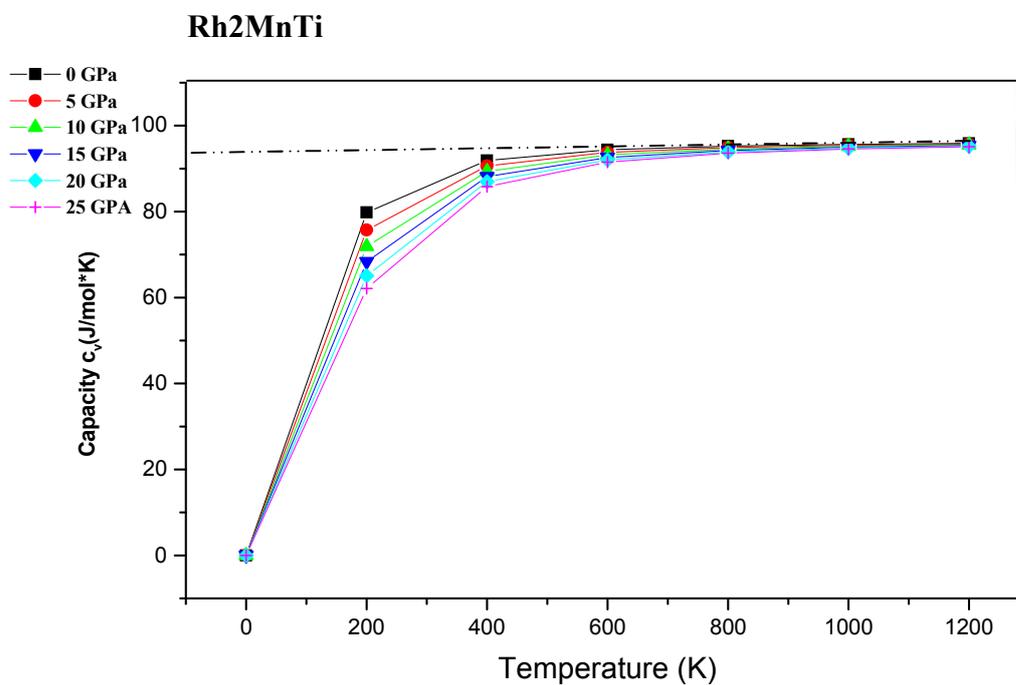


Figure III.9 Variation du Bulk Modulus en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages full-Heusler de forme Rh_2MnTM ($TM = Ti, Zr, Hf$)



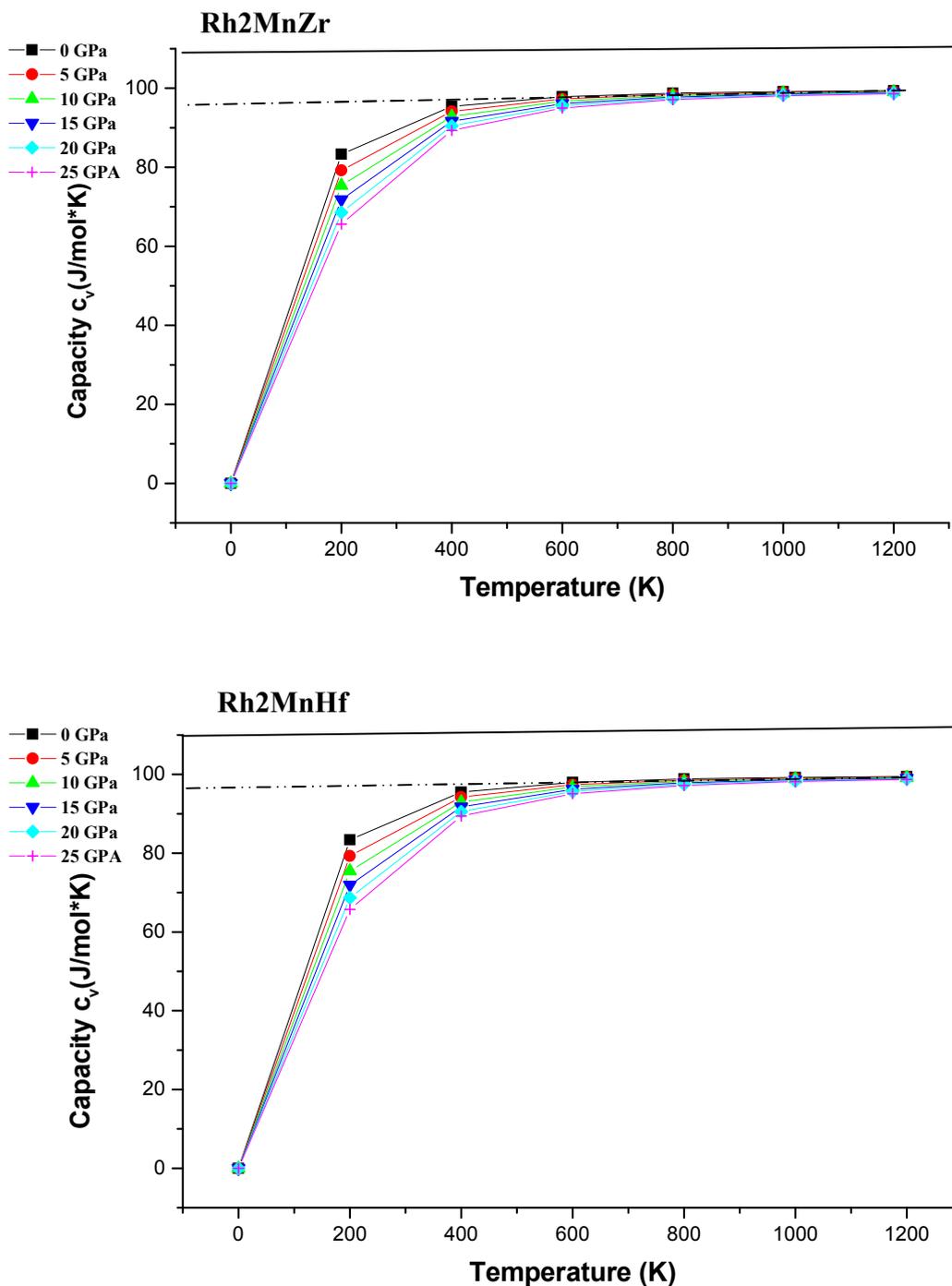
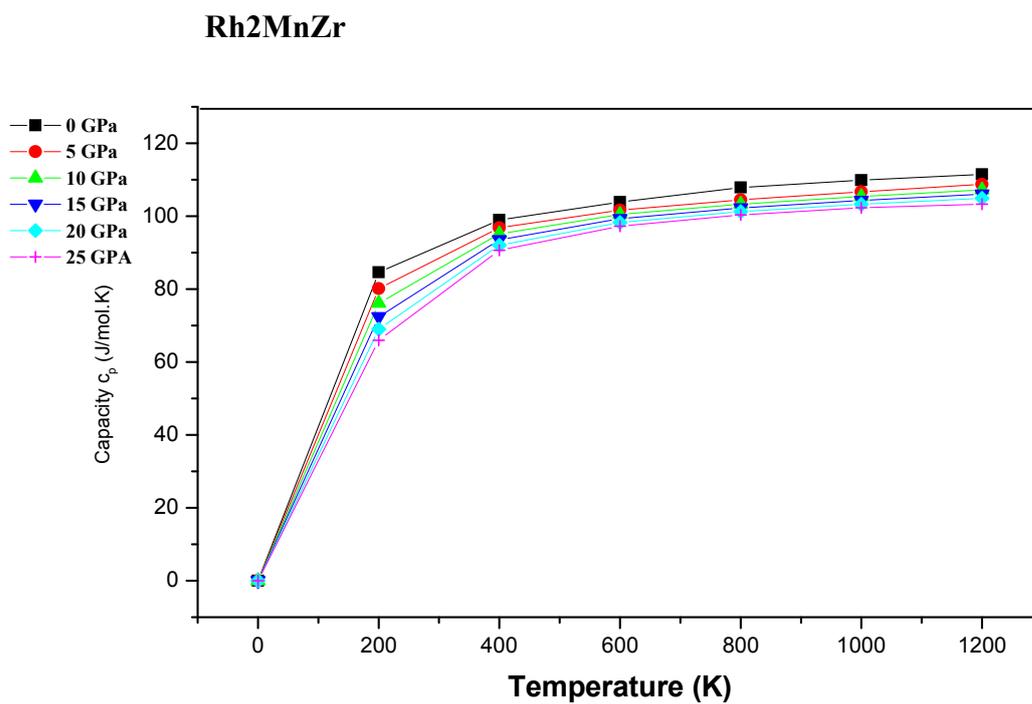
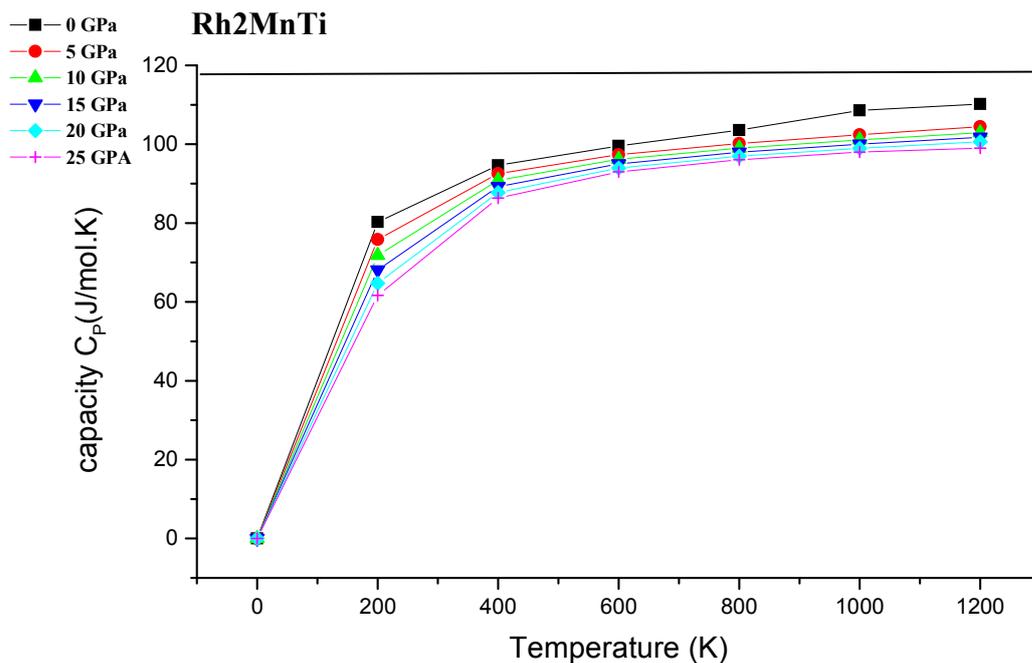


Figure III.10 Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages full-Heusler de forme Rh_2MnTM ($TM = Ti, Zr, Hf$)



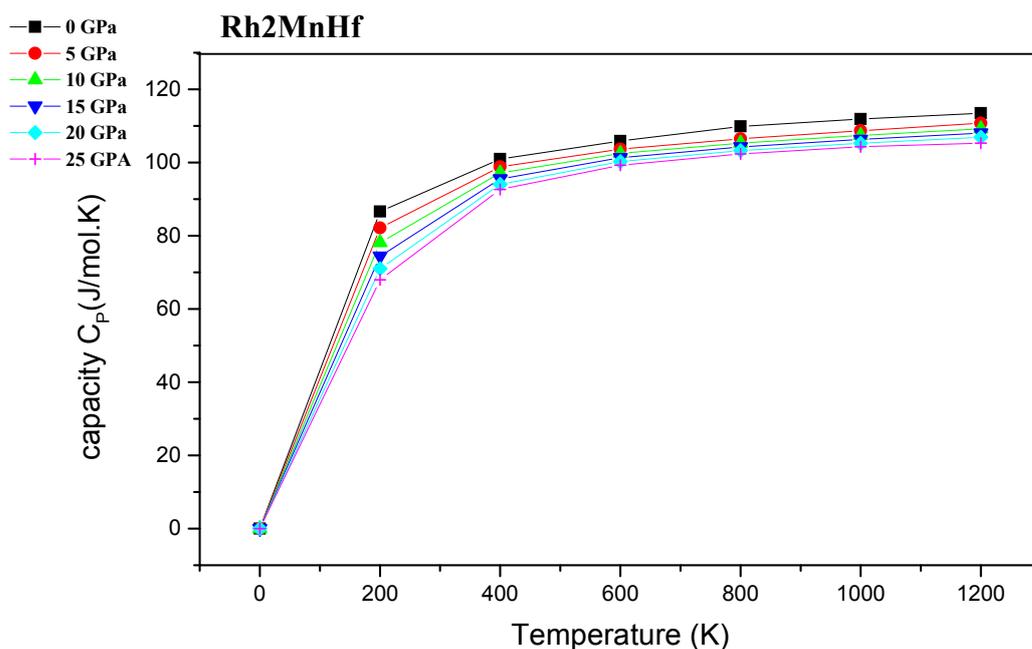
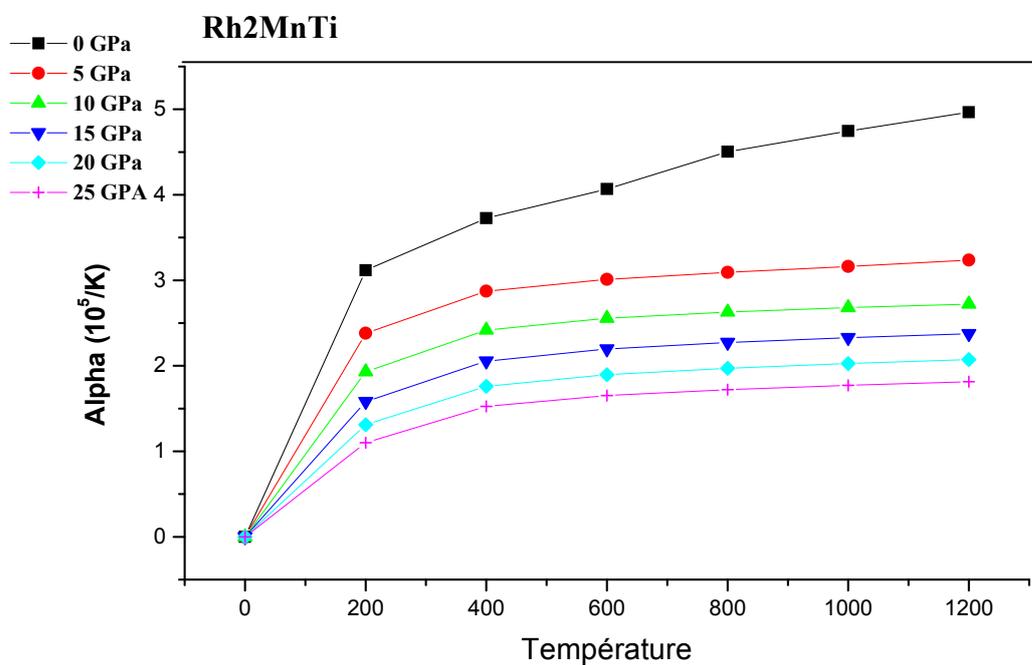


Figure III.11 Capacité calorifique à pression constante C_P avec la température à différentes pressions pour les alliages full-Heusler de forme Rh_2MnTM ($TM = Ti, Zr, Hf$)



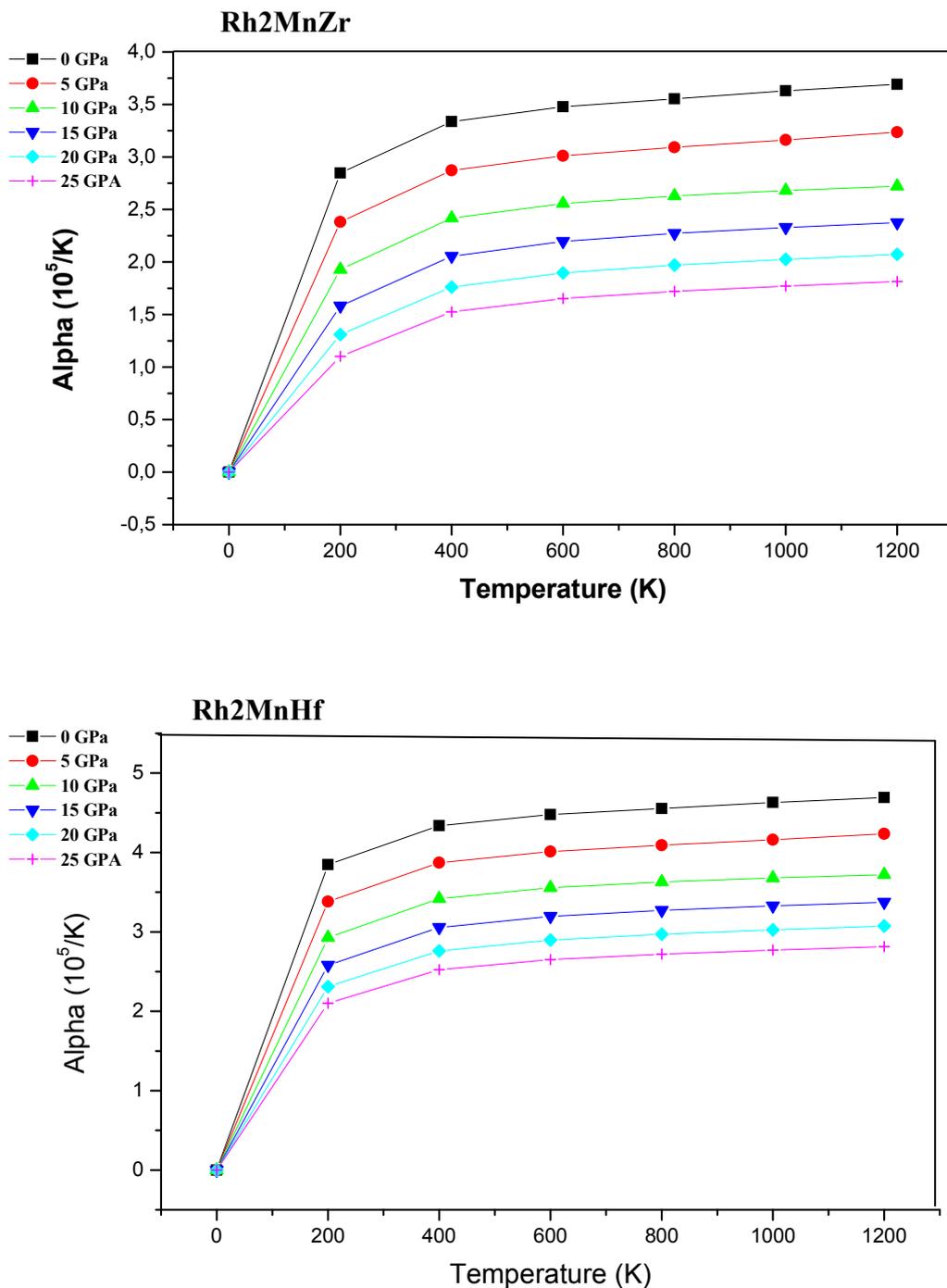
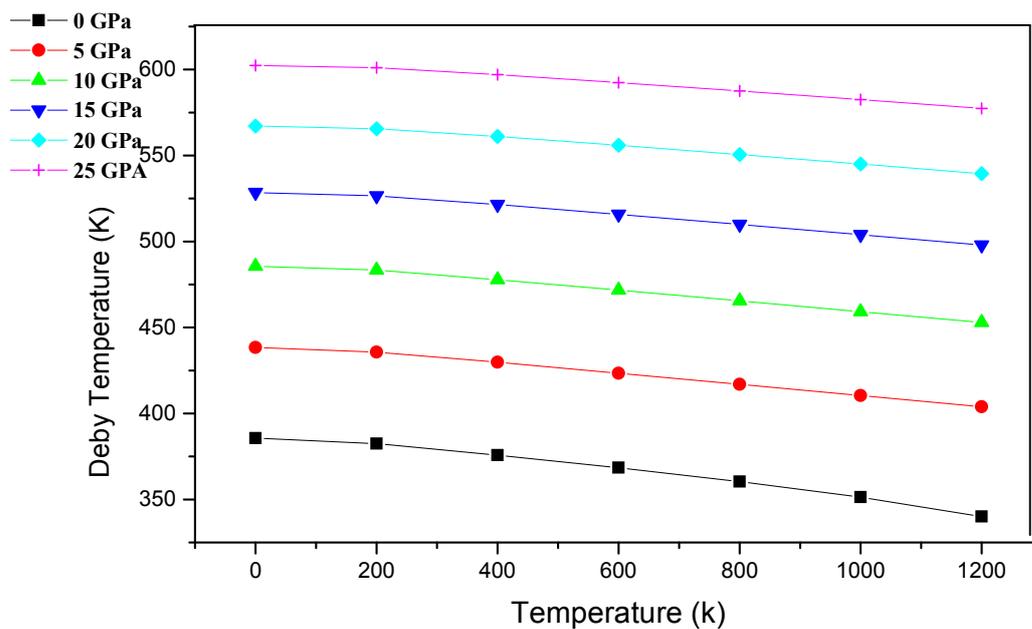
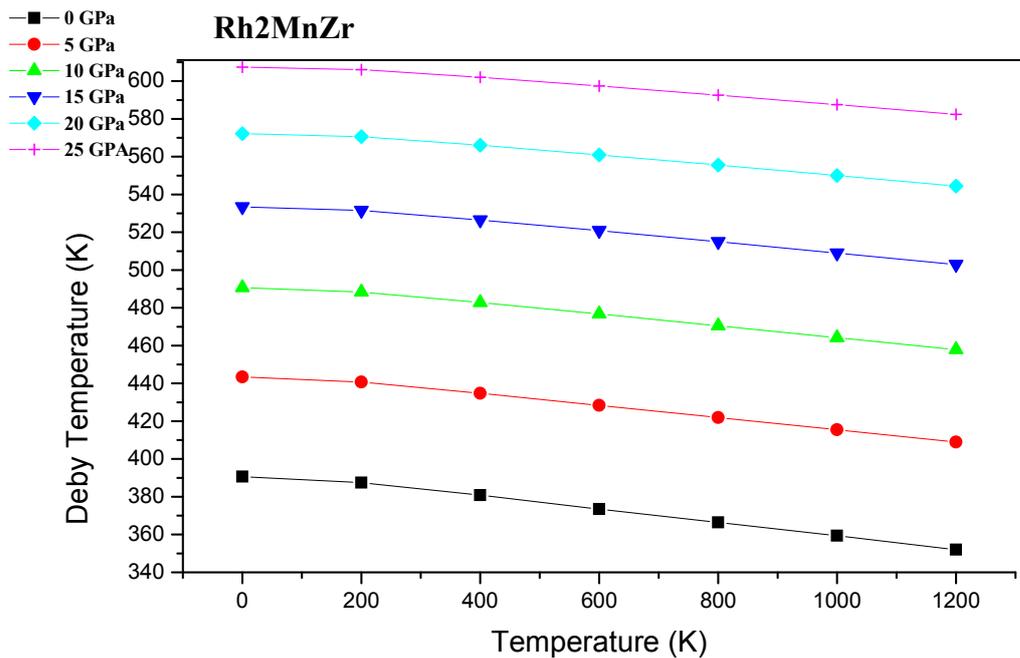


Figure III.12. Coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages full-Heusler de forme Rh_2MnTM ($TM = Ti, Zr, Hf$)

Rh₂MnTi



Rh₂MnZr



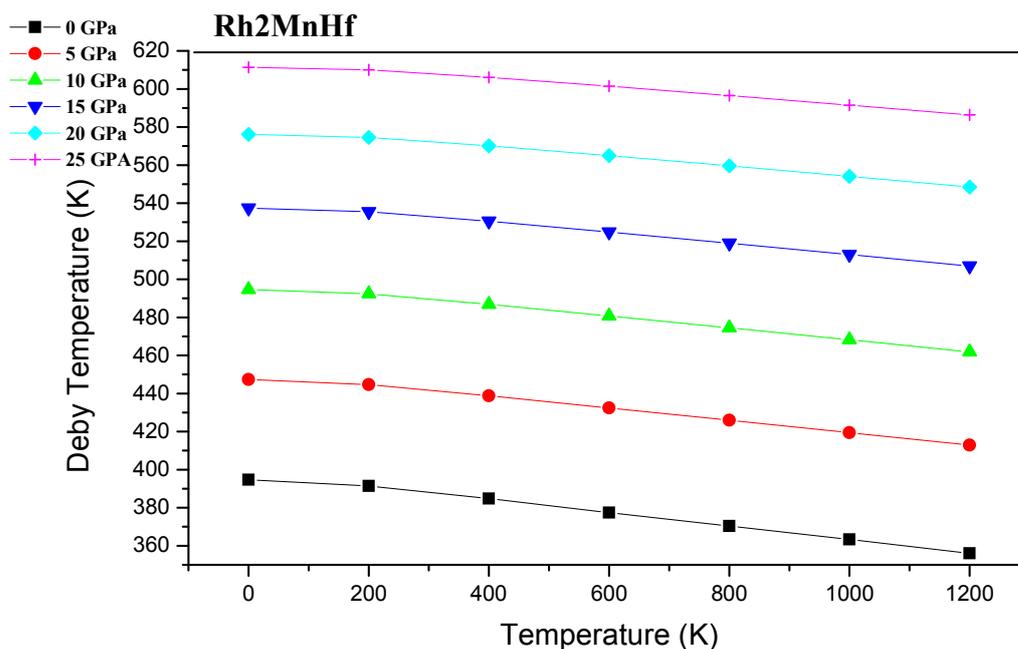


Figure III.13 . La variation de la température Debye en fonction de la température à différentes pressions pour alliages full-Heusler de la forme Rh_2MnTM ($TM = Ti, Zr, Hf$)

La figure III. 8 montre que le volume de la cellule primitive dépend de la température. Le rapport V / V_0 dans tous les courbes de la figure est stable lorsque la pression est égale à 0 GPa à toutes les températures, cependant le rapport diminue avec de petites valeurs lorsque $T > 200K$.

Le Bulk Modulus est un facteur important pour déterminer la résistance des matériaux. La figure III.9 Montre que le module de masse des présents alliages augmente avec l'augmentation de la pression, mais on peut également observer qu'il diminue linéairement pour des valeurs de température plus élevées. Les variations de la capacité thermique en fonction de la température de 0 à 1200K pour l'alliage Heusler Rh_2MnTM ($TM = Ti, Zr, Hf$) sont données sur la figure III. 10,. On peut remarquer que toutes les courbes partent de 0 et augmentent exponentiellement avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur égale à 600K, mais lorsque T atteint des valeurs égales à 700K et au-dessus, l'augmentation devient légèrement constante et tend vers une valeur appelée le petit Debye - petit limit [37] qui ont été trouvés autour de 92,30J/mol K pour le Rh_2MnTi et 95. 81J / mol K pour l'alliage Heusler Rh_2MnZr et 98,2 J / mol K pour Rh_2MnHf .

La capacité thermique C_p a été calculée de 0K à 1200k pour la température et de 0 GPa à 25 GPa pour la pression afin d'évaluer l'énergie ou le nombre de phonons nécessaires pour élever la température du matériau. La figure III. 11 Montre les résultats obtenus. La similitude entre

la variation de C_v et C_p peut être clairement observée à basse température, sinon à haute température, exactement à partir de 700K, la capacité thermique C_p diminue remarquablement avec l'augmentation de la pression et ne converge pas vers des valeurs constantes pour chaque alliage.

Les courbes de la figure III.12 montrent la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et de la pression pour les deux alliages Heusler Rh_2MnZr et Rh_2MnHf respectivement, pour une pression donnée, le coefficient (γ) augmente exponentiellement jusqu'à ce que T prenne une valeur supérieure à 400, le coefficient (γ) augmente presque linéairement parallèlement à l'axe des températures, à une pression de 0 GPa et une température de 500 K, le coefficient de dilatation volumique pour Rh_2MnTi est 2,8 et de 3,4 pour Rh_2MnZr et 4,2 pour Rh_2MnHf .

La figure III.13 illustre l'indépendance de la température de Debye par rapport à la température et à la pression; ce paramètre de base fournit des informations importantes sur la chaleur spécifique et la température de fusion des alliages Heusler Rh_2MnZr et Rh_2MnHf . Dans les deux courbes, il est clair que lorsque la pression obtenue à partir des valeurs constantes θ_D diminue linéairement avec l'augmentation de la température. θ_D a été défini à une température de 500 et une pression de 0 GPa pour les deux alliages Heusler Rh_2MnTi et Rh_2MnZr et Rh_2MnHf égal à 375 K et 385 K et 389 K respectivement.

Référence :

- [1] Savrasov, S. Yu, and D. Yu Savrasov. "Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces." *Physical Review B* **46.19** (1992):p 12181 .
- [2] Perdew, John P., and Yue Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy." *Physical review B* **45.23** (1992):p 13244 .
- [3] Becke, Axel D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Physical review A* **38.6** (1988):p 3098
- [4] Savrasov, S. Yu. "Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach." *Physical Review B* **54.23** (1996): p 16470
- [5] https://fr.wikipedia/les_métaux_de_transition
- [6] Martin, R. "Electronic Structure–Basic Theory and Practical Methods, Cambridge Univ. Pr., West Nyack, NY (2004).
- [7] Payne, Mike C., et al. "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients." *Reviews of modern physics* **64.4** (1992):p 1045.
- [8] ORAN, ENP MAURICE AUDIN. *Etude et prédiction des propriétés structurales et optoélectroniques des composés binaires du type I et VII*. Diss. Univ-Lille I France, 2019.
- [9] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* **77.18** (1996):p 3865.
- [10] Blöchl, Peter E. "Projector augmented-wave method." *Physical review B* **50.24** (1994): p 17953 .
- [11] Murnaghan, F. D. "The compressibility of media under extreme pressures." *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America* **30.9** (1944):p 244
- [12] Sanvito, S. Corey Oses, Junkai Xue, Anurag Tiwari, Mario Zic, Thomas Archer, Pelin Tozman, Munuswamy Venkatesan, Michael Coey, Stefano Curtarolo , *Science advances*, **3(4)**: p.. (2017). e1602241
- [13] Ackland, Graeme J. "High-pressure phases of group IV and III-V semiconductors." *Reports on Progress in Physics* **64.4** (2001):p 483.
- [14] Mao, H. K., and P. M. Bell. "Observations of hydrogen at room temperature (25 C) and high pressure (to 500 kilobars)." *Science* **203.4384** (1979):p 1004-1006.
- [15] Godwal, Budhiram Kulanand, Satinder Kumar Sikka, and Rajagopala Chidambaram. "Equation of state theories of condensed matter up to about 10 TPa." *Physics Reports* **102.3** (1983): p 121-197
- [16] Vurgaftman, I., J. áR Meyer, and L. áR Ram-Mohan. "Band parameters for III–V

compound semiconductors and their alloys." *Journal of applied physics* **89.11** (2001):p 5815-5875.

[17] Yan, Binghai, et al. "Topological insulators in filled skutterudites." *Physical Review B* **85.16** (2012): p 165125

[18] https://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie_des_bandes

[19] https://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie_des_bandes.

[20] these, master : Étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques composé Heusler Ir₂MnAs: méthode ab initio

[21] Kittel, C. "Introduction to Solid State Physics, 6th edn., translated by Y." *Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita, (Maruzen, Tokyo, 1986)* p 124-129.

[22] Schreiber, Edward, Orson L. Anderson, and Naohiro Soga. *Elastic constants and their measurement*. Vol. 6. New York: McGraw-Hill, (1973).

[23] Mehl, M. J., et al. "Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations." *Physical Review B* **41.15** (1990):p 10311.

[24] Mehl, Michael J., and Dimitrios A. Papaconstantopoulos. "Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals." *Physical Review B* **54.7** (1996):p 4519.

[25] Wollmann, Georgia, and Wolfgang Voigt. "Solubility of gypsum in MSO₄ solutions (M= Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) at 298.15 k and 313.15 k." *Journal of Chemical & Engineering Data* **53.6** (2008):p 1375-1380.

[26] Mayer, B., et al. "Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases." *Intermetallics* **11.1** (2003):p 23-32.

[27] Qi, S., J. Shen, and C.-H. Zhang,. *Materials Chemistry and Physics*, **164**: p. 177-182. (2015).

[28] Frantsevich, I., F. Voronov, and S. Bokuta, Naukova Dumka, Kiev. (1983)

[29] Khelifaoui, F., Ameri, M. Bensaid, D. Ameri, I. Douri, Y. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **31(10)**: (2018) p. 3183-3192

[30] D. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Dover books on physics, Dover Publications, 1998.

[31] Pugh, S. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **45(367)**: (1954) p. 823-843.

- [32] J.C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* 1 .5564(1964)
- [33] 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
- [34]. Blanco, M., E. Francisco, and V. Luana, *GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*. *Computer Physics Communications*, **158**(2004.): p. 57-72.
- [35]. Khandy, S.A. and D.C. Gupta, *Structural, elastic and thermo-electronic properties of paramagnetic perovskite PbTaO₃*. *RSC Advances*, 2016. **6**(53): p. 48009-48015.
- [36] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* **175** (1) (2006):p 67–71.
- [37] T.J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J.V. Badding, J.O. Sofo, Transport coefficients from first principles calculations, *Phys. Rev. B* **68** (6) (2003) p 125210–125211

Conclusion général

Conclusion

Cette étude a évalué les propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des alliages Heusler Rh_2MnTM ($TM=Ti, Zr, Hf$) basant sur de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant la méthode de premier principe de l'orbite linéaire Muffin-étain (FP-LMTO) schématisé à l'approximation du gradient généralisé GGA.

Nous avons commencé par trouvé que les alliages Rh_2MnTi , Rh_2MnZr et Rh_2MnHf sont énergétiquement stable dans l'états ferromagnétique de la structure L21, les autres paramètres résultants telle que le paramètre de la maille le module de compressibilité sont en bon accord avec des résultats d'un étude précédent

En suite nous avons précisé la nature des ces alliages par l'interprétation de la structure des bandes et de la densité d'états pour chaque matériaux et nous avons trouvé que ces alliages sont de métaux

Le traitement des propriétés élastiques fournit des informations détaillées sur le comportement mécanique de nos alliages (ductilité, fragilité, stabilité...) les résultats obtenus en calculant les constantes C_{11} , C_{12} , C_{44} montre que Rh_2MnTi , Rh_2MnZr et Rh_2MnHf sont stable dans la structure ordinaire des alliages d' Heusler L2, le bulk modulus de résultats sont en bon accord avec celle des propriétés structurales, les autres paramètres telle que : la module de cisaillement (G), module de Young (E), coefficient de poisson montrent que nos matériaux sont ductiles, rigides, anisotropes.

On a étudiés les propriétés magnétiques , particulièrement le moment magnétique total et partielle de chaque atome des alliages étudiés, on concluant ces moments diminuent légèrement en fonction de paramètre de la maille « a » tandis que le moment magnétique de l'etat « 3d » de l'atome Mn représente la contribution la plus importante en moment magnétique total.

Finalement nous avons calculé les paramètres thermodynamiques en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le pseudo-code de Gibbs dans l'intervalle de température de 0k à 1200 k et de 0 Gpa à 25 Gpa pour la pression, il apparaitre que nos alliages ont un intérêt technologique bien particulier dans la spintronique.

Ces résultats peuvent être considérés comme satisfaisants mais doivent encore être confirmés expérimentalement.

Résumé / Abstract / الملخص

الملخص :

تمت دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والمغناطيسية والديناميكية الحرارية لسبائك Heusler الجديدة (TM = Ti, Zr, Hf) بناءً على الحساب الأساسي الأول باستخدام مخطط تقريب التدرج المعمم (GGA) لنظرية دالة الكثافة. تم إجراء التحقيق في المراحل المغناطيسية المغناطيسية (FM) والمضادة للمغناطيسية الحديدية (AFM) والمراحل غير المغناطيسية (NM) للهيكل من النوع Cu₂MnAl (الهيكل العادي) والهيكل من النوع Hg₂CuTi (الهيكل العكسي). تم العثور على كلا السبائك أكثر استقرارًا في المرحلة المغناطيسية الحديدية للهيكل من نوع Cu₂MnAl. تساوي معلمة شبكة التوازن في هذا الهيكل 6.04 ل Rh₂MnTi و 6.39 ل Rh₂MnZr و 6.35 ل Rh₂MnHf. كشفت الخصائص الإلكترونية عن الطبيعة المعدنية لسبائك (TM = Ti, Zr, Hf). أكد تفسير الخواص المرنة ثبات مرونة السبائك في الهيكل المدروس مع توافق جيد بين معامل الحجم الناتج من الخواص الهيكلية والمعامل الناتج عن خصائص المرونة. أظهرت المعلمات المرنة الأخرى مثل المعامل B، معامل القص G، معامل يونغ E، نسبة بواسون (ν) ونسبة Pugh's B / G ومعلمة تباين Zener A أن سبائك (TM = Ti, Zr, Hf) المشوهة قليلاً. إنها تظهر صلابة عالية، متباينة الخواص وقليل من التشوه وتتنصرف بطريقة مطيئة. أكدت الخصائص المغناطيسية الحالة المغناطيسية لكل مركب مع إجمالي عزم مغناطيسي محسوب يساوي 4.37 ل Rh₂MnTi و 4.76 ل Rh₂MnZr و 4.60 ل Rh₂MnHf. تم تقييم المعلمات الديناميكية الحرارية بدرجات حرارة مختلفة بين 0 كلفن و 1200 كلفن وضغط من 0 غيغابايت إلى 50 جيجا باسكال باستخدام نموذج ديباي شبه التوافقي.

Abstract :

The structural, electronic, elastic, magnetic and thermodynamic properties of new Heusler alloys Rh₂MnTM (TM=Ti, Zr, Hf) are studied based on the first principal calculation using the scheme of the Generalized Gradient Approximation (GGA) of density function theory. The investigation was carried out in ferromagnetic (FM), anti-ferromagnetic (AFM) and the non-magnetic (NM) phases of the Cu₂MnAl-type structure (regular structure) and Hg₂CuTi-type-structure (inverse structure). Both alloys were found to be more stable in the ferromagnetic phase of the Cu₂MnAl-type structure. The equilibrium lattice parameter in this structure is equal 6.04 for Rh₂MnTi, 6.39 Å for Rh₂MnZr and 6.35 Å for Rh₂MnHf. The electronic properties revealed the metallic nature of the Heusler Rh₂MnTM (TM=Ti, Zr, Hf) alloys. The interpretation of the elastic properties confirmed the elastic stability of the alloys in the studied structure with a good agreement between the resulting bulk modulus from the structural properties and that resulting from the elastic properties. Other elastic parameters such as modulus B, shear modulus G, Young's modulus E, Poisson's ratio (ν) and Pugh's ratio B/G and the Zener anisotropy parameter A showed that the Rh₂MnTM (TM=Ti, Zr, Hf) alloys are slightly deformed. They show high rigidity, anisotropic and little deformation and behave in ductile way. the magnetic properties confirmed the ferromagnetic state of each compound with computed total

magnetic moment equal $4.37\mu_B$ for Rh₂MnTi $4.76\mu_B$ for Rh₂MnZr and $4.60\mu_B$ for Rh₂MnHf. The thermodynamic parameters were evaluated with various temperatures between 0 K to 1200 K and a pressure from 0 GPa to 50 GPa using the quasi-harmonic Debye model.

Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques de nouveaux alliages Heusler Rh₂MnTM (TM = Ti, Zr, Hf) sont étudiées sur la base du premier calcul principal utilisant le schéma de l'approximation de gradient généralisée (GGA) de la théorie des fonctions de densité. L'étude a été menée dans les phases ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) de la structure de type Cu₂MnAl (structure régulière) et de structure de type Hg₂CuTi (structure inverse). Les deux alliages se sont révélés plus stables dans la phase ferromagnétique de la structure de type Cu₂MnAl. Le paramètre de réseau d'équilibre dans cette structure est égal à 6,04 pour Rh₂MnTi, 6,39 Å pour Rh₂MnZr et 6,35 Å pour Rh₂MnHf. Les propriétés électroniques ont révélé la nature métallique des alliages Heusler Rh₂MnTM (TM = Ti, Zr, Hf). L'interprétation des propriétés élastiques a confirmé la stabilité élastique des alliages dans la structure étudiée avec un bon accord entre le module d'encombrement résultant des propriétés structurales et celui résultant des propriétés élastiques. D'autres paramètres élastiques tels que le module B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson (ν) et le rapport de Pugh B / G et le paramètre d'anisotropie de Zener A ont montré que les alliages Rh₂MnTM (TM = Ti, Zr, Hf) sont légèrement déformés. Ils présentent une rigidité élevée, anisotrope et peu de déformation et se comportent de manière ductile. Les propriétés magnétiques ont confirmé l'état ferromagnétique de chaque composé avec un moment magnétique total calculé égal à $4,37\mu_B$ pour Rh₂MnTi $4,76\mu_B$ pour Rh₂MnZr et $4,60\mu_B$ pour Rh₂MnHf. Les paramètres thermodynamiques ont été évalués avec différentes températures comprises entre 0 K et 1200 K et une pression de 0 GPa à 50 GPa en utilisant le modèle quasi-harmonique Debye.