

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 ABBES

THESE DE DOCTORAT ***DE 3^{ème} CYCLE***

Présentée par:

GAID FERIEL OUARDA

Domaine : Sciences de la Matière.

Filière : Physique.

Intitulé de la formation : Physique appliquée.

Intitulée

*Contribution à l'étude de l'interaction magnétique dans les
composés Heusler à base des métaux de transition : La
méthode DFT.*

Soutenu le 2021 devant le jury :

Devant le jury composé de :

Président : BOUABDALLAH Badra

Examineurs : EL-KEURTI Mohammed

AMARA Kada

BELDI Lilia

Directeur de thèse : BOUFADI Fatima Zohra

Co-Directeur de thèse : AMERI Mohammed

Pr UDL SBA

Pr Univ. SAIDA

Pr Univ. SAIDA

MCA UDL SBA

MCA UDL SBA

Pr UDL SBA

Année universitaire : 2021- 2022

Remerciements

Louange a DIEU le clément, le miséricordieux qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire et de m'avoir donné la force et le courage nécessaire afin d'achever ce modeste travail et d'accomplir mes études.

Le travail présenté dans cette thèse a été dirigé par Madame Maître de conférences à l'université Djilali Liabes de sidi bel-abbés Dr. BOUFADI Fatima Zohra et a été réalisé au « laboratoire de recherche physico-chimie des matériaux avances » rattaché au Département de physique, Faculté des Sciences exacte, Université Djilali Liabes de sidi bel-abbés.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à Madame Dr. BOUFADI Fatima Zohra professeur à l'université Djilali Liabes de sidi bel-abbés, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissante. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

Comme, j'exprime aussi ma gratitude à Monsieur AMERI Mohammed Professeur à l'université Djilali Liabes de sidi bel-abbés, de m'avoir accueilli

Au sein de son laboratoire (LPCMA), pour les moyens informatiques importants dont il m'a permis de bénéficier et pour son aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Ainsi Mes vifs remerciements vont également aux professeurs de l'université SBA Madame BELDI Lilia et BOUABDALLAH Badra ainsi les professeurs d'université de SAIDA, Pr AMARA Kada et Pr EL-KEURTI Mohammed

*d'avoir accepté d'examiner ce travail,
Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille.*

Dédicaces

➤ *Je dédie ce modeste travail à :*

❖ *Mes très chers parents*

❖ *Mes chères tantes et oncles*

❖ *Ma chère sœur Lala Amína*

❖ *Mes Amies*

❖ *Toute ma famille*

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	v
Liste des tableaux	ix
Nomenclature.....	x
Introduction générale	1
<i>Références bibliographiques</i>	4

Chapitre I : Généralité et étude bibliographique

I. Notion sur les métaux de transitions et le magnétisme.....	7
I.1 Les métaux de transitions.....	7
I.1.1 Introduction.....	7
I.1.2 Caractéristiques générales des métaux de transition.....	8
I.1.3 Configuration électronique des métaux de transition.....	8
I.1.4 Propriétés des métaux de transition.....	8
I.2 Le magnétisme	9
I.2.1 Introduction.....	9
I.2.2 Comportement magnétiques des matériaux	10
I.2.3 Présentation de quelques types de comportement magnétique.....	11
I.2.3.1 Matériaux Diamagnétiques	11
I.2.3.2. Matériaux Paramagnétiques	11
I.2.3.3 Matériaux Ferromagnétiques	12
I.2.3.4 Matériaux Antiferromagnétiques	12
I.3 Présentation des alliages Heusler.....	13
I.3.1 Introduction	13
I.3.2. Les alliages Heusler complets (Full-Heusler)	14
I.3.2.1 Structure cristalline des alliages Full-Heuslers.....	14
I.3.2.2 La Température de Curie pour les alliages full-Heusler.....	15
I.3.3 Les alliages Demi-Heusler (Half-Heusler).....	15
I.3.3.1 Structure cristalline des alliages Half-Heusler.....	16

I.3.4 Les alliages Heusler Quaternaires	17
I.3.5. Les Heusler désordonné.....	18
I.3.6 Présentation des alliages Heusler Ru_2MnZ ($Z=Ta, Nb, V$).....	19
I.3.7 Le magnétisme dans les alliages Heusler.....	20
I.3.8 Le ferromagnétisme Demi-métallique.....	20
I.3.9 Applications des alliages Heuslers.....	22
I.3.10 La spintronique et les alliages Heusler.....	23
I.4 Aperçue sur la Thermoélectricité.....	24
I.4.1. Introduction.....	24
I.4.2. Les différents effets Thermoélectriques.....	24
I.4.2.1 Effet de Seebeck.....	24
I.4.2.2. L'effet Peltier	25
I.4.2.3. Effet Thomson.....	25
I.4.3 Figure de mérite (ZT).....	26
I.4.4 Différentes types des matériaux utilisés en thermoélectricité.....	26
I.4.5 Les alliages Heusler pour la thermoélectricité.....	27
Références bibliographiques	28

Chapitre II : La méthode de calcul

II.1. Equation de Schrödinger	33
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer	34
II.3. Approximation des électrons libres (Hartree).....	35
II.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	36
II.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	36
II.4.2. Les équations de Kohn-Sham	37
II.4.3. La Fonctionnelle d'échange-corrélation	38
II.4.3.1. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation	39
II.4.3.1.a .L'approximation de la densité locale (LDA)	39
II.4.3.1.b. Introduction du spin (LSDA)	41
II.4.3.1.c. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	42
II.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	42
II.5. La méthode de calcul FP-LMTO	45

II.5.1 Introduction	45
II.5.2 L'approximation Muffin-Tin (MT)	45
II.5.3 Instruction de base	45
II.5.4 Fonction de base	46
II.5.5 Sphères Muffin-tin	47
II.5.6 Fonctions lisses de Hankel de base «Smooth Hankel functions»	48
II.5.6-1 Propriétés de base	49
II.5.6-2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées	49
II.5.6-3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel	51
II.5.7 Augmentation dans la méthode	53
II.5.8 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)	53
II.5.9 La contribution d'échange et de corrélation	54
II.5.10 Les fonctions d'onde	55
II.5.11 Calcul de la densité de charge	55
II.5.12 Harmoniques sphériques	56
II.5.13 Augmentation LAPW et LMTO	56
II.5.14 Le cycle auto-cohérent	58
II.5-15. Le code de calcul utilisé dans notre approche (Mstudio Mindlab).....	60
II.5.15.1. Définition de Mstudio Mindlab	60
II.5.15.2 Ensemble de propriétés calculées par Mstudio Mindlab	61
II.5.15.3 Avantage et inconvénients de la méthode LMTO	61
<i>Références bibliographiques</i>	64

Chapitre III : Présentation des Résultats et Discussions

III.1. Détails de calcul	67
III.2. Propriétés structurales	69
III.2.1 Stabilité structurelle.....	69
III.2.2 Détermination des paramètres de structures.....	72
III.3. Propriétés électronique	74
III.3.1 Les bandes d'énergies électroniques	74
III.3.2 Les structures de bandes électroniques	74

III.3.3 Densité d'états (DOS).....	77
III.4. Propriété élastique.....	80
III.4.1 Critères de stabilité mécanique.....	81
III.4.2. Les coefficients mécaniques.....	82
III.4.2.1 Module de Young (E).....	82
III.4.2.2 Le module de cisaillement (G)	83
III.4.2.3 Coefficient de poisson	83
III.4.2.4 Le Rapport de Pugh (Dureté et fragilité).....	83
III.5. Les propriétés magnétiques.....	87
III.5.1 Le comportement Slater–Pauling.....	87
III.5.2 Le Moments magnétique totale et partielle des alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$)	88
III.5.3 Variation des moments magnétiques des alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb ,Ta , V$)	89
III.6. Propriété Thermodynamique.....	91
III.6.1 Modèle quasi harmonique de Debye.....	91
III.6.2 Etude de l'effet de la température et la pression sur le volume.....	92
III.6.3 Etude de l'effet de la température et la pression sur le module de compressibilité....	93
III.6.4 Etude de l'effet de la température et la pression sur la dilatation thermique	93
III.6.5. Etude de l'effet de la température et la pression sur les capacités calorifique.....	97
III.6.5.a La capacité calorifique à volume constant (C_v).....	97
III.6.5.b La capacité calorifique à pression constante (C_p).....	97
III.6.6. Etude de l'effet de la température et la pression sur la température de Debye.....	97
III.7. Propriétés thermoélectriques.....	102
Références bibliographiques	107
Conclusion générale	110

Résumé

Table des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>(I.1)</i>	<i>Le tableau périodique des métaux de transition</i>	<i>7</i>
<i>(I.2)</i>	<i>Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique.</i>	<i>10</i>
<i>(I.3)</i>	<i>(a) Un échantillon paramagnétique en l'absence de champ magnétique, (b) L'échantillon paramagnétique en présence d'un champ magnétique.</i>	<i>11</i>
<i>(I.4)</i>	<i>Un échantillon ferromagnétique</i>	<i>12</i>
<i>(I.5)</i>	<i>Un échantillon antiferromagnétique</i>	<i>12</i>
<i>(I.6)</i>	<i>Tableau périodique montrant les éléments X, Y et Z typiques dans les composés de Heusler</i>	<i>13</i>
<i>(I.7)</i>	<i>Représentation de diverses structures d'alliages full-Heusler</i>	<i>14</i>
<i>(I.8)</i>	<i>Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages Full-Heusler</i>	<i>15</i>
<i>(I.9)</i>	<i>(a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d)</i>	<i>17</i>
<i>(I.10)</i>	<i>Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3</i>	<i>18</i>
<i>(I.11)</i>	<i>Structures cristallines des alliages Heusler (a) et (b) complets; Structures $C1_b$ et $L2_1$, respectivement. Les structures atomiquement désordonnées, (c) B_2 et (d) A_2</i>	<i>18</i>
<i>(I.12)</i>	<i>a) composé demi-Heusler de la formule $XYZ(b)$ composé full-Heusler de formule X_2YZ.</i>	<i>20</i>
<i>(I.13)</i>	<i>Illustration schématique de la densité d'états pour : (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. (\uparrow) Spin majoritaire, (\downarrow) spin .</i>	<i>21</i>

(I.14)	<i>Structure de bande pour un demi-métal</i>	22
(I.15)	<i>Schéma illustrant l'effet Seebeck</i>	24
(I.16)	<i>Schéma illustrant l'effet Thomson.</i>	26
(II.1)	<i>Interdépendance des équations de Kohn et sham.</i>	43
(II.2)	<i>Diagramme des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.</i>	44
(II.3)	<i>Potentiel Muffin-Tin.</i>	45
(II.4)	<i>Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse</i>	50
(II.5)	<i>la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.</i>	55
(II.6)	<i>une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret).</i>	57
(II.7)	<i>Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO</i>	59
(II.8)	<i>Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab</i>	61
(III.1)	<i>Visualisation des atomes et structure des alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$) dans : (a) Cu_2MnAl structure and (b) Hg_2CuTi structure</i>	68
(III.2)	<i>Variation de l'énergie totale E (Ry) en fonction du volume V (u.a)³ pour Ru_2MnTa dans les trois phase (non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)) des deux structures de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi.</i>	70
(III.3)	<i>Variation de l'énergie totale E (Ry) en fonction du volume V (u.a)³ pour Ru_2MnNb dans les trois phases (non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)) des deux structures de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi.</i>	71
(III.4)	<i>Variation de l'énergie totale E (Ry) en fonction du volume V (u.a)³ pour Ru_2MnV dans les trois phases (non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)) des deux structures de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi.</i>	71

(III.5)	<i>Première zone de Brillouin de la maille primitive de CFC(A) et CS (B) les points de Haute symétrie sont indiqués.</i>	74
(III.6)	<i>Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) à l'état d'équilibre de Ru₂MnNb.</i>	75
(III.7)	<i>Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) à l'état d'équilibre de Ru₂MnTa</i>	76
(III.8)	<i>Structure de bandes électroniques des spins majoritaires(Up) et spins minoritaires (Down) a l'état d'équilibre de Ru₂MnV.</i>	77
(III.9)	<i>Densité des états totales (TDOS) et partielle (PDOS) de Ru₂MnNb.</i>	78
(III.10)	<i>La densité des états totales (TDOS) et partielle (PDOS) de Ru₂MnTa.</i>	79
(III.11)	<i>La densité des états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de Ru₂MnV.</i>	79
(III.12)	<i>Les différentes dimensions de la contrainte</i>	81
(III.13)	<i>Variation de l'énergie en fonction de la contrainte orthorhombique δ^2, pour Ru₂MnZ les alliages (Z=Ta, V, Nb).</i>	85
(III.14)	<i>Variation de l'énergie en fonction de la contrainte monoclinique δ^2, pour les alliages Ru₂MnZ (Z=Ta, V, Nb).</i>	86
(III.15)	<i>La courbe de Slater-Pauling pour les alliages "3d" en fonctions du nombre d'électrons de valence.</i>	87
(III.16)	<i>Variation des moments magnétiques total et partielle en (μ_B) des alliages Ru₂MnZ (Z= Nb , Ta ,V) en fonction de paramètre de maille (a_0).</i>	90

(III.17)	<i>Variation du volume (V) en fonction de la température à différentes pressions des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb,Ta ,V).</i>	94
<hr/>		
(III.18)	<i>La variation du module de compressibilité (B) en fonction de la température à différentes pressions des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb,Ta ,V).</i>	95
(III.19)	<i>La variation du la dilatation thermique (α) en fonction de la température à différentes pressions des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb,Ta ,V) .</i>	96
(III.20)	<i>Capacité thermique (Cv) en fonction de la température à différentes pressions des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb ,Ta ,V).</i>	99
(III.21)	<i>Variation de la Capacité C_p en fonction de la température à différentes pressions des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb,Ta ,V).</i>	100
(III.22)	<i>Variation de la température du Debye en fonction de la de la température à différentes pressions alliages Ru₂MnZ (Z=Nb,Ta ,V).</i>	101
(III.23)	<i>Coefficient de Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes 300, 500 et 700 K ° des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb, V ,Ta).</i>	104
(III.24)	<i>Facteur de puissance en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes 300, 500 et 700 K ° des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb,V,Ta).</i>	105
(III.25)	<i>Figure of merit (ZT) en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes 300, 500 et 700 K ° des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb,V,Ta).</i>	106

Liste des tableaux

<i>Tableaux</i>	<i>Titres</i>	<i>Page</i>
<i>I.1</i>	<i>propriétés de quelque élément de transition.</i>	<i>9</i>
<i>I.2</i>	<i>Différents type d'occupations dans la structure de type C1b</i>	<i>16</i>
<i>I.3</i>	<i>Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires XX' YZ</i>	<i>17</i>
<i>I.4</i>	<i>Propriétés calculées des 22 HAs magnétiques trouvés parmi tous les intermétalliques possibles par Santivo et al. Le tableau indique le volume de cellule unitaire de la cellule F-43m, le rapport c/a pour les cellules tétraogonales (a), la distance Mn-Mn pour les alliages contenant du Mn (d Mn-Mn), le moment magnétique par unité de formule (m).</i>	<i>19</i>
<i>I.5</i>	<i>Propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants.</i>	<i>26</i>
<i>III.1</i>	<i>Les rayon Muffin-tin R_{MT} en (u.a) des atomes Ru, Mn, Nb, Ta, V, le nombre d'ondes planes (NPLW) et les énergies de coupure des alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$)</i>	<i>68</i>
<i>III.2</i>	<i>Constantes de réseau d'équilibre a_{eq} (Å) et les énergies d'équilibre totale E (Ry), les modules de compressibilité B (GPa) et leurs premières dérivées (B') des alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$) en trois phase magnétiques ((NM), (FM) et (AFM)) dans les deux structures de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi.</i>	<i>73</i>
<i>III.3</i>	<i>Constante élastique C_{11}, C_{12}, C_{44} en (GPa) ,module de compressibilité(B) en (GPa) ,Module de Young et Module de cisaillement E, G en(GPa), coefficient de poisson et le rapport B/G pour les alliages Ru_2MnZ ($Z=Ta, V, Nb$).</i>	<i>82</i>
<i>III.4</i>	<i>Moment magnétique total et partiel calculé en (μ_B) pour les alliages Ru_2MnZ ($Z = Nb, Ta, V$).</i>	<i>89</i>

NOMENCLATURE

Pour une meilleure compréhension du manuscrit, les notations utilisées dans cette thèse 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- Sham).

ρ_{fond} Densité électronique de l'état fondamental.

∇ Opérateur gradient

θ_D Température de Debye

N_A Le nombre d'Avogadro.

M La masse molaire

ρ La densité

Quelques constantes

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

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

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

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

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

K_b Constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

Z Numéro atomique

r_x rayon atomique de l'élément chimique x

Indices et exposants

fond Relatif à l'état fondamental.

MT Muffin-Tin.

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

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

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

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité.

LDA Approximation de la densité local.

LSDA Approximation de la densité de spin local.

GGA Approximation du gradient généralisé.

E_F Energie de fermi

E_q Equilibre.

B_0 Module de compressibilité

E_g Energy gap (eV)

C_{ij} Constantes élastiques

γ Coefficient de poisson

E Module de Young

$G(u)$ Module cisaillement

ρ Densité (en Kg/m^3)

θ_D Température de Debye

(C_v) Capacité calorifique

(α) Coefficient de la dilatation thermique

(S) Coefficient de Seebeck

(ZT) Facteur de mérite

Introduction générale

Introduction générale

Dans la technologie moderne, les matériaux magnétiques jouent un rôle très important, des exemples étant l'enregistrement de données, les capteurs de champ magnétique et les applications biomédicales [1-4]. Et le développement de ces dispositifs magnétiques a été grâce aux travaux théoriques et expérimentaux réalisés par les chercheurs scientifiques.

A l'heure actuelle le déficit de recherche et de découverte de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie moderne, et ces dernières années une classe de matériaux qui a suscité un intérêt considérable en raison de ses propriétés magnétiques exceptionnelles sont les alliages de type « Heusler », leurs propriétés magnétiques peuvent être relativement facilement contrôlées par la composition et la stoechiométrie [5-7], ce qui les rend intéressants en tant que matériaux fonctionnels pour différentes applications telles que les alliages à mémoire de forme magnétique (MSMA) [8, 9], les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) [10-12], dispositifs magnéto-caloriques [13, 14] et isolants topologiques [15].

L'utilisation d'une seule et même classe de matériaux pour différentes applications ouvre un large champ pour les futurs domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement, spintronique thermoélectriques et optoélectroniques, énergie etc.), et aujourd'hui ces alliages Heuslers sont devenus indispensables pour ces domaines d'application. Ce sont une famille particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, leur découverte remonte au début du XX^{ème} siècle, et leur principale caractéristique était alors d'être un matériau ferromagnétique sans qu'aucun de leurs constituants élémentaires ne le soit (le premier matériau était le composé Cu_2MnAl) [16], ce matériau remarquable et ses parents, qui comprennent une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés d'Heusler. La première classe de ces alliages est constituée avec des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stoechiométrie de type 1:1:1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler") de formule générale XYZ, et la deuxième classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler") avec X_2YZ . Les X et Y sont des éléments du groupe de métal de transition, lorsque la composante Z provient des éléments du groupe III-V. il y a une autre classe de ces alliages (connus sous le nom quaternaires Heusler), de formule générale $\text{XX}'\text{YZ}$, Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (composés Heusler complets) est remplacé par

un métal de transition différent X ,cette classe a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [17].

Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et ses collaborateurs en 1983 [18], de l'alliage NiMnSb, l'intérêt scientifique de ces alliages Heusler a été renouvelé et commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de NiMnSb , plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin).

Cette nouvelle branche électronique de spin ou la spintronique est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, elle est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grunberg en Allemagne [19,20]. Cette découverte est la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est-à-dire du transport de charge, elle exploite la propriété quantique de spin des électrons, est la manipulation de l'orientation de l'aimantation dans des dispositif par une excitation externe tel qu'un champ magnétique cette influence, d'abord suggère par Motte en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60. Par la suite, le domaine de l'électronique de spin a montré une expansion continue où plusieurs autres effets, tels que la magnétorésistance tunnel (TMR) [21], et le couple de transfert de spin ont été découvert et utilisés dans des appareils et dispositifs commerciaux.

Dernièrement, les alliages demi-Heuslers tel que CoTiSb, FeVSb, NiTiSn, montrent de grandes performances thermoélectriques en raison de leurs atoxicités et leurs stabilités même à des températures élevées dans l'air [22]. Ils permettent une récupération de la chaleur résiduelle qui par la suite sera utilisé pour améliorer l'efficacité énergétique de tout processus générateur de chaleur [23], donc ces demi-Heuslers sont des matériaux prometteurs pour des applications thermoélectriques.

Récemment nous nous sommes intéressé par une nouvelle classe d'alliages Heusler qui a été prédis par Sanvito et al. [24] ils ont rapporté une nouvelle bibliothèque étendue d'alliages Heusler appartenant aux classes Mn_2YZ , Co_2YZ et X_2MnZ , d'habitude l'élément Z, qui doit être un élément du groupe 3, 4 ou 5 dans les alliages Full-Heuslers de forme X_2YZ , ils l'ont remplacé par des éléments de transition. Parmi cette nouvelle classe d'alliages Heuslers nous avons choisi trois alliage Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV pour les études et exploré leurs différente propriétés.

❖ Objectifs de la thèse

Notre objectif dans cette étude vise à déterminer la stabilité structurale et magnétique des alliages ternaire Heusler de forme Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$), en deux structures prototypes (type- Cu_2MnAl et type- Hg_2CuTi), et dans trois phase magnétiques: phase non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), ainsi explorer et analysée les différents résultats obtenus des propriétés ,électronique ,élastiques, magnétiques, thermodynamiques et thermoélectriques de ces alliages en utilisant la méthode muffin-tin linéaire plein potentiel orbitale (FP-LMTO) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), cette méthode est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi- empirique qui utilise des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LMTO n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire. Pour la détermination des propriétés thermodynamiques et thermoélectriques nous avons utilisé les codes de calcul « Gibbs » et « Boltza TRAP » respectivement.

❖ Structuration de la thèse

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique concernant les métaux de transition et les différents formes de magnétisme ainsi une présentation générale et détaillée sur les alliages Heuslers et leurs propriétés ainsi que leurs applications ensuit, un aperçu général sur la thermoélectricité.

Le deuxième chapitre nous donnons un aperçu sur les bases théoriques où nous présentons les généralités relatives au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous décrivons les équations de Khon-Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger où nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT), ainsi nous décrivons la méthode de calcul utilisée dans notre travail : la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO),

Le troisième chapitre nous présentons l'interprétation et l'analyses des différent résultats principaux obtenu par les calculs à partir des propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques, thermodynamiques et thermoélectriques des alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$).

Nous terminons notre thèse par une conclusion générale qui résume l'essentiel des points abordés et les résultats les plus intéressants.

References bibliographiques

- [1] S. Maekawa, T. Shinjo (eds.), Spin Dependent Transport in Magnetic Nanostructures, Advances in Condensed Matter Science (Taylor & Francis, London, 2002).
- [2] N. Tran, T.J. Webster, J. Mater. Chem. **20**, 8760 (2010).
- [3] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, R.M. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter. **11**, 2017 (1999)
- [4] T. Mizuno, Y. Tsuchiya, T. Machita, S. Hara, D. Miyauchi, K. Shimazawa, T. Chou, K. Noguchi, K. Tagami, IEEE Trans. Magn. **44**, 3584 (2008).
- [5] P. Klaer, M. Kallmayer, C.G.F. Blum, T. Graf, J. Barth, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, H.J. Elmers, Phys. Rev. B **80**, 144405 (2009).
- [6] K. Tsuchiya, H. Nakamura, D. Ohtoyo, H. Nakayama, H. Ohtsuka, M. Umemoto, Int.. J. Mater. Prod. Technol. **SPM1**, 409 (2001).
- [7] G. Wu, C. Yu, L. Meng, J. Chen, F. Yang, S. Qi, W. Zhan, Z. Wang, Y. Zheng, C. Zhao, Appl. Phys. Lett. **75**, 2990 (1999).
- [8] P. Entel, M.E. Gruner, A. Dannenberg, M. Siewert, S.K. Nayak, H.C. Herper, V.D. Buchelnikov, Mater. Sci. Forum **635**, 3 (2010).
- [9] A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani, Phys. Rev. B **59**, 1113 (1999).
- [10] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi, Y. Ando, Appl. Phys. Lett. **93**, 112506 (2008).
- [11] G.Q. Yu, L. Chen, S. Rizwan, J.H. Zhao, K. Xu, X.F. Han, Appl. Phys. Lett. **98**, 262501 (2011).
- [12] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, N. Tezuka, M. Wojcik, E. Jedryka, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 816 (2006).
- [13] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E.F. Wassermann, T. Krenke, Phys. Rev. B **75**, 184412 (2007).
- [14] J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, B. Matínez, J. Phys. IV France **115**, 105 (2004).
- [15] S. Chadov, X.L. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, S.C. Zhang, Nat. Mater. **9**, 541 (2010).
- [16] F. Heusler. Verh. d. DPG, 5: 219 (1903).
- [17] Peng-Li Yan, Jian-Min Zhang, Bo Zhou, Ke-Wei Xu, J. Phys. D: Appl. Phys. **49** (2016) 255002.

- [18] R.A. De Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J Buschow, Phys.Rev.Lett., 50, 2024.
- [19] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett 61, 2472 (1988).
- [20] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [21] M. Jullière, Phys. Lett. A 54, 225 (1975).
- [22] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli, G.P.Meisner, Phys. Rev. B 59: 8615 (1999).
- [23] D.M.Rowe, Thermoelectrics and its Energy Harvesting, Boca Raton ed., CRC Press, (2012).
- [24] S. Sanvito, C. Oses, J. Xue, A. Tiwari, M. Zic, T. Archer, P. Tozman, M. Venkatesan, M. Coey, S. Curtarolo, Accelerated discovery of new magnets in the Heusler alloy family. Sci. Adv. **3**, e1602241 (2017).

Chapitre I

Généralité et étude bibliographique

Dans ce chapitre nous allons aborder une étude bibliographique sur les métaux de transition et les différentes formes de magnétisme de façon générale et sur les alliages Heusler de façon précise en donnant leurs propriétés de la structure cristallines, ainsi leurs applications technologiques, ensuite on terminera ce chapitre avec un aperçu général sur la thermoélectricité.

I. Notion sur les métaux de transitions et le magnétisme

I.1 Les métaux de transitions

I.1.1 Introduction

Les métaux de transition occupent actuellement une place importante dans le domaine technologique, en effet ils sont largement utilisés comme la fabrication des supraconducteurs, la constitution des alliages, ... etc.

La haute conductivité de ces matériaux, les destine à des applications électrochimiques. On les utilise dans la fabrication des piles à combustibles et des détecteurs.

Les 38 éléments chimiques [1] de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. La figure (I.1) présente le tableau périodique avec une accentuation par la couleur mauve les éléments de transition.

Group → ↓ Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Figure I.1. Le tableau périodique des métaux de transition [1].

I.1.2 Caractéristiques générales des métaux de transition

Les métaux de transition en générale sont possédés des propriétés intéressantes pour l'industrie. En général ils possèdent une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche d de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal ils se caractérisent par un haut point de fusion et une densité élevée. Ils présentent quelquefois des propriétés physiques anormales (ferromagnétisme, supraconductivité). Leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux (H, C, N, O) des alliages ou des solutions solides très résistants leur vaut un rôle primordial en métallurgie avancée (aciers spéciaux), en aéronautique (alliages au titane) et en physique nucléaire (piles) [2,3].

I.1.3 Configuration électronique des métaux de transition

Du Scandium au Zinc, les éléments du bloc d remplissent progressivement leur orbitale d à travers la série [4]. À l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments du bloc (d) ont deux électrons dans leur orbitale extérieure s , même les éléments avec un orbital d incomplet. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales plus basses sont remplies avant les orbitales extérieures, mais dans ce cas les orbitales $(n+1) s$ des éléments sont à un niveau d'énergie plus faible que les orbitales nd . Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales $(n+1) s$ sont remplies d'abord.

Le cuivre et le chrome possèdent un seul électron dans leur orbitale extérieure s à cause de la répulsion électronique. Partager un électron entre les orbitales s et d est plus stable énergiquement que d'avoir deux électrons dans l'orbitale extérieure.

I.1.4 Propriétés des métaux de transition

Les métaux de transition ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas : le mercure est ainsi liquide au-dessus de $-38,8$ °C et le copernicium serait peut-être même gazeux à température ambiante. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus grande est la cohésion du métal [4].

Ils possèdent des caractéristiques intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- ✓ Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.

- ✓ Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- ✓ Ils peuvent former des alliages entre eux.
- ✓ Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- ✓ Ils forment des composés colorés.

le tableau suivant (Tableau I.1) présente quelques propriétés des éléments de transition (Ru, Mn, Ta, Nb, V) étudiés dans notre travail.

Élément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Point de fusion
Ruthénium	Ru 44	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	2334.0°C
Manganèse	Mn 25	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	1245.0°C
Niobium	Nb 41	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	2477.0°C
Tantale	Ta 73	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	3017.0°C
Vanadium	V 23	[Ar] 3d ³ 4s ²	1910.0°C

Tableau I.1 : propriétés de quelques éléments de transition.

I.2 Le magnétisme

I.2.1 Introduction

Certains matériaux produisent une induction magnétique quand ils sont soumis à un champ magnétique. On dit que ces matériaux s'aimantent ou se polarisent magnétiquement. Ils sont appelés matériaux magnétiques.

Le magnétisme est lié à la mécanique quantique puisque un système classique en équilibre thermique ne peut avoir de moment magnétique même dans un champ magnétique, ce théorème a été étudié par J.H. Van Vleck [5].

Le moment magnétique d'un atome libre est dû :

- au spin des électrons.
- au moment cinétique orbital par rapport au noyau.
- à la variation du moment orbital créée par l'application d'un champ magnétique.

A l'état libre, un atome est magnétique s'il est porteur de moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Tous les matériaux sont formés d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit magnétiques soit non magnétiques. Dans le cas de l'ensemble magnétique la direction et parfois le module des moments magnétiques peuvent dépendre de

L'environnement particulier du chaque atome (nature et position des atomes voisins, température et champ magnétique appliqué). Ces moments magnétiques peuvent s'aligner en appliquant un champ magnétique qui produit une aimantation M proportionnelle au champ d'induction H .

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \tag{I.1}$$

Où χ désigne le coefficient de proportionnalité appelé susceptibilité magnétique.

Dans le cas des matériaux anisotropes, l'aimantation peut s'écrire sous la forme

$$M_i = \sum_j \chi_{ij} H_j \tag{I.2}$$

Où la susceptibilité magnétique est un tenseur symétrique d'ordre deux. Ainsi, selon le signe et la valeur de χ on distingue différents types de magnétisme.

I.2.2 Comportement magnétiques des matériaux

Le mouvement orbital et de rotation des électrons et l'interaction entre ces électrons est l'origine du magnétisme.

Différents types de matériaux magnétiques sont dus à la différence de leur réponse aux champs magnétiques externes. Certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres [6]. La raison en est que, dans certains matériaux, il existe une forte interaction entre les aimants atomiques, où, comme dans d'autres matériaux, il n'y a pas d'interaction entre les aimants atomiques. L'orientation de moment, M et χ dépend au comportement magnétique des matériaux (Figure. I.2).

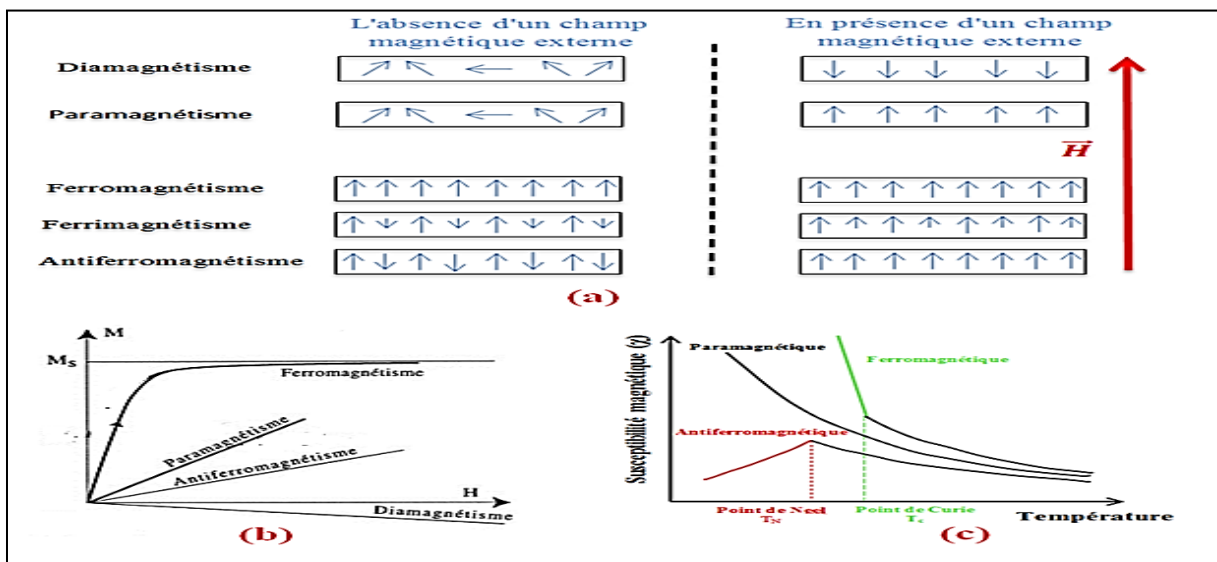


Figure. I. 2 : Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique [7].

I.2.3 Présentation de quelques types de comportement magnétique

Selon ce comportement magnétique des matériaux, ils peuvent être classés dans les quatre principaux groupes suivants:

I.2.3.1 Matériaux Diamagnétiques (DM)

Le diamagnétisme est un faible magnétisme, ne dépend pas de la température et est la propriété fondamentale de toute matière. Le diamagnétisme est principalement dû au comportement non coopératif des électrons orbitaux sous l'application du champ magnétique externe. Dans les matériaux diamagnétiques, tous les atomes ont des électrons appariés et il n'y a pas d'électrons non fatigués dans les coquilles. Ainsi, le moment magnétique net de l'atome d'une substance diamagnétique est nul. Cependant, lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué sur ces matériaux, ils sont magnétisés en face de la direction du champ. Ainsi, ils ont une aimantation négative. Cela signifie que pour les substances diamagnétiques, la sensibilité est négative [8]. Le diamagnétisme touche tous les matériaux mais il est souvent masqué par d'autres manifestations du magnétisme (paramagnétisme ou ferromagnétisme). Il existe plusieurs matériaux diamagnétiques typiques, les gaz rares, certains métaux et un grand nombre de composés organiques sont diamagnétiques.

I.2.3.2. Matériaux Paramagnétiques (PM).

Le paramagnétisme résulte quand ils s'alignent préférentiellement, par rotation, avec un champ externe [9]. Ces dipôles magnétiques sont actionnés individuellement sans interaction mutuelle entre les dipôles adjacents. En effet, les dipôles s'alignent avec le champ externe, ils l'améliorent, donnant lieu à une perméabilité relative supérieure à l'unité et à une susceptibilité magnétique relativement petite mais positive. Les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques sont considérés comme non magnétiques car ils ne présentent qu'une aimantation qu'en présence d'un champ externe.

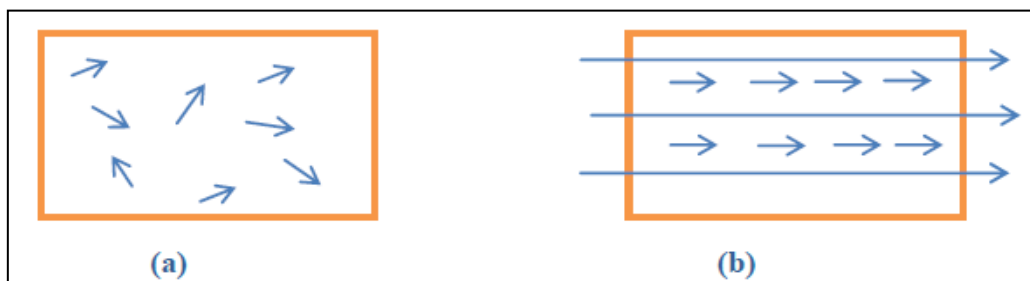


Figure I.3 : (a) Un échantillon paramagnétique en l'absence de champ magnétique, (b) L'échantillon paramagnétique en présence d'un champ magnétique.

I.2.3.3 Matériaux Ferromagnétiques (FM)

Lorsque nous pensons aux matériaux magnétiques, les matériaux les plus courants qui nous apparaissent sont le fer, le nickel et la magnétite. Ceux-ci sont généralement appelés substances ferromagnétiques. Dans ce type de corps ferromagnétiques les moments magnétiques sont orientés parallèlement. Il existe alors une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué [10]. L'agitation thermique demeure impuissante à briser cet alignement tant que le matériau n'a pas atteint une certaine température dite température de Curie. Avec ce type de matériaux on peut observer une grande orientation des moments magnétique déjà avec des champs magnétiques extérieurs faibles. Les matériaux ferromagnétiques ont une susceptibilité magnétique χ positive et grande.

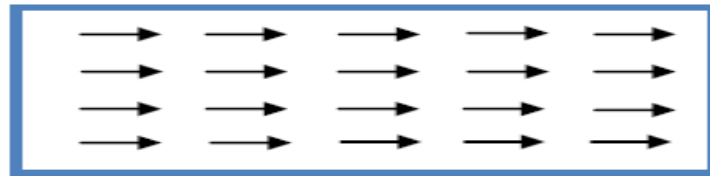


Figure I. 4 : Un échantillon ferromagnétique

I.2.3.4 Matériaux Antiferromagnétiques (AFM)

Pour les matériaux antiferromagnétiques comme pour les matériaux paramagnétiques, les atomes possèdent un moment magnétique permanent. Cette interaction qui porte le nom couplage antiferromagnétique résulte d'un arrangement antiparallèle (l'interaction d'échange dans ces matériaux est telle que ces derniers se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé), Fig. I.5. Leur susceptibilité magnétique est positive mais plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques.

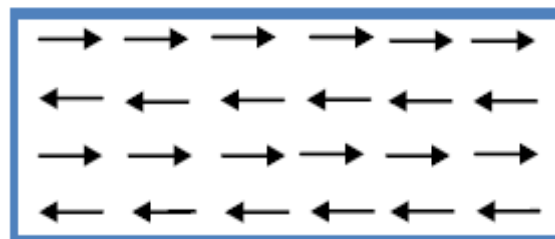


Figure I.5 : Un échantillon antiferromagnétique

Le matériau perd cet arrangement quand la température augmente jusqu'à θ_N : température de Néel à laquelle il devient paramagnétique [9], ceci explique la décroissance de

l'inverse de la susceptibilité magnétique χ_m en fonction de la température. Un grand nombre d'oxydes de chlorures et des composés de transition sont antiferromagnétiques.

I.3 Présentation des alliages Heusler

I.3.1 Introduction

Tout a commencé en 1903 avec l'historique découvert de Fritz Heusler, où un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl est trouvé comme un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique [11]. C'est la naissance d'une nouvelle classe des matériaux des plus passionnants. Cette classe de matériaux comprend actuellement une grande collection avec plus de 1000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages Heusler, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans la Figure (I.6).

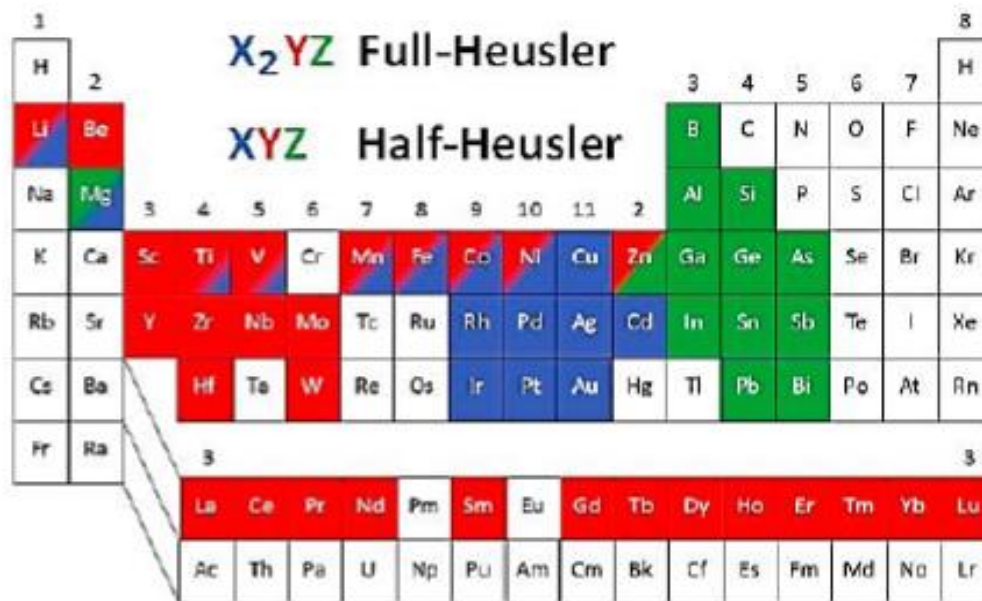


Figure I.6 : Tableau périodique montrant les éléments X, Y et Z typiques dans les composés de Heusler [12].

Une première classe est constituée avec des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stoechiométrie de type 1:1:1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler") de formule générale XYZ, et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler") avec X₂YZ. Les X et Y sont des éléments du groupe de métal de transition, lorsque la composante Z provient des éléments du groupe III-V.

Selon l'orientation du spin, les alliages d'Heusler demi-métalliques ferromagnétiques HMF peuvent se classer en matériaux métalliques pour une telle orientation, et semi-conducteurs pour l'orientation opposée, avec une polarisation de spin à 100% pour les électrons de conduction, ce qui les rend meilleurs candidats aux applications technologiques du domaine spintronique, que leur température de Curie est élevée [13]. Parmi ces applications, on cite les jonctions tunnel magnétique (TMR) [14].

I.3.2. Les alliages Heusler complets (Full-Heusler)

Les alliages full-Heusler sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stoechiométrique X_2YZ , où X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de groupe III, IV ou V. Cu_2MnAl a été le premier alliage Heusler découvert par Heusler [11]. Par la suite, un grand nombre d'alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques.

I.3.2.1 Structure cristalline des alliages Full-Heusler

Les alliages full-Heusler X_2YZ sont généralement cristallisés en deux structures cubiques :

- Structure cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) avec groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N 225), [15]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ($Z(X) > Z(Y)$), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z, Figure. I. 7 (a).
- La structure cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2CuTi) avec le groupe spatial $F\bar{4}3m$ (N 216) [16]. Si $Z(Y) > Z(X)$ Les atomes X sont placés sur les positions 4a $(0, 0, 0)$ et 3d $(3/4, 3/4, 3/4)$ alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$ et 4c $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivement, Figure. I. 7 (b).

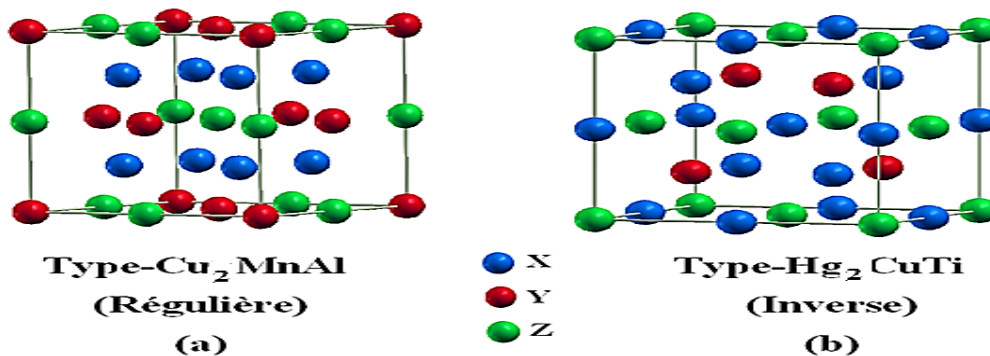


Figure. I. 7 : Représentation de diverses structures d'alliages full-Heusler [17].

I.3.2.2 La Température de Curie pour les alliages full-Heusler

La température de Curie (ou point de Curie) d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est la température T_C à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau devient alors paramagnétique. Ce phénomène a été découvert par le physicien français Pierre Curie en 1895. L'aimantation permanente est causée par l'alignement des moments magnétiques.

Il est plus courant de trouver des alliages Heusler avec des températures de Curie supérieures à l'ambiante. Néanmoins, il reste nécessaire de prendre en compte ce facteur lors du développement de nouvelles compositions ; en effet, T_C dépend fortement de la composition. La figure (I.8), présente les valeurs de la température de Curie pour une sélection de matériaux full-Heusler.

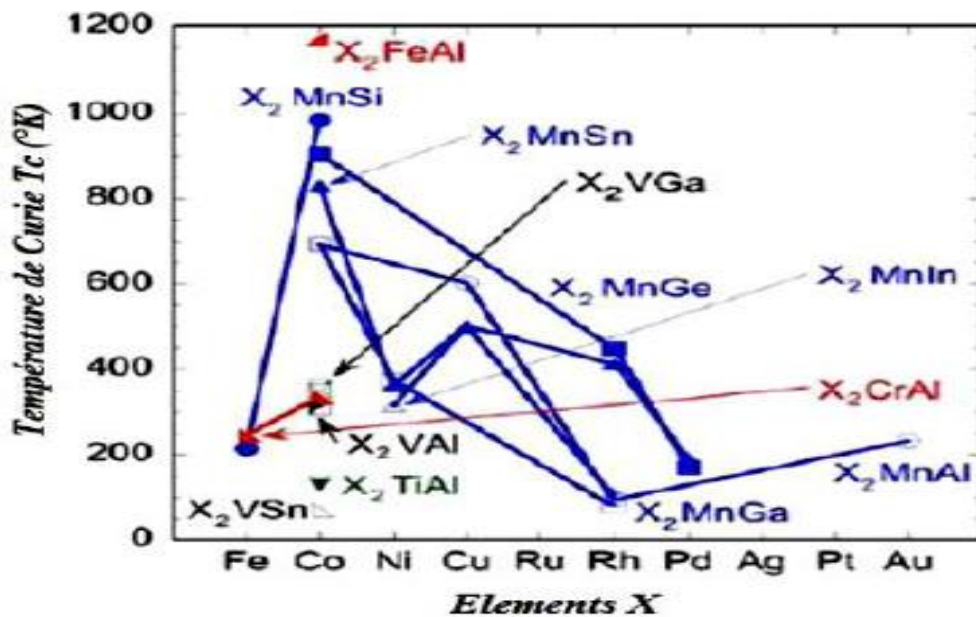


Figure I.8 : Température de Curie T_C pour un ensemble d'alliages Full-Heusler [18].

I.3.3 Les alliages Demi-Heusler (Half-Heusler)

Les alliages de la deuxième famille sont intermétalliques ternaire ont la formule générale XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

Généralement, l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares.

Tandis que l'élément le plus électronégatif qui se trouve à la fin, est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [19-21].

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peut être trouvées .cette famille des alliages semi-Heusler a été largement étudiée ces dernières années et sont connus pour la richesse de leurs propriétés physiques, qui comprennent: le ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques.

I.3.3.1 Structure cristalline des alliages Half-Heusler

Ces alliages cristallisent selon une structure cubique non Centro-symétrique (groupe spatial no. 216, F43m C1B), qui est un système ternaire de structure CaF₂ et peut être déduit de la structure tétraédriques de type ZnS en remplissant les sites du réseau octaédriques (Figure I.9). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique a faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [22].

Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le Tableau (I.2).

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

Tableau I.2 : Différents type d'occupations dans la structure de type C1b [23].

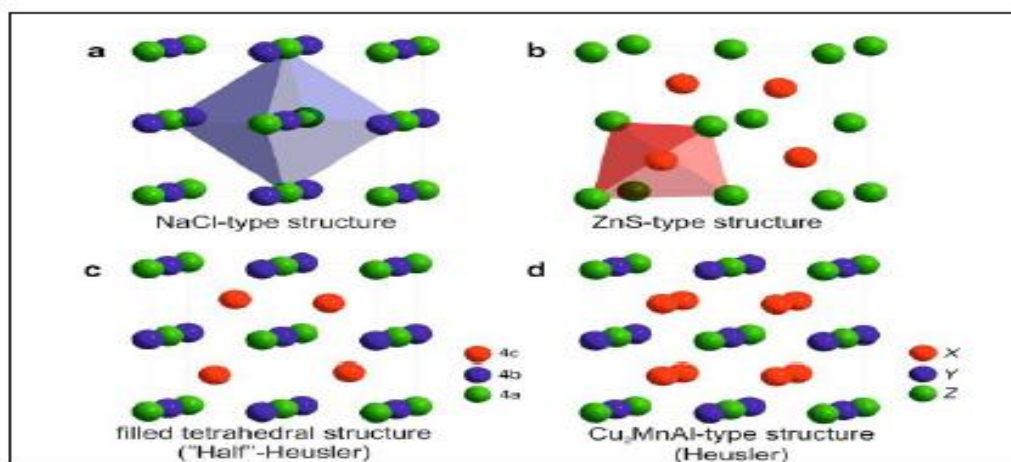


Figure I.9 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [23].

La structure demi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff (4a et 4c) ou les sites octaédriques (4b) sont occupés.

I.3.4 Les alliages Heusler Quaternaires

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [24]. Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X₂YZ (composés Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X', un composé quaternaire avec la composition XX'YZ peut désigner pour Heusler quaternaire, où X, X' et Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments de groupe principal. XX'YZ cristallise dans un LiMgPdSn (Figure I.10).

Pour les composés de Heusler quaternaires de type LiMgPbSb, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [25] (comme indiqué dans le Tableau I. 3). La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [26].

structure	X	X'	Y	Z
Type 1	4a (0, 0, 0)	4c (1/2, 1/2, 1/2)	4b(1/4, 1/4, 1/4)	4d(3/4, 3/4, 3/4)
Type 2	4b(1/4, 1/4, 1/4)	4c (1/2, 1/2, 1/2)	4a (0, 0, 0)	4d(3/4, 3/4, 3/4)
Type 3	4a (0, 0, 0)	4b(1/4, 1/4, 1/4)	4c (1/2, 1/2, 1/2)	4d(3/4, 3/4, 3/4)

Tableau I.3 : Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires XX'YZ [27].

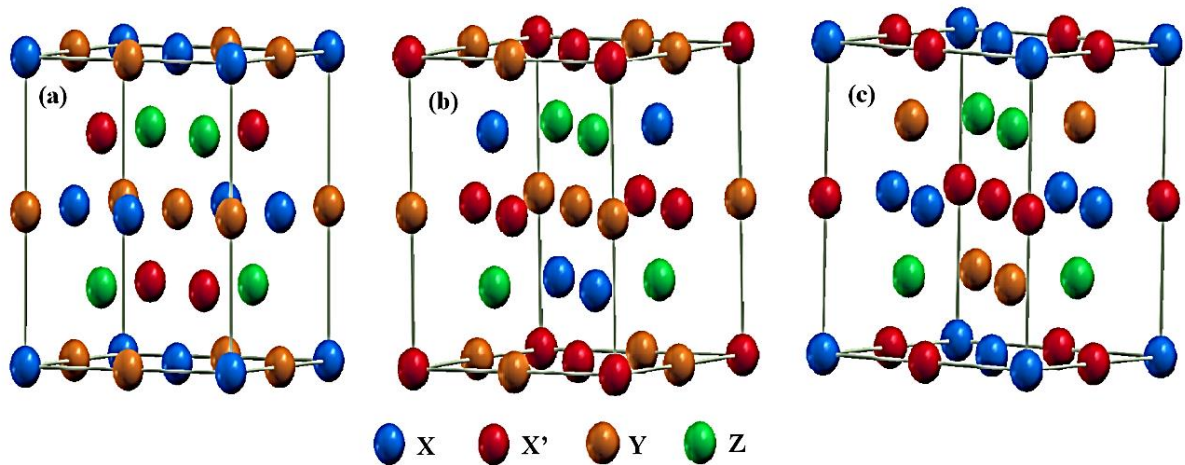


Fig. I. 10 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3 [27].

I.3.5. Les Heusler désordonné

De nombreux alliages Heusler cristallisent dans la structure $L2_1$ puis désordonnent dans les structures B_2 ou A_2 à des températures élevées. Lorsque la température augmente, le réseau gagne plus d'énergie thermique E .

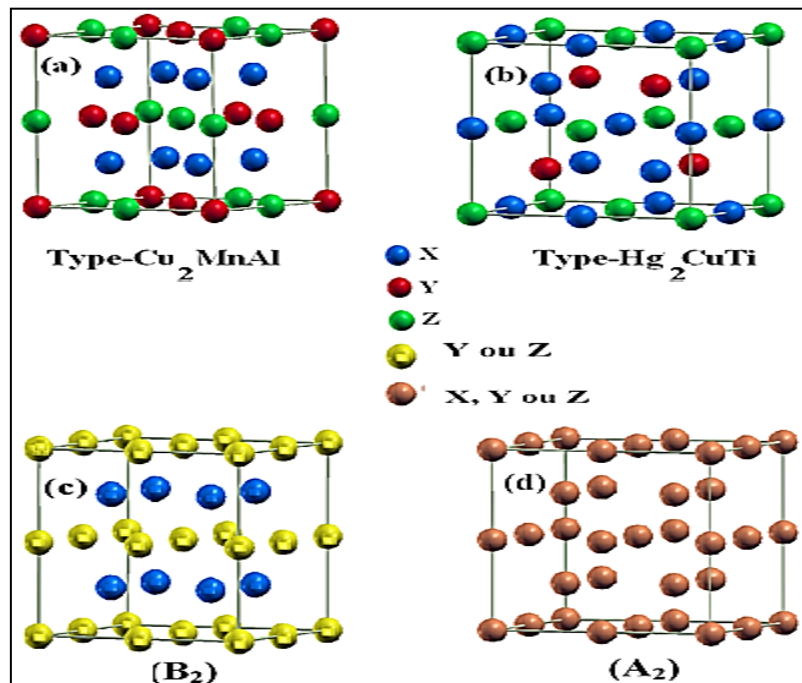


Figure. I. 11 : Structures cristallines des alliages Heusler (a) et (b) complets; Structures $C1_b$ et $L2_1$, respectivement. Les structures atomiquement désordonnées, (c) B_2 et (d) A_2 [28].

I.3.6 Présentation des alliages Heusler Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$)

Ces derniers temps, la recherche de nouveaux matériaux magnétiques Heusler est à son apogée, l'élément Z, qui doit être un élément du groupe 3, 4 ou 5 dans X_2YZ , a été remplacé par des éléments de transition, Sanvito et al. [29] ont rapporté une nouvelle bibliothèque étendue d'alliages Heusler appartenant aux classes Mn_2YZ , Co_2YZ et X_2MnZ (voire Tableau I.4), parmi lesquelles nous avons choisies nos trois alliages étudiés dans ce travail Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV (Tableau I.4 indiqué par tracé rouge).

Sanvito et al. [29], ont prédit que ces alliages sont des nouveaux alliages Heusler intermétalliques, et ont constaté qu'ils ont un moment magnétique considérable.

Alloy	V (\AA^3)	c/a	a (\AA)	d_{Mn-Mn} (\AA)	m ($\mu_B/f.u.$)
Mn_2PtRh	5856		6.16	3.08	0.00 (9.05)
Mn_2PtCo	5428		6.00	3.00	1.13 (9.04)
Mn_2PtPd	6075		6.24	3.12	0.00 (8.86)
Mn_2PtV	5573		6.06	3.03	4.87 (4.87)
Mn_2CoCr	47.19		5.73	2.87	4.84 (4.84)
Co_2MnTi	4968		5.84		4.92
Co_2VZn	4687		5.73		1.01
Co_2NbZn^*	5187	1.0	5.9		1.00
Co_2NbZn	5152	1.15	5.63		0.0
Co_2TaZn^*	5180	1.0	5.92		0.98
Co_2TaZn	5155	1.12	5.70		0.0
Rh_2MnTi	5808		6.15	4.35	4.80
Rh_2MnZr	6450		6.37	4.50	4.75
Rh_2MnHf	6322		6.32	4.47	4.74
Rh_2MnSc	6162		6.27	4.43	4.31
Rh_2MnZn	5495		6.03	4.27	3.37
Pd_2MnAu^*	6421	1.0	6.36	4.49	4.60
Pd_2MnAu	6350	1.35	5.75	4.07	4.28
Pd_2MnCu	5763		6.13	4.34	4.53
Pd_2MnZn^*	5888	1.0	6.17	4.37	4.33
Pd_2MnZn	5874	1.18	5.84	4.13	4.22
Pt_2MnZn^*	5923	1.0	6.19	4.37	4.34
Pt_2MnZn	5895	1.22	5.79	4.10	4.13
Ru_2MnNb	5964		6.20	4.39	4.07
Ru_2MnTa	5972		6.20	4.39	4.06
Ru_2MnV	5438		6.01	4.25	4.00
Rh_2FeZn	5460		6.02		4.24

Tableau I.4 : Propriétés calculées des 22 HAs magnétiques trouvés parmi tous les intermétalliques possibles par Santivo et al. Le tableau indique le volume de cellule unitaire de la cellule F-43m, le rapport c/a pour les cellules tétraogonales (a), la distance Mn-Mn pour les alliages contenant du Mn (d_{Mn-Mn}), le moment magnétique par unité de formule (m), [29].

I.3.7 Le magnétisme dans les alliages Heusler

Les alliages Heusler sont attirés par la communauté scientifique depuis leurs découvertes en 1903, lorsque Monsieur F. Heusler trouve le composé Cu_2MnAl comme un matériau ferromagnétique malgré ses éléments constitutifs n'ont pas de l'ordre ferromagnétique [30]. En revanche, la recherche pour ce type de composés a connu une rupture pendant les décennies suivantes jusqu'à les années 1970, une minorité des rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés [31, 32].

Les alliages Heusler retrouvent un intérêt scientifique après la découverte du composé MnNiSb par de Groot et al [33]. et dans Co_2MnSn par Kubler et al. en 1983, où ils ont montré au sein de ces matériaux la propriété demi-métallique ferromagnétique.

Les matériaux demi-Heusler XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique atomique.

Dans les composés full-Heusler X_2YZ , la situation est complètement différente à cause de l'existence des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques et qui permettent une interaction magnétique entre ces deux derniers, ainsi la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalise (Figure I.12). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler de type X_2YZ montrent toutes sortes de phénomènes et ordres magnétiques, où plusieurs types de magnétisme sont connus, tel que : le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.

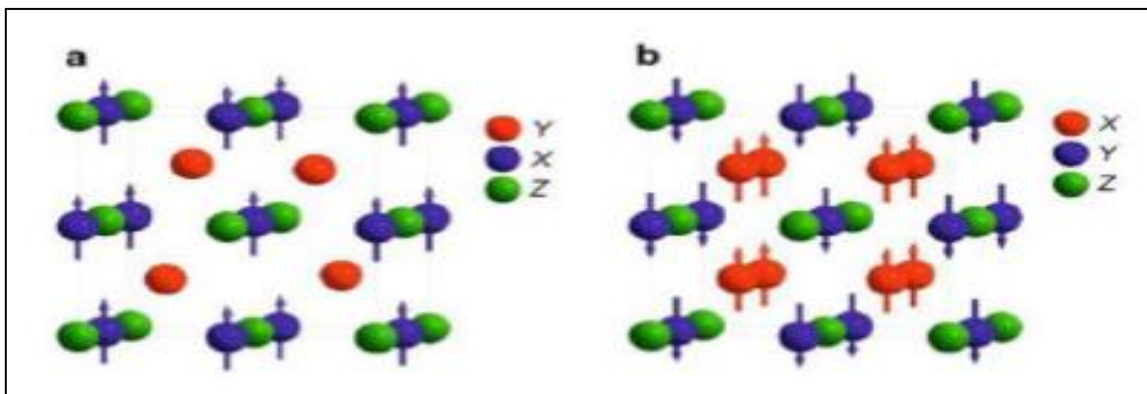


Figure I.12 : (a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (b) composé full-Heusler de formule X_2YZ .

I.3.8 Le ferromagnétisme Demi-métallique

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans une des directions de spin (« Spin-Up » ou bien « Spin-Down ») et comme un isolant électrique ou un

semi-conducteur dans la direction opposée [34]. Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme demi-métallique [35,36]. Bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, par contre la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux.

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par *Groot et al* [37] au début des années 1980 qui s'intéresse au calcul de la structure de bandes pour l'alliage demi-Heusler NiMnSb [38], seuls les électrons d'une orientation de spin donnée («up» ou «down») ont le caractère métallique, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou celui d'un semi-conducteur.

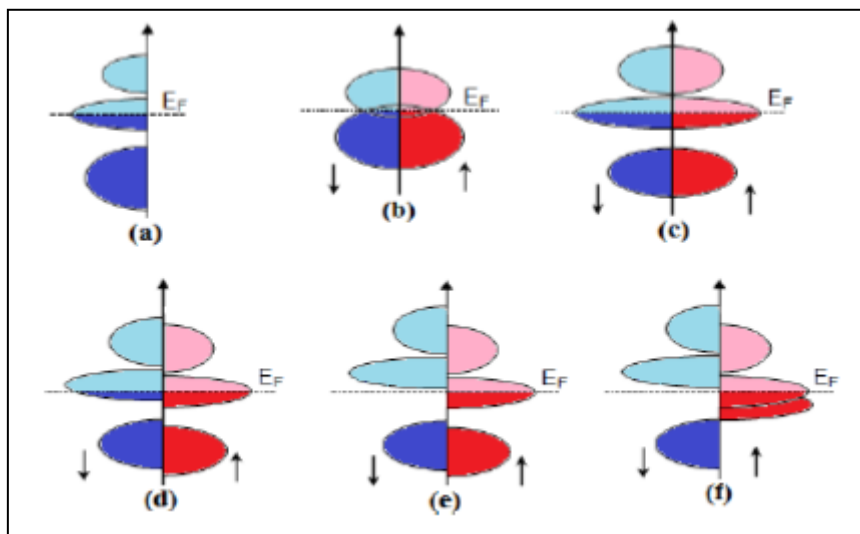


Figure I.13 : Illustration schématique de la densité d'états pour : (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. (↑) Spin majoritaire, (↓) spin minoritaire.

Figure I.13 représente la densité d'états (DOS) dans les cas suivants: (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement des densités d'états autour du niveau de Fermi, (c) une représentation d'un métal tenant compte de la polarisation en spin de deux états sont identiques suivants les deux directions de spin, (d) montre la densité d'états d'un matériau ferromagnétique dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, cela est expliqué par la naissance d'une aimantation mesurable, et (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un isolant ou un semi-conducteur pour une direction privilégiée de spin et comme un métal pour la direction qui s'oppose; les matériaux

HMF sont polarisés en spin à 100% , où ils ont un vaste potentiel d'application en spintronique et optoélectronique. Enfin la Figure I.12 (f) est le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.

Figure. I.14 montre la structure de bande pour un demi-métal. Les électrons spin-up, (à gauche), sont dans la bande de conduction. Electrons spin-down, (à droite), une bande interdite se forme entre les bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi.

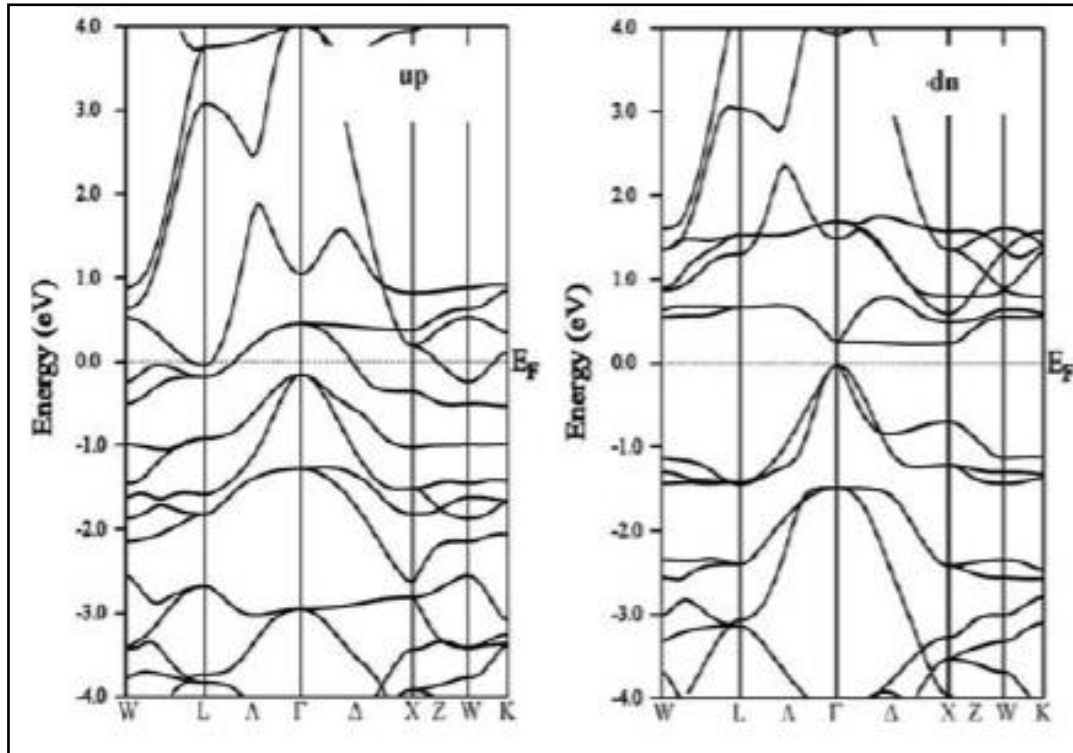


Figure I.14 : Structure de bande pour un demi-métal [39].

I.3.9 Applications des alliages Heuslers

Depuis leurs découvertes, les alliages Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie. Parmi ces propriétés qui ont contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages, on note le caractère semi-métallique [40]. Ils présentent un ferromagnétisme semi-métallique (Half-Metallic Ferromagnetism) et un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [41]. Aussi, leurs bandes interdites peuvent être

Réglées entre 0 et 4 eV par la différence d'électronégativité des constituants, quant au magnétisme il peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique. Les problèmes actuels tels que la crise énergétique ou la pollution de l'environnement, accentuent l'activité de recherche dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité [42]. Parmi les domaines d'utilisation des alliages Heusler autre que la spintronique on cite, la supraconductivité [43], l'optoélectronique [44], la mémoire à forme magnétique [45].

I.3.10 La spintronique et les alliages Heusler

La spintronique ou l'électronique de spin est une discipline issue de la rencontre de l'électronique et du magnétisme, elle a vu le jour en 1988 grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR). Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique [46]. L'intérêt majeur de certains alliages Heusler est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante. L'alliage Heusler semi-métallique Co_2MnGe est considéré comme l'un des candidats les plus avantageux pour la spintronique car il combine une température de Curie élevée (905 K°) et un moment magnétique élevé $5\mu_B$ [47].

Ishikawa et al [48] et Hakamata et al [49] ont fabriqué des jonctions tunnel épitaxiales à base de Co_2MnGe et ont trouvé des taux de magnétorésistance tunnel relativement élevés de 185% à 4,2 K et 83% à température ambiante. Expérimentalement, la méthode permettant de mesurer directement la polarisation en spin est la photoémission résolue en spin. Wang et al ont observé moins de 10 % de polarisation en spin sur Co_2MnSi [50]. Wüstenberg et al ont doublé cette valeur en modifiant la stoechiométrie du composé [51]. Tout en gardant l'équivalent de quatre entités chimiques par formule, ils se sont aperçus qu'en augmentant la concentration en Mn et en diminuant le Si, la polarisation augmentait et restait positive. A l'inverse en diminuant le Mn et en augmentant le Si, la valeur de la polarisation augmente également mais devient négative. En 2014, Jourdan et al ont observé une polarisation au niveau de Fermi de $93 \pm 7 \%$ sur Co_2MnSi [52], actuellement c'est la valeur mesurée la plus élevée.

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. En prenant les applications principales : Les disques durs actuels : c'est le premier fait d'arme de la spintronique, des capteurs très sensibles : c'est un domaine

D'application évident. MRAM : (Magnetic Random Access Memory) : C'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, comme du volume colossal du marché que représentent les mémoires. Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne.

I.4 Aperçue sur la Thermoélectricité

I.4.1. Introduction

La thermoélectricité est une propriété intrinsèque aux matériaux qui leur confère la possibilité de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique. Leurs rendements de conversion de la chaleur en électricité étant encore relativement faible, plusieurs méthodes sont dont les propriétés trouvent des applications dans la plupart des domaines de la physique de la Matière condensée [53].

I.4.2. Les différents effets Thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont observés lorsqu'il y a simultanément dans un conducteur, écoulement de chaleur et de charge électriques. On dénombre trois effets : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson qui régissent la conversion d'énergie thermique en énergie électrique, ou vice versa [54].

I.4.2.1 Effet de Seebeck

L'effet Seebeck (S), fut découvert par Thomas Johann Seebeck en 1821. Si un matériau est soumis à un gradient de température, on observe donc une différence de potentiel électrique aux bornes de ce matériau (Figure I.15).

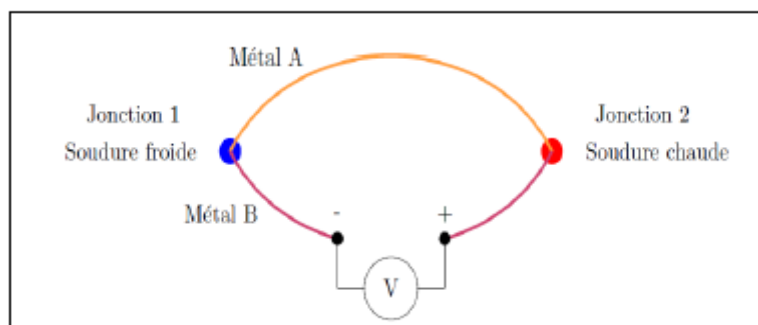


Figure I.15: Schéma illustrant l'effet Seebeck [55].

La mesure d'une différence de température ΔT entre les jonctions de deux matériaux A et B implique la différence de potentiel électrique ΔV , tel que [55] :

$$S_{AB} = \Delta V / \Delta T \text{ (en V/K)} \quad (\text{I.3})$$

Les coefficients de Seebeck des deux matériaux sont reliés au coefficient de Seebeck du couple par :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (\text{I.4})$$

I.4.2.2. L'effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique: une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique [56].

$$\Pi_{AB} = Q / I \quad (\text{I.5})$$

Où

Π_{AB} représente le coefficient de Peltier du matériau.

I : le courant électrique

Q : la chaleur libérée

Si un courant imposé dans le sens $A \rightarrow B$ entraîne une libération de chaleur en B et une absorption en A alors Π_{AB} est positive.

I.4.2.3. Effet Thomson

Au contraire des coefficients de Seebeck et de Peltier, le coefficient de Thomson peut être directement défini pour un seul matériau. La présence simultanée d'un gradient de température et d'un courant induit une génération ou une absorption de chaleur dans chaque segment du matériau pris individuellement (Figure I.16) [57].

Le gradient de flux thermique au sein du matériau est :

$$\frac{dQ}{dT} = I \frac{dT}{dx} \tau \quad (\text{I.6})$$

Où τ est le coefficient de Thomson.

Il existe des relations entre les coefficients de Seebeck, de Peltier et de Thomson :

$$\tau_A - \tau_B = T dS_{AB}/dT \quad (\text{I.7})$$

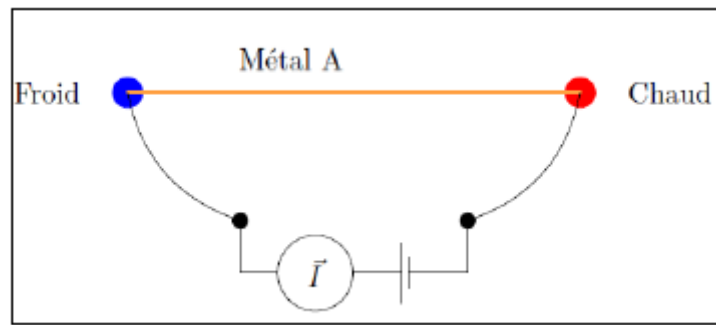


Figure I.16: Schéma illustrant l'effet Thomson.

I.4.3 Figure de mérite (ZT)

La performance d'un matériau thermoélectrique s'exprime à travers le facteur de mérite adimensionnel ZT [58] :

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \tag{I.8}$$

T la température absolue (K)

S le pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck (V.K⁻¹)

σ la conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)

κ la conductivité thermique (W/m.K)

Afin d'obtenir un facteur de mérite élevé, il faut simultanément un pouvoir thermoélectrique important pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel (ou un flux de chaleur en électricité), une faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour imposer un gradient le plus grand possible.

I.4.4 Différentes types des matériaux utilisés en thermoélectricité

L'évaluation d'un matériau thermoélectrique passe par la recherche d'un matériau possédant un pouvoir thermoélectrique élevé, une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique. Le tableau (I.5) donne quelques ordres de grandeur des propriétés thermoélectrique.

Propriétés	Métaux	Semi-conducteurs	Isolants
S ($\mu.V.K^{-1}$)	~5	~200	~10 ³
σ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	~10 ⁶	~10 ³	~10 ⁻¹²
α (K ⁻¹)	~3.10 ⁻⁶	~2.10 ⁻³	~5.10 ⁻¹⁷

Tableau I.5 : Propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants.

I.4.5 Les alliages Heusler pour la thermoélectricité

De très nombreux matériaux binaires, ternaires et quaternaires ont été étudiés ces dernières années. Parmi ces matériaux, les alliages demi-Heuslers qui sont des candidats potentiels pour la thermoélectricité du fait de leurs stabilités à haute température, de leurs faibles résistivités électriques et de leurs forts pouvoirs thermoélectrique. Des travaux de recherche sur les demi-Heuslers [59-61] ont montré que des composés semi conducteurs à faible gap voient leurs propriétés thermoélectriques améliorées par l'utilisation de dopants tels que Sb pour MNiSn et Sn pour MCoSb. En outre, la conductivité thermique élevée peut être considérablement réduite en utilisant une substitution isoélectronique sur le site M avec Ti, Zr et Hf. La diffusion des défauts de masse réduit efficacement la conductivité thermique ($\sim 4-5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante), tout en préservant de bonnes propriétés électroniques [62].

Dans la famille des alliages full-Heusler, le composé intermétallique Fe_2VAl a aussi reçu une attention particulière en raison d'un comportement semi-conducteur (mis en évidence en résistivité entre 300K et 1200 K).

Les calculs de structure de bande connus à ce jour prédisent la présence d'un pseudo-gap assez profond dû à des effets d'hybridation. Des mesures optiques et spectroscopiques confirment clairement l'existence d'un pseudo-gap de 0,1- 0,2 eV ce qui est, a priori, une bonne valeur pour des applications thermoélectriques.

Références bibliographique

- [1] Métaux de transition .Gerloch M, Constable EC. *Transition metal chemistry*. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 2000, 211 p.
- [2] F. BASOLO, *Transition Metal Chemistry*, 2 vol., Amer. Chem. Soc., Washington (D.C.), 1973-1977
- [3] F. BASOLO & J.L. BBURMEISTER dir., *On being well-coordinated : a half-century of research on transition metal complexes*, World Scientific, New Jersey, 2003
- [4] Chimie organométallique (1ère partie) Poly pp 219-233 et 240-243.
- [5] J.H.VanVleck, *Electric and Magnetic susceptibilities* (Oxford.1932)
- [6] Gutfleisch, O., Willard, M. A., Brück, E., Chen, C. H., Sankar, S. G., & Liu, J. P. (2011). *Advanced materials*, 23 (7), (2011) 821-842.
- [7] R. Pierre Curie: deux couples radioactifs. *Les génies de la science*, novembre (2001-2002) 11.
- [8] L. Pauling, *Royal Society of London, Series A, Containing Papers of a Mathematical and physical Character*, Vol. 114, No. 767 (1927),
- [9] ET. De Lacheisserie, « Magnétisme : Fondements, tome I ». EDP Sciences, (2000).
- [10] N.W Ashcroft, N. D. Mermin, « *Physique des solides* ». EDP Sciences, (2012).
- [11] F.Heusler. *Verh. d. DPG*, 5: 219 (1903).
- [12] C. J. Palmstrøm, *Progressin Crystal Growth and Characterization of Materials* 62(2016)371-397
- [13] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli, G.P.Meisner, *Phys. Rev. B* 59: 8615 (1999).
- [14] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, *J Supercond Nov Magn* 23: 75 (2010).
- [15] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J.Buschow. *Phys. Rev. Lett*, 50(1983)2024.
- [16] M. Puselj and Z. Ban.*Croat.Chem. Acta*, 41 (1969)79.
- [17] Kang, Xu-Hui, and Jian-Min Zhang. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 119 (2018): 71-79.
- [18] Heusler Alloys/ Semiconductor hybrid structures: A. Hirohata, M.Kikuchi, N. Tezuka, K.Inomata. *Current Opinion in Solid State and Material Science* 10 (2006) 93-107.
- [19] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31 (1976)1540.
- [20] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, *J Phys Condens Matter* 11 (1999)1697.

- [21] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* 8 (2006)560.
- [22] W.Wunderlich, X.Motoyama. *Mater. Re. Soc. Symp. Proc.*, 1129, 1128-U01-10 (2009).
- [23] Simple rules for the understanding of Heusler compounds Tanja Graf a,b, Claudia Felser a,*, Stuart S.P. Parkin c. *Progress in Solid State Chemistry - Volume 39, Issue 1, May 2011, Pages 1–50*
- [24] Peng-Li Yan, Jian-Min Zhang, Bo Zhou, Ke-Wei Xu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 255002 .
- [25] J. Ma, L. Feng, R. Guo, Y. Liao, R. Khenata, G. Liu and L. Wang, *Materials* 2017, 10(12), 1367
- [26]: Y.C. Gao, X. Gao, *AIP Advances* 5, (2015)057157.
- [27] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z.Anorg.Allg.Chem* 635, pp. 976 (2009).
- [28] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, "Heusler Alloys," in *Landolt-Börnstein New Series Group III, Vol. 19C*, H. R. J. Wijn (Ed.) (Springer, Berlin, 1988) p. 75.
- [29] S. Sanvito, C. Oses, J. Xue, A. Tiwari, M. Zic, T. Archer, P. Tozman, M. Venkatesan, M. Coey, S. Curtarolo, Accelerated discovery of new magnets in the Heusler alloy family. *Sci. Adv.* 3, e1602241 (2017).
- [30] Heusler, O., *Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen*. *Annalen der Physik*, 1934. 411(2): p. 155-201.
- [31] Webster, P., *Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1971. 32(6): p. 1221-1231.
- [32] Brooks, J. and J. Williams, *Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co₂TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in ¹¹⁹Sn*. *physica status solidi (a)*, 1975. 32(2): p. 413-417.
- [33] Fang, C.M., G. De Wijs, and R. De Groot, *Spin-polarization in half-metals*. *Journal of Applied Physics*, 2002. 91(10): p. 8340-8344.
- [34] Fang, C.M., G. De Wijs, and R. De Groot, *Spin-polarization in half-metals*. *Journal of Applied Physics*, 2002. 91(10): p. 8340-8344.
- [35] Miura, Y., K. Nagao, and M. Shirai, *Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al: A first-principles study*. *Physical Review B*, 2004. 69(14): p. 144413.
- [36] Chadov, S., et al., *Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds*. *Nature materials*, 2010. 9(7): p. 541.

- [37] De Groot, R., *RA de Groot, FM Mueller, PG van Engen, and KHJ Buschow, Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983). *Phys. Rev. Lett.*, 1983. **50**: p. 2024.
- [38] Watanabe, K., *Magnetic Properties of Clb-Type Mn Base Compounds*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1976. **17**(4): p. 220-226.
- [39] Y. Guermi, M. Drief, N. Benkhattou, T. Lantri and D. Rached, *Journal of Physics: Conf. Series* 1081 (2018) 012009.
- [40] X.L.Wang, X.S.Dou, and C.Zhang. *NPG Asia Mater.*, 2(1) 31(2010).
- [41] C.Felser, B.Heitkamp, F.Kronast, D.Schmitz, S.Cramm, H.A.D'urr, H.J.Elmers, G.H.Fecher, S.Wurmehl, T.Block, D.Valdaitsev, S.A.Nepijko, A.Gloskovskii, G.Jakob, G.Schonhense, and W.Eberhardt. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15: 7019 - 7027 (2003).
- [42] J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser. *Solid State Comm.*, 145:475–478 (2008).
- [43] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn. *Phys. Rev. B*, 81(7), 075208 (2010).
- [44] C. F. G. Blum, S. Ouardi, G. H. Fecher, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 98:252501 (2011).
- [45] G.E.Moore, *Proceedings of the IEEE* **86**, 82-85(1998).
- [46] G.H.Fecher, H.C.Kandpal, S.Wurmehl, C.Felser, and G.Schonhense. *J.Appl.Phys.*, 99: 08J106, (2006).
- [47] M.I.Katsnelson, V.Yu.Irkhin, L.Chioncel, A.I.Lichtenstein, and R.A.de Groot. *Halfmetallic ferromagnets: From band structure to many-body effects. Reviews of Modern Physics*, 80(2): 315-378 (2008).
- [48] T.Ishikawa, T.Marukame, K. Matsuda, T.Uemura, M.Arita, and M.Yamamoto. *J. Appl. Phys.* 99(3) 08J110 (2006).
- [49] S.Hakamata, T. Ishikawa, T.Marukame, K.Matsuda, T. Uemura, M.Arita, and M.Yamamoto. *J. Appl. Phys.*, 101(2) 09J513 (2007).
- [50] W.Wang, M.Przybylski, W.Kuch, L.Chelaru, J.Wang, Y.Lu, J.Barthel, H.Meyerheim, and J.Kirschner, *Phys. Rev. B* 71, 144416 (2005).
- [51] J.P.Wüstenberg, R.Fetzer, M.Aeschlimann, M.Cinchetti, J. Minár, J.Braun, H.Ebert, T.Ishikawa, T.Uemura, and M.Yamamoto, *Phys. Rev. B* 85, 064407 (2012).
- [52] M.Jourdan, J.Minár, J.Braun, A.Kronenberg, S.Chadov, B.Balke, A.Gloskovskii, M.Kolbe, H.J.Elmers, G.Schönhense, H.Ebert, C.Felser, and M.Kläui, *Nat. Commun.* 5, 3974 (2014).
- [53] G.J. Snyder and E.S. Tobererk, *Nat. Mater.*, 7 (2008)105.
- [54] F.J. DiSalvo, *Science*, 285 (1999) 703.

- [55] Nicolas Massonnet, Développement et optimisation de matériaux à base de poly (3,4 éthylène dioxythiophène) pour des applications thermoélectriques, Matériaux, Université de Grenoble, 2014.
- [56] Thi Thanh Xuan Vo, Nanomatériaux pour applications thermoélectriques. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2015.
- [57] S. Yousuf and D.C. Gupta, *Mater. Sci. Eng. B*, 221 (2017) 73.
- [58] T.M. Bhat and D.C. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.*, 435 (2017) 173.
- [59] F. G. Aliev, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Scolozdra, K. Durczewski, Narrow band in the intermetallic compounds MNiSn (M=Ti, Zr, Hf). *Z. Physik B - Condensed Matter* **80**, 353 (1990).
- [60] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf). *Phys Rev B* **59**, 8615 (1999).
- [61] Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, T. M. Tritt, Thermoelectric properties of semimetallic (Zr, Hf)CoSb half-Heusler phases. *J Appl Phys* **88**, 1952 (2000).
- [62] S.R.Culp, J. W. Simonson, S. J. Poon, V. Ponnambalam, J. Edwards, T. M. Tritt, (Zr,Hf)Co(Sb,Sn) half-Heusler phases as high-temperature (> 700 degrees C) ptype thermoelectric materials. *Appl Phys Lett* **93**, 022105 (2008).

Chapitre II

La méthode de calcul

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Qui est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. Qui est implantée dans notre code de calcul LMTART que l'on va décrire ci-dessous, basé sur la méthode de calcul FP-LMTO qu'on a utilisé durant notre études sur les propriétés physico- chimique de nos alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$).

II.1. Equation de Schrödinger :

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules[1]. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme [2] :

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

Avec :

E est l'énergie totale du système

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)

H son hamiltonien.

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

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

Ou :

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

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

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

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

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

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

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

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

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [3] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons ont toujours dans leur état fondamental et ce, quelque soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe donc d'un système de $N_e + N_n$ particules en interaction à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [3] :

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

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

$$\mathbf{H} \psi_e = E \psi_e \quad (\text{II.5})$$

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

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

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

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

II.3. Approximation des électrons libres (Hartree) :

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

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.7})$$

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

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

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

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

(II.8)

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

$$\nabla^2 + W(r) + U_i(r) \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II.9})$$

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

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

Ou :

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

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

II.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

C'est pour trouver ce minimum d'énergie que les techniques de calcul ab initio diffèrent. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock décrivent l'énergie comme une fonctionnelle d'une fonction d'onde à N_e électrons, définie sur un espace à $3N_e$ dimensions, tandis que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

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

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \text{avec} \quad \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.12})$$

Et :

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

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998) [3].

II.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

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

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

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.14})$$

Avec :

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

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

II.4.2. Les équations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [7] de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee}=0$) dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par N orbitales ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham [8] qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique $\rho(r) = \sum \psi_i(r)^* \psi_i(r)$

Couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ à travers un cycle auto-cohérent. Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham:

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

$$\rho(r) = \sum_{i \text{ occup}} |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.17})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II.18})$$

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

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.19})$$

Et :

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.20})$$

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

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho(r)] - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{II.21})$$

II.4.3. La Fonctionnelle d'échange-corrélation :

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

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

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

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

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

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

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

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

II.4.3.1 Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :

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

II.4.3.1.a L'approximation de la densité locale (LDA) :

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

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

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

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

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

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

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans l'équation (II-28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [20]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

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

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

II.4.3.1.b Introduction du spin (LSDA) :

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

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

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \varepsilon_{XC}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) \rho(r) dr \quad (\text{II.30})$$

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

II.4.3.1.c L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [23,24] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de \mathbf{r} qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II.31})$$

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

II.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

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

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

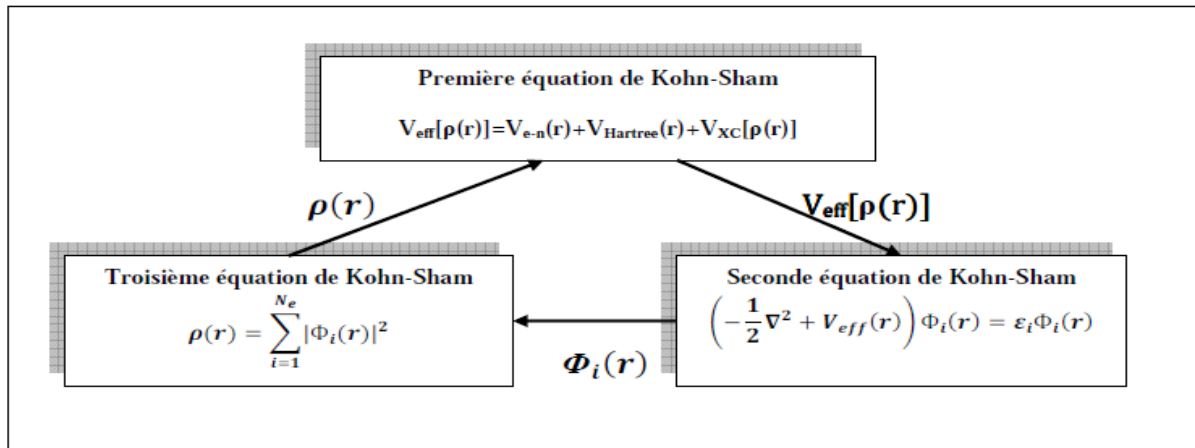


Figure (II.1) : Interdépendance des équations de Kohn et sham.

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

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.33})$$

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

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

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

$$\rho_{in}^{i+n} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.34})$$

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

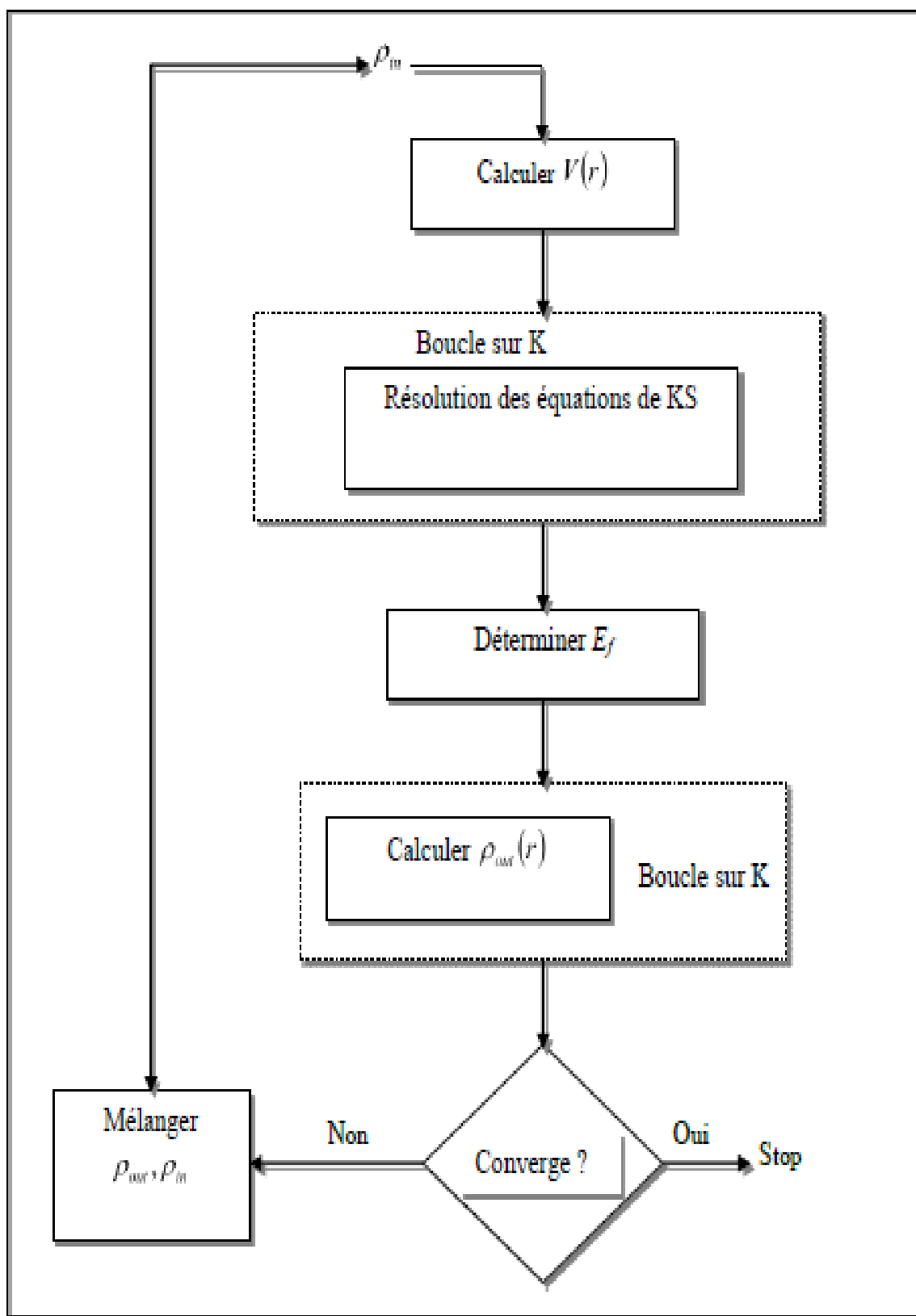


Figure (II.2): Diagramme des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité. [25]

II.5. La méthode de calcul FP-LMTO

II.5.1 Introduction :

La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO) est une approche (ou technique) de calcul très performante pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité en physique de la matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

- 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 a 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.5.2 L'approximation Muffin-Tin (MT) :

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

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [26], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique comme la montre la figure (II.3).
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement.



Figure (II.3): Potentiel Muffin-Tin [26]

II.5.3 Instruction de base :

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-tin qui suppose que l'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle.

La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II.35})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II.36})$$

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

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.37})$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{lkt} A_{klt}^{k\lambda} \chi_{lkt}^k(r) \quad (\text{II.38})$$

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{lkt} \langle \chi_{lkt} | -\nabla^2 + V | \chi_{lkt}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{l'k't'}^k | \chi_{lkt}^k \rangle A_{lkt}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.39})$$

II.5.4 Fonction de base :

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

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

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

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

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

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

$$\chi_{Lkt}(r_t) = \phi_{Lkt}^H(r_t) \quad r_t < s_t \quad (\text{II.40})$$

$$\chi_{Lkt}(r_t) = H_{Lkt}(r_t) \quad r_t > S \quad (\text{II.41})$$

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

II.5.5 Sphères Muffin-tin :

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

$$\chi_{Llt}^k(r) = \sum e^{ikR} \chi_{Lkt}(r - R - \tau) = \phi_{Lkt}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkt}(r - R - \tau) \quad (\text{II.42})$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lkt}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k't'}(r_{\tau'}) \gamma_{L't'} S_{L't'}^k(k) \quad (\text{II.43})$$

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

$$\text{On obtient : } \chi_{Lkt}^k(r_{t'}) = \phi_{Lkt}^H(r_t) \delta_{tt'} - \sum_{L'} J_{L'kt'}(r_{t'}) \gamma_{L't'} S_{L'kt'}^k(k) \quad (\text{II.44})$$

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

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

$$\chi_{Lkt}^k(r_{t'}) = \phi_{Lkt}^H(r_t) \delta_{tt'} - \sum_{L'} \phi_{L'kt'}^H(r_t) \gamma_{L't'} S_{L't'}^k(k) \quad (\text{II.45})$$

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

$$\chi_{Lkt}^k(r_{t'}) = H_{Lkt}(r_t) \delta_{tt'} - \sum_{L'} \phi_{L'kt'}^H(r_t) \gamma_{L't'} S_{L't'}^k(k) \quad (\text{II.46})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\phi_{Lkt}^H(r_t) = a_{Lkt}^H \phi_{Lkt}(r_t, E_\nu) + b_{lkt}^H \phi'_{Lkt}(r_t, E_\nu) \quad (\text{II.47})$$

$$\phi_{Lkt}^t(r_t) = a_{Lkt}^J \phi_{Lkt}(r_t, E_\nu) + b_{lkt}^J \phi'_{Lkt}(r_t, E_\nu) \quad (\text{II.48})$$

Ou

$$a_{lkt}^H = +W\{\phi_{vlkt} H_{lkt}\} \quad (\text{II.49})$$

$$b_{lkt}^H = -W\{\phi_{vlkt} H_{lkt}\} \quad (\text{II.50})$$

$$a_{lkt}^J = +W\{\phi'_{vlkt} J_{lkt}\} \quad (\text{II.51})$$

$$b_{lt}^J = -W\{\phi_{vlkt} J_{lkt}\} \quad (\text{II.52})$$

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

$$\int_0^{S_t} \phi_{lkt}^2(r) r_t^2 dr_t = W\{\phi'_{vlkt} \phi_{vlkt}\} = 1 \quad (\text{II.53})$$

$$\int_0^{S_t} \phi'_{vlkt}(r_t) \phi_{vlkt}(r_t) r_t^2 dr_t = 0 \quad (\text{II.54})$$

II.5.6 Fonctions lisses de Hankel de base «Smooth Hankel functions» :

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

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

II.5.6-1 Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [27,28] peut être prise de la figure (1.2). 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 e^{-ikr} , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

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

Spécifiquement, les valeurs près de $r = 0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent 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.

II.5.6-2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

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

$$(\Delta + \epsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II.55})$$

Où $\epsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta + \epsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $\mathbf{r} = \mathbf{0}$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ la réponse de

l'opérateur $\Delta + \varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \tag{II.56}$$

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

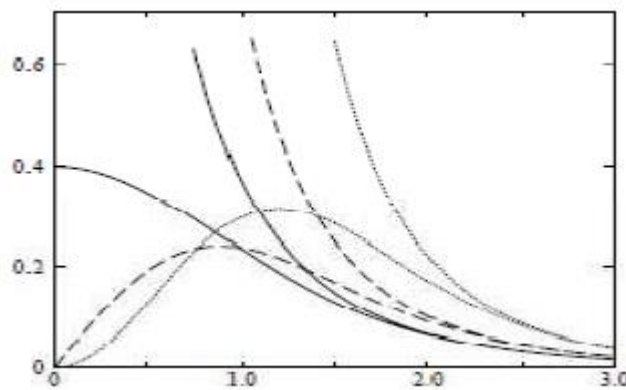


Figure (II.4) : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse [27-28-29-32].

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

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \tag{II.57}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [28].

II.5.6-3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel :

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

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (II.5), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est courbée en égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, Cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelle peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états **d** dans un atome **s**, **p** peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice [30] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivant :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{iR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II.58})$$

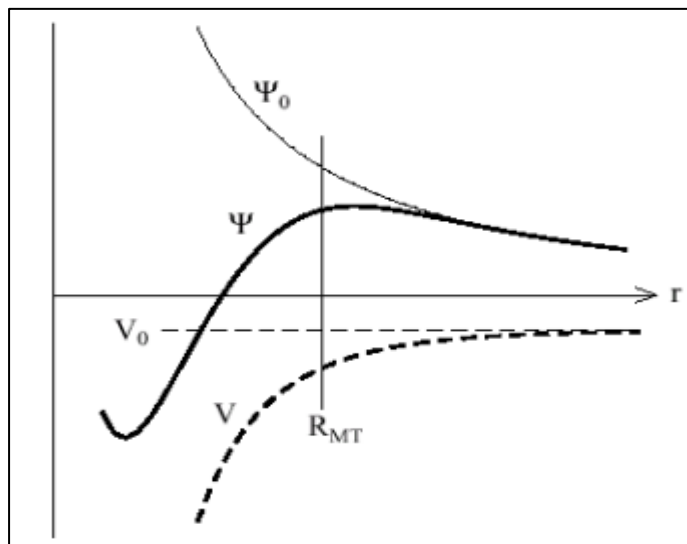


Figure (II.5) : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel [30].

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complétée en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au-dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II-5.7 Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [31], 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 [32] 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.5.8 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :

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

$$H_{L'k't'lkt}^k = H_{L'k't'lkt}^{k,MT} + H_{L'k't'lkt}^{k,NMT} + k^2 O_{L'k't'lkt}^{k,INT} + V_{L'k't'lkt}^{k,INT} \quad (\text{II.59})$$

$$O_{L'k't'lkt}^k = O_{L'k't'lkt}^{k,MT} + O_{L'k't'lkt}^{k,NMT} \quad (\text{II.60})$$

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

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

$$H_{L'k't'Lkt}^{k,MT} = \langle X_{L'k't'}^k | -\nabla^2 - V^{MT} | X_{Lkt}^k \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II.61})$$

$$O_{L'k't'lkt}^k = \langle X_{L'k't'}^k | X_{lkt}^k \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II.62})$$

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

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

- La contribution de la région interstitielle est :

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

II.5.9 La contribution d'échange et de corrélation :

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

$$\rho_t(r_t) = \rho_{L=0t}(r_t)Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{Lt}(r_\Psi) i^l Y_L(\hat{r}_t) = \rho_t^{sph}(r_t) + \delta\rho_t(r_t) \quad (\text{II.63})$$

Alors

$$V^{xc}[\rho_t(r_t)] = V^{xc}[\rho_t^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_t(r_t)]^2 \quad (\text{II.64})$$

Où

$$[\delta\rho_t(r_t)]^2 = \delta^2\rho_t(r_t) = \sum_L \delta^2\rho_{Lt}(r_t) i^l Y_L(\hat{r}_t) \quad (\text{II.65})$$

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

$$V_t^{xc}(r_t) = \sum_L V_{Lt}^{xc}(r_t) i^l Y_L(\hat{r}_t) \quad (\text{II.66})$$

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

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

II.5.10 Les fonctions d'onde :

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

$$\psi_{k\lambda}(r_t) = \sum_{Lk} A_{lkt}^{k\lambda} \phi_{lkt}^H(r_t) - \sum_{Lk} S_{lkt}^{k\lambda} \gamma_{lt} \phi_{lkt}^J(r_t) \quad (\text{II.67})$$

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

$$\psi_{k\lambda}(r_t) = \sum_{Lk} A_{lkt}^{k\lambda} H_{lkt}(r_t) - \sum_{Lk} S_{lkt}^{k\lambda} \gamma_{lt} J_{lkt}(r_t) \quad (\text{II.68})$$

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

$$S_{Lkt}^{k\lambda} = \sum_{lk} S_{L'k't'}^k(k) A_{L'k't'}^{k\lambda} \quad (\text{II.69})$$

II.5.11 Calcul de la densité de charge :

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

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

$$\rho_t(r_t) = \sum_{L''} \rho_{L''t}(r_t) i^{L''} Y_{L''}(\hat{r}_t) \quad (\text{II.70})$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{l'k'lk}^{t(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'lk}^{t(i)} = \sum_{k\lambda} 2f_{k\lambda} A_{L'k't}^{k\lambda*} B_{Lkt}^{k\lambda} \quad (\text{II.71})$$

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

$$T_{lm'kl}^{t(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{lm_1 k' m_2 k}^{\tilde{g}^{-1(i)}} U_{mm_2}^l(\gamma) \quad (\text{II.72})$$

II.5.12 Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.73})$$

Qui est ortho normalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{II.74})$$

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

$$Y_{l'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II.75})$$

Ou

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.76})$$

$$(-1)^{m-m'} C_{lm'lm'}^{l''m'-m} = C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = \quad (\text{II.77})$$

II.5.13 Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans sphère muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-électron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour

permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

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

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\theta, \phi)$ se composant d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, ou il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (II.6).

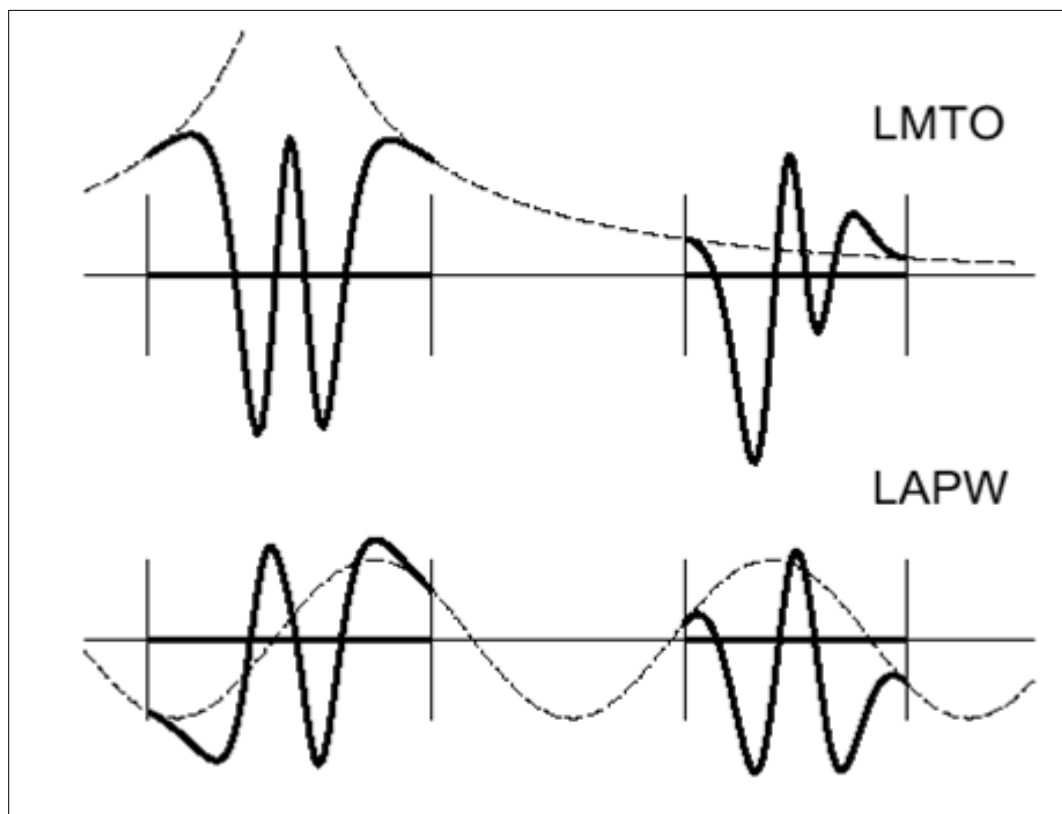


Figure (II.6) : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

II.5.14 Le cycle auto-cohérent :

Nous avons utilisés dans nos calculs le code LMTART [31] basé sur la méthode FP-LMTO Développée par Anderson [33].

L'algorithme de la figure II. Résume les différentes étapes du cycle itératif. La première étape consiste à utiliser une densité et des fonctions d'ondes d'essai, issues de la superposition de potentiels atomiques. Le cycle auto cohérent peut alors commencer. A partir de cette densité de départ ρ_{in} à l'intérieur des sphères MT et dans les ZI, le potentiel est construit par le calcul du potentiel de Hartree V_H que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} par une des approximations choisie. L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de cœur.

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

$$\rho_{in}^{m+1} = (1-\alpha) \rho_{in}^m + \alpha \rho_{out}^m \quad (\text{II.78})$$

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

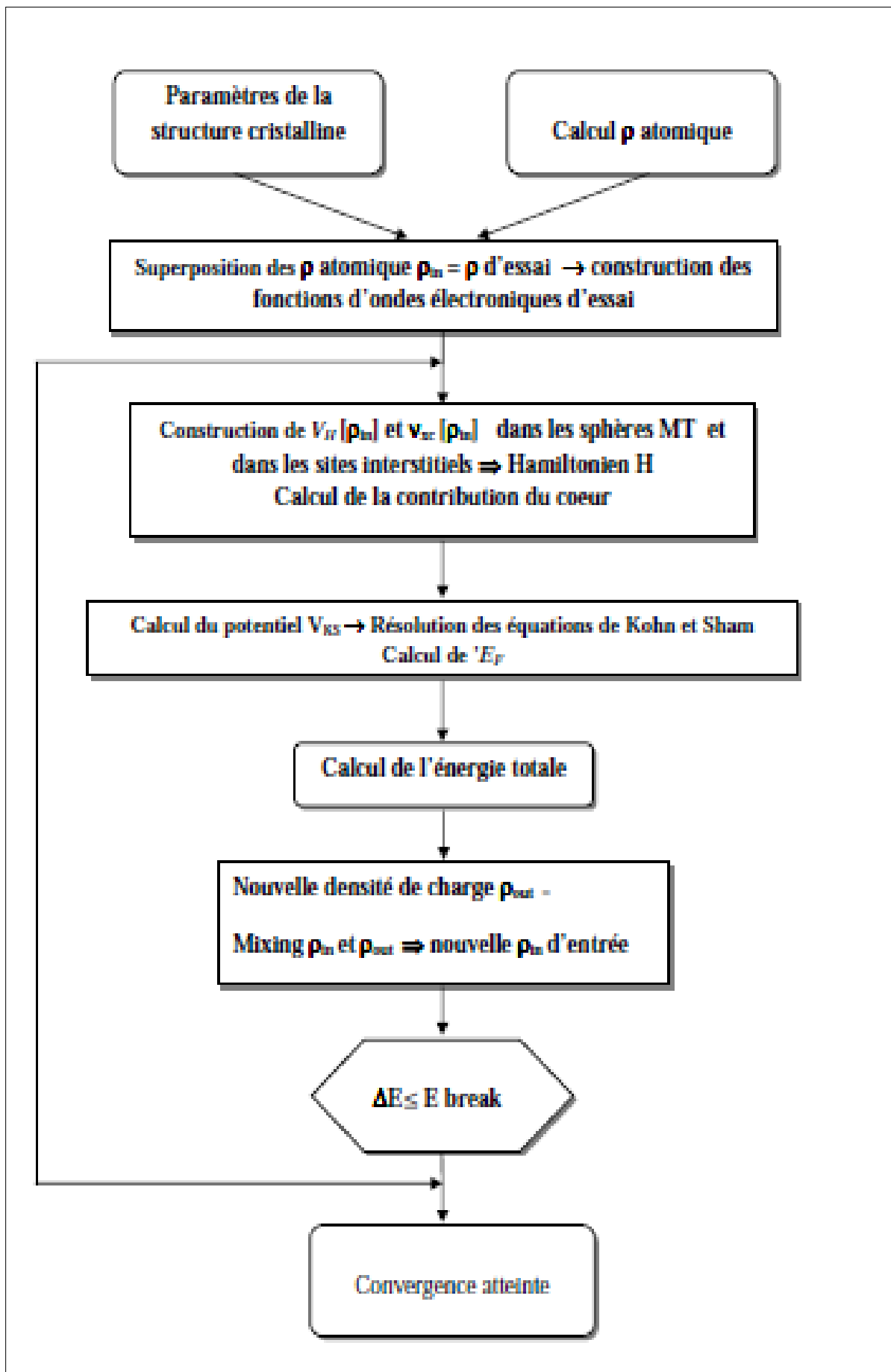


Figure (II.7): Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO [25-33-34-35-36-37].

II.5-15. Le code de calcul utilisé dans notre approche (Mstudio Mindlab)

II.5.15.1. Définition de Mstudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [37]. 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 trois bibliothèques qui sont liées entre eux d'une manière dynamique :

- ✓ **la bibliothèque BandLab** pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande.
- ✓ **La bibliothèque DMFT Lab** pour résoudre mode impureté
- ✓ **la bibliothèque MScene** pour la visualisation des différentes propriétés calculées.

Par ailleurs, nous avons le choix d'utiliser trois approximations de la FP-LMTO (ASA, PLW Ou Tight Binding).

- ✓ **PLW (onde plane)** où les sphères MT non chevauchantes, fournit de très bons résultats [38].
- ✓ **ASA** : elle est directe et rapide parce que le temps de calcul est réduit grâce à l'absence de zone interstitielle (Les sphères MT sont chevauchantes). Comme nous avons déjà mentionné que cette méthode est rapide mais elle ne donne pas des résultats précis.
- ✓ **FTB (Tight Binding)**: si les intégrales de saut sont explicitement indiquées, le LmtART peut fonctionner en mode Tight Binding.

Dans notre travail on a utilisé l'approximation de FP-LMTO :(PLW)

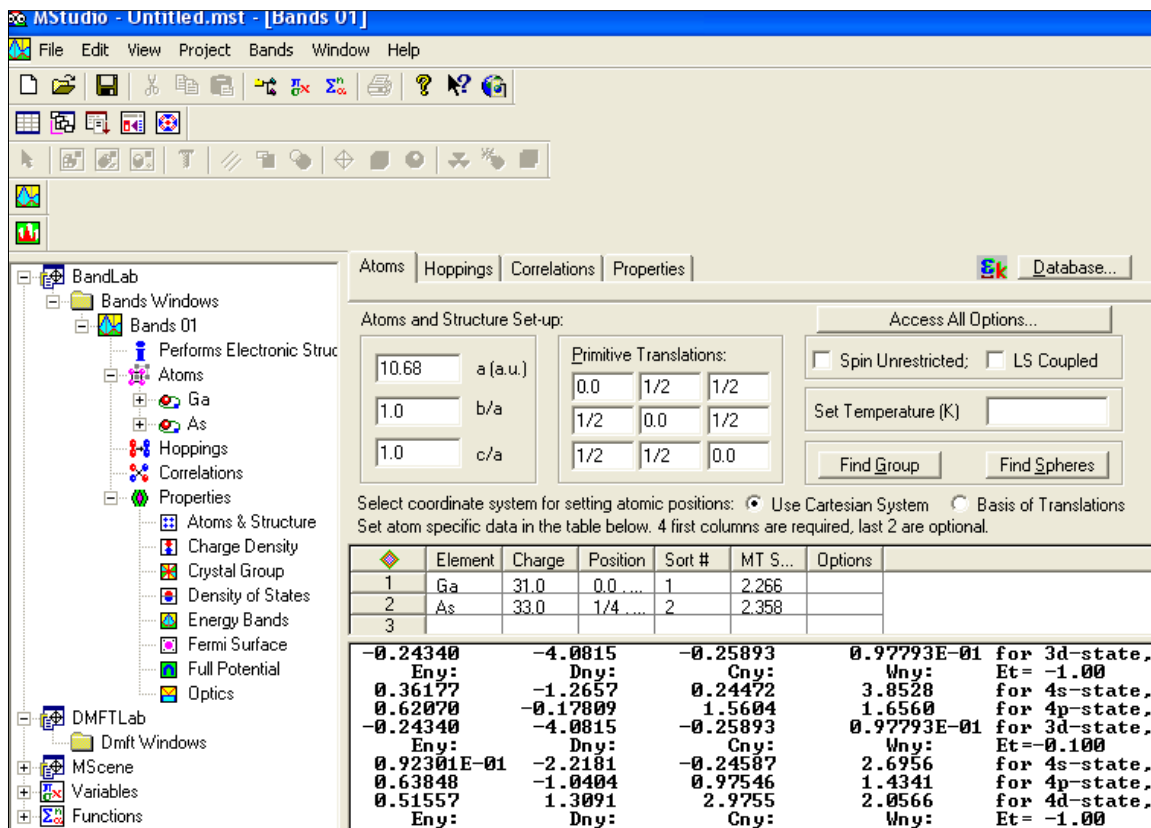


Figure (II.8) : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab [37].

II.5.15.2 Ensemble de propriétés calculées par Mstudio Mindlab :

1. Le calcul du groupe d'espace.
2. La structure de bande électronique.
3. densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états
4. Hoppings: pour le cas des liaisons fortes
5. les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons)
6. visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
7. visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
8. Visualisation de structure cristalline.
9. Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques Fortement corrélés.
10. Le couplage spin orbite pour les éléments lourds

II.5.15.3 Avantage et inconvénients de la méthode LMTO :

- ✓ Premier avantage de code LMTO il peut être installé dans le logiciel Windows.

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

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- ✓ Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- ✓ L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- ✓ Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur être directement calculées comme une différence de l'énergie totale. En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :
- ✓ En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

- ✓ Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i \nabla$ entre deux fonctions d'onde. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Références bibliographique

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

- [23].J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett 55, (1985) 1665.
- [24].J. P. Perdew, Physica B 172, (1991) 1.
- [25].C.G.Broyden.Math.Comp,19,577(1965)
- [26].J.S Slater Wave function in a periodic potential ,phy.Rev .51:846-851.(1937).
- [27].R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).
- [28] .S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).
- [29].E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982)
- [30] .M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [31].S.YSavrasov,phys.rev,B54,164705(1996).
- [32].Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).
- [33].O.K.Andersen,PRB 12,3060,(1975).
- [34].J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [35].J.-P. Desclaux. Hartree Fock Slater self consistent _eld calculations. Comp. Phys. Commun., 1:216{222, 1970.
- [36].M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988); M. Methfessel, C.O. Rodriguez et O.K. Andersen, Phys. Rev. B 40, 2009 (1989).
- [37].WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.
- [38]. A.V.Postnikov, T.Neumann et G.Borstel, "Ferroelectric Structure of KNbO3 et KTaO3 from First Principles Calculations ", Phys.Rev. B 48:5911, 1993.

Chapitre III

Présentation Des Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats de calcul obtenus par le code LMTART qui est l'implémentation de la méthode FP-LMTO. La stabilité structurales et les propriétés structurales des alliages Heuslers Ru_2MnZ ($Z = Nb, Ta, V$) sont effectuées par la méthode FP-LMTO, nos résultats relatifs aux valeurs du paramètre d'équilibre, du bulk modulus et sa dérivée sont systématiquement comparés à des résultats théoriques. Dans la partie qui suit de ce manuscrit nous présentons les résultats des propriétés électroniques et magnétiques. Les propriétés élastiques sont aussi étudiées par la méthode de Mehl. La dernière partie de ce travail a été l'étude des propriétés thermodynamique par le modèle quasi harmonique de Debye, ainsi l'étude des propriétés thermoélectriques par le code Boltz Trap.

III.1 Détails de calcul

Nous avons effectué des calculs de premier principe dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) [1], en utilisant la méthode de FP-LMTO basés sur les ondes planes linéarisées implémentée dans le code Lmtart MStudio MindLab développé par SY Savrasov [2-5], ce code permet de calculer la structure de bandes électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de bande électronique, densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Pour nos calculs le potentiel d'échange et de corrélation est calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA version Perdew Wang (PW) [6]. Pour les paramètres d'entres choisis, La densité de charge et le potentiel effectif on 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 cycle auto cohérent est accompli une fois que la convergence de l'énergie totale calculée atteint 10^{-6} Ry/cellule élémentaire.

Nous avons aussi déterminé les rayon muffin-tin (R_{MT}) des atomes de nos alliages Ru_2MnZ ($Z = Nb, Ta, V$), ainsi le nombre d'ondes plane (PW) et les énergies cut-off ($E_{cut-Off}$) de chaque alliage (voire tableau III.1).

La détermination des propriétés thermodynamiques a été effectuée par le code de calcul «Gibbs» et pour les calculs des propriétés thermoélectriques nous avons utilisé le code de calcul « Boltza TRAP ».

Alliage	R_{MT} (u.a)			$E_{cut-Off}$ (Ry)	NPWL
Ru₂MnNb	Ru :2.48	Mn :2.59	Nb :2.59	146.9040	12050
Ru₂MnTa	Ru :2.43	Mn :2.636	Ta :2.636	147.4063	
Ru₂MnV	Ru :2.461	Mn :2.461	V :2.461	156.3539	

Tableau III.1. Les rayon Muffin-tin R_{MT} en (u.a) des atomes Ru, Mn ,Nb, Ta, V ,le nombre d'ondes planes (NPLW) et les énergies de coupure des alliages Ru₂MnZ (Z= Nb, Ta, V) [5].

Dans cet étude, nous nous intéresserons à des alliages Heusler contenant des éléments de transition Ru, Mn, Nb,Ta,V qui sont constitués par les états :

Ru: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^7$

Mn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

Nb: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^4$

Ta: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14}5d^3$

V : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$

Ces alliages Heuslers Ru₂MnZ (Z= Nb, Ta, V) étudié cristallisent dans deux groupes d'espace :

- ✓ Structure cubique régulière de Heusler (Type Cu₂MnAl, Figure. III.1 (a)).
- ✓ La structure cubique inverse de Heusler (Type Hg₂CuTi, Figure. III.1 (b)).

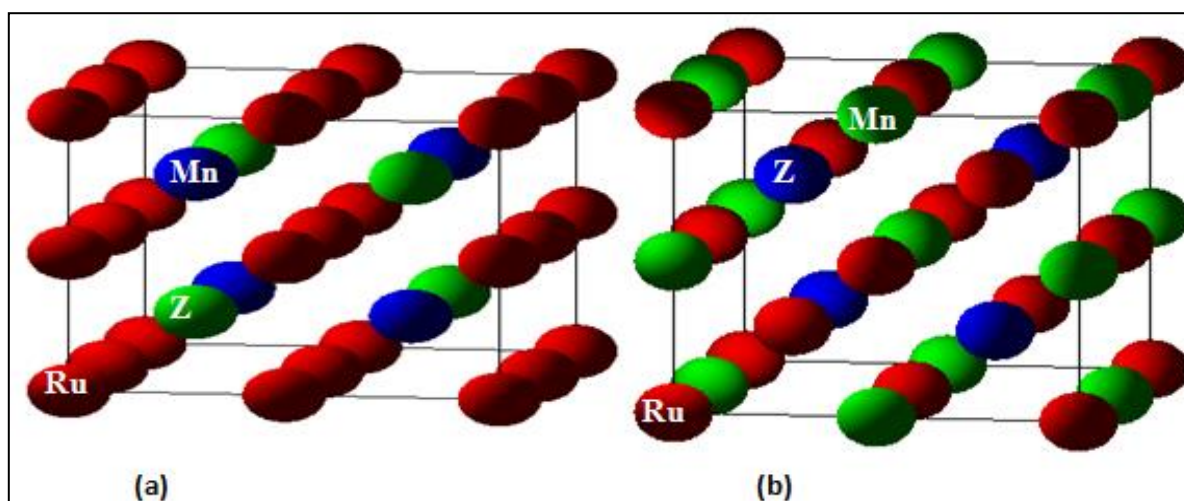


Figure III.1 Visualisation des atomes et structure des alliages Ru₂MnZ (Z= Nb ,Ta ,V) dans :(a) Cu₂MnAl structure and (b) Hg₂CuTi structure [5].

III.2 Propriétés structurales

Avant d'accéder à l'étude des propriétés physique notamment les propriétés (électronique, élastique...) d'un matériau, il est nécessaire de connaître d'abord ses propriétés structurale, c'est une étape très importante pour obtenir des informations sur ses paramètre de structure, en particulier son paramètre de maille, son module de compressibilité B_0 et sa dérivé B' . Cette première procédure permet de prédire la phase la plus stable ou d'équilibre du matériau ces paramètres sont déduit systématiquement a partir des courbe de variation de l'énergie en fonction de volume .en effet en ajustant les courbes obtenus par nos calculs par l'équation d'état de Murnaghan [7] donne par l'expression suivant :

$$E(V) = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{1/B'} \quad (\text{III.1})$$

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

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

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

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

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

III.2.1 Stabilité structurale

Nous avons étudié la stabilité structurale et magnétique de nos alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$) dans deux structure différentes (Cu_2MnAl et Hg_2CuTi structures type) et dans trois phase magnétiques : phase non-magnétique (NM), phase ferromagnétique (FM) et phase antiferromagnétique (AFM), et nous avons suivi la variation de l'énergie totale (E) en fonction du volume (V) de nos trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV , les résultats obtenus ont ensuite été ajustés par l'équation d'état de (Murnaghan Murnaghan, 1944) [7].

Les figures (III.2, III.3, III.4) présente les courbes des propriétés structurales illustrant la variation de l'énergie totale E (Ry) en fonction du volume V (u.a)³ des alliages Heusler Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$) dans deux structures différentes (structure type- Cu_2MnAl et structure type- Hg_2CuTi .) et dans les trois phase magnétiques (NM, FM et AFM). D'après l'allure des courbes $E(V)$ (Figures III.2, III.3, III.4) et les résultats obtenus, il est clair que l'état d'équilibre pour nos trois alliage Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV est la structure-prototype directe Cu_2MnAl à phase ferromagnétique (FM), car énergétiquement elle est plus

stable que les autres phases et structures, donc on constate que les trois alliages sont des ferromagnétique.

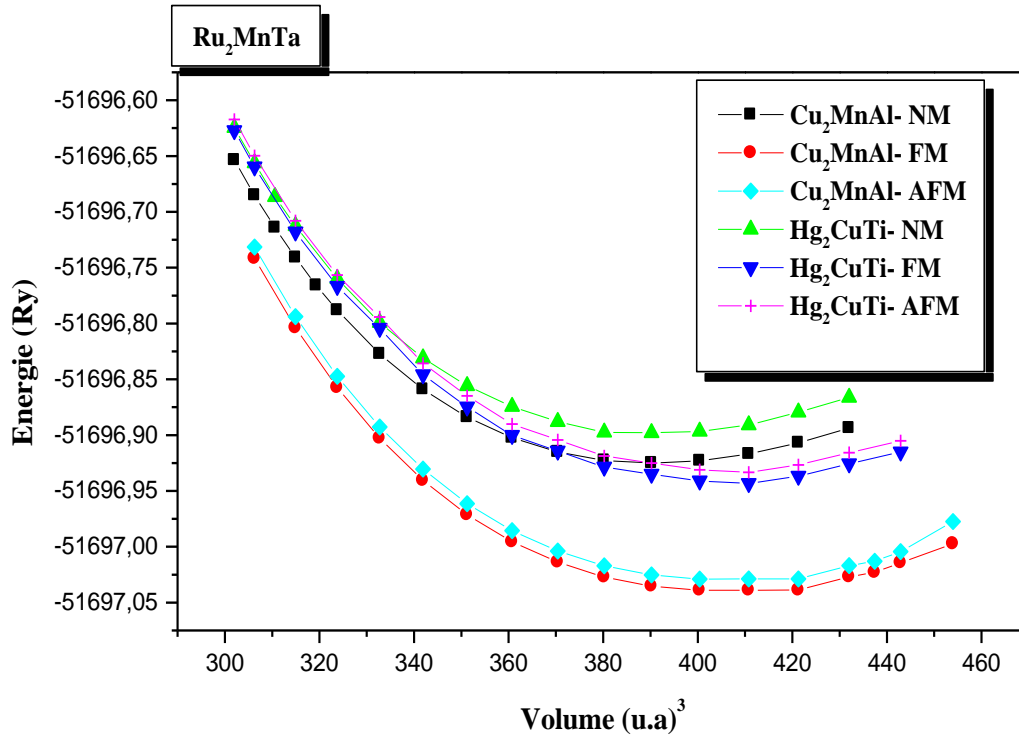


Figure III.2 Variation de l'énergie totale E (Ry) en fonction du volume V ($u.a$)³ pour Ru_2MnTa dans les trois phase (non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)) des deux structures de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi .

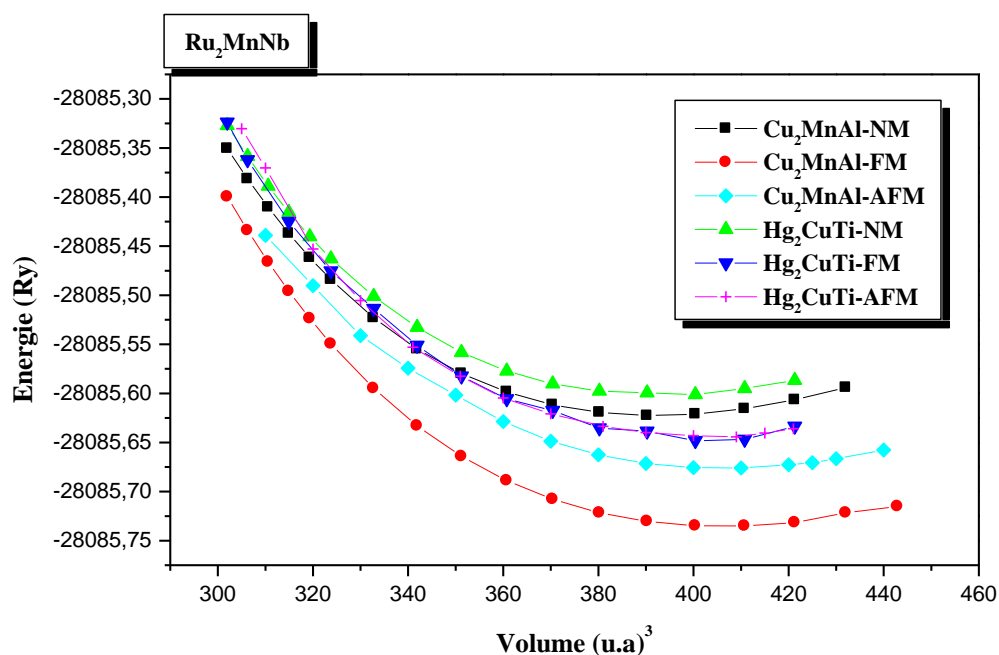


Figure III.3 Variation de l'énergie totale E (Ry) en fonction du volume V (u.a)³ pour Ru_2MnNb dans les trois phases (non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)) des deux structures de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi .

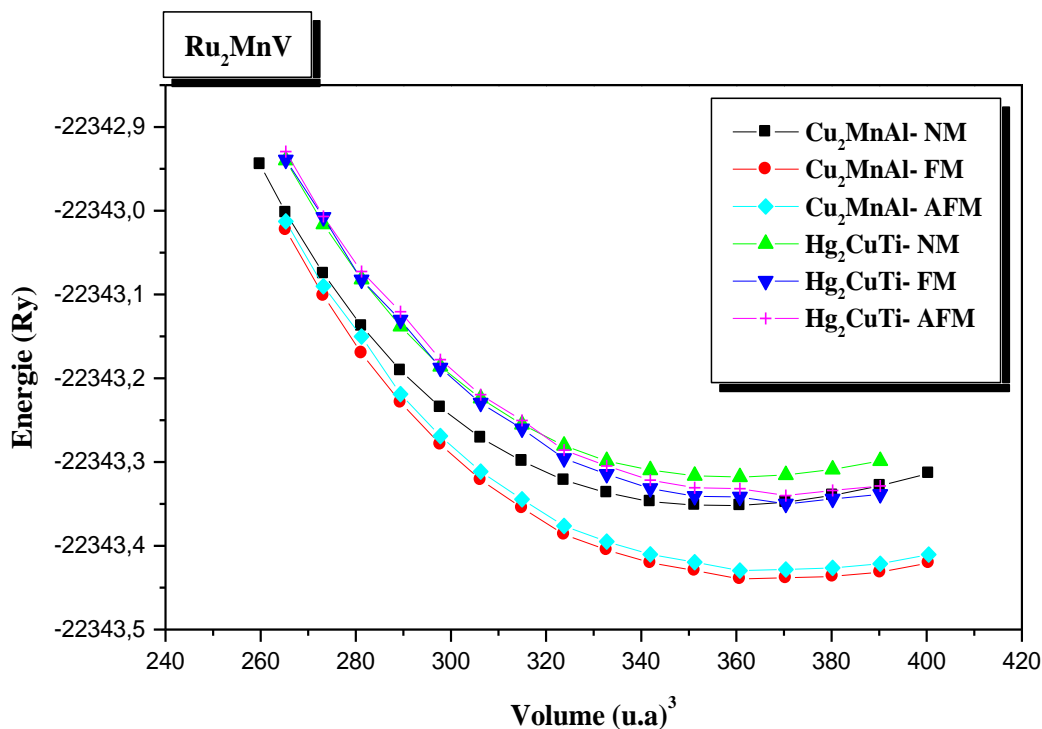


Figure III.4 Variation de l'énergie totale E (Ry) en fonction du volume V (u.a)³ pour Ru_2MnV dans les trois phases (non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)) des deux structures de type Cu_2MnAl et Hg_2CuTi .

III.2.2 Détermination des paramètres de structures

En ajustant les courbes obtenus des alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$) par l'équation d'état de Murnaghan [7] donne par l'expression suivant :

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

Nous avons pu déterminer les paramètres structurales telle que les paramètre du réseau d'équilibres (a_{eq}), les modules de compressibilité (B) et leur dérivée (B') et les énergie minimale à l'équilibre (E_{min}) des alliages étudiés dans les trois phases magnétiques (NM, FM, AFM) et dans les deux structures-type (Cu_2MnAl et Hg_2CuTi).

Le tableau (III.2) résume les différents résultats des propriétés structurales calculées des alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$). On peut remarquer que les valeurs obtenues pour les paramètres de réseau d'équilibre (a_{eq}) pour les trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV sont en bon accord comparées aux résultats théoriques trouvés dans la littérature [8,9].

Alliage	Structure + phase	$a_{eq}(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B_0'	$E_{min}(\text{Ry})$	
Ru ₂ MnNb	Cu ₂ MnAl+NM	6.15	245.784	3,95	-28085.62265	
	Cu₂MnAl+ FM	6.21	220.941	3,98	-28085.73529	
	Nos calc. Cu ₂ MnAl+AFM	6.22	225.848	3.01	-28085.67633	
	Hg ₂ CuTi+ NM	6.15	235.32	4.34	-28085.60111	
	Hg ₂ CuTi+FM	6.20	217.26	4.24	-28085.64452	
	Hg ₂ CuTi+AFM	6.23	109.52	4.5	-28085.64066	
	Autre calc.	6.20 [8]	-	-	-	
		6.19 [9]	215.0[9]	-	-	
	Ru ₂ MnTa	Cu ₂ MnAl+NM	6.13	253.281	3.96	-51696.92517
		Cu₂MnAl+ FM	6.20	238.28	3.66	-51697.04038
Nos calc. Cu ₂ MnAl+AFM		6.20	257.96	3.07	-51697.03139	
Hg ₂ CuTi+ NM		6.13	261.36	3.75	-51696.89863	
Hg ₂ CuTi+FM		6.20	238.13	3.13	-51696.94144	
Hg ₂ CuTi +AFM		6.21	238.13	3.13	-51696.93144	
Autre calc.		6.20 [8]	-	-	-	
	6.18 [9]	223.8 [9]	-	-		
Ru ₂ MnV	Cu ₂ MnAl+NM	5.95	260.337	3.95	-22343.35255	
	Cu₂MnAl+ FM	6.02	236.082	3.94	-22343.43935	
	Cu ₂ MnAl+AFM	6.02	248.19	3.71	-22343.42993	
	Hg ₂ CuTi+ NM	5.96	267.43	3.92	-22343.31857	
	Hg ₂ CuTi+FM	6.01	269.21	3.10	-22343.3487	
	Hg ₂ CuTi +AFM	6.01	267.43	3.07	-22343.33843	
	Autre calc.	6.01 [8]	-	-	-	
	5.98 [9]	223.0 [9]	-	-		

Tableau III.2 : Constantes de réseau d'équilibre a_{eq} (Å) et les énergies d'équilibre totale E (Ry), les modules de compressibilité B (GPa) et leurs premières dérivées (B') des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb, Ta, V) en trois phase magnétiques ((NM), (FM) et (AFM)) dans les deux structures de type Cu₂MnAl et Hg₂CuTi.

III.3. Propriétés électroniques

III.3.1 Les Bandes d'énergies électroniques

L'étude des propriétés électronique d'un matériau est aussi importante elles nous permettent d'analyser et de mieux comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau .ces propriétés comprennent les structures de bandes, la densité d'états [10] et la densité de charge.

III.3.2 Les structures de bandes électroniques

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.

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

Les bandes de Valence et les bandes de conduction sont séparées par un gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et Le minimum de la bande de conduction.

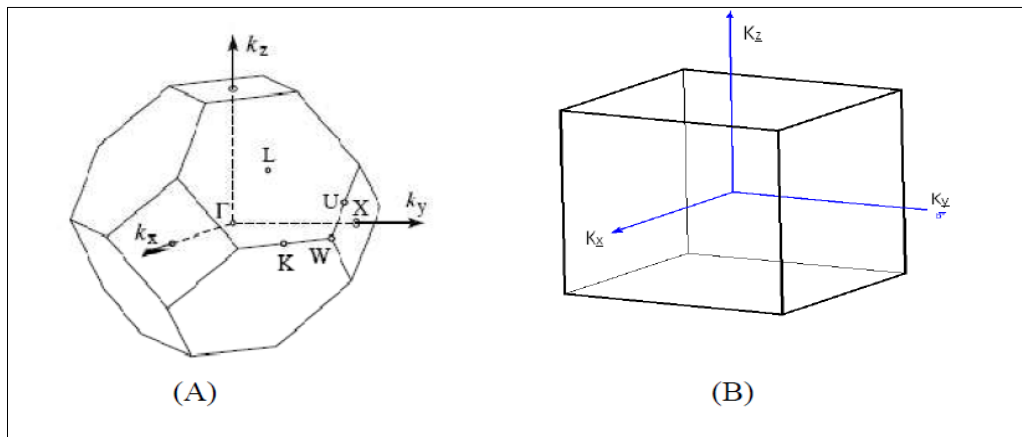


Figure III.5 : Première zone de Brillouin de la maille primitive de CFC(A) et CS (B) les points de Haute symétrie sont indiqués [10].

- ✓ Nous avons étudié la structure de bandes à spin polarisé des alliages Ru_2MnZ ($Z = Nb, Ta, V$) dans la structure direct Cu_2MnAl , phase ferromagnétique à leurs constantes d'équilibre à différents points de symétrie dans la zone de Brillouin.

- ✓ Nous constatons à partir des structures de bande (voire les figures .III.6, III.7, III.8), l'absence de gap d'énergie pour le spin (Up) comme pour le spin (Down) ,pour les trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV étudiés .Au chevauchement, les deux bandes « partagent » leurs électrons, au niveau de fermi c.-à-d, un mouvement des électrons entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), et cela est dû à la présence des orbitales (d) et (f) pour les éléments de transition (Ru, Mn, Nb ,Ta, V) dans nos alliages étudiées, ce qui conduit à dire que nos trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV sont de caractère métallique et conducteurs.

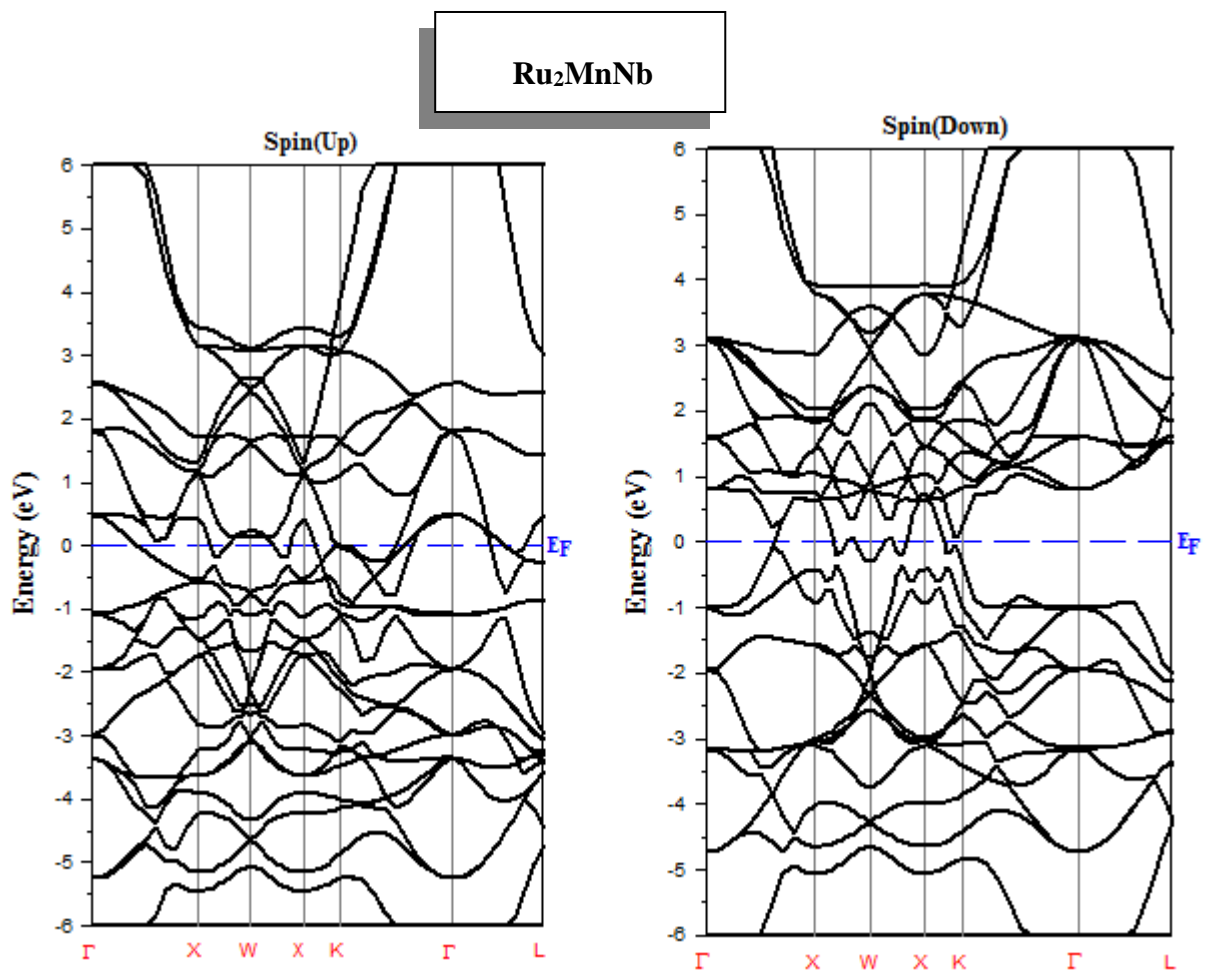


Figure III.6 Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) a l'état d'équilibre de Ru_2MnNb .

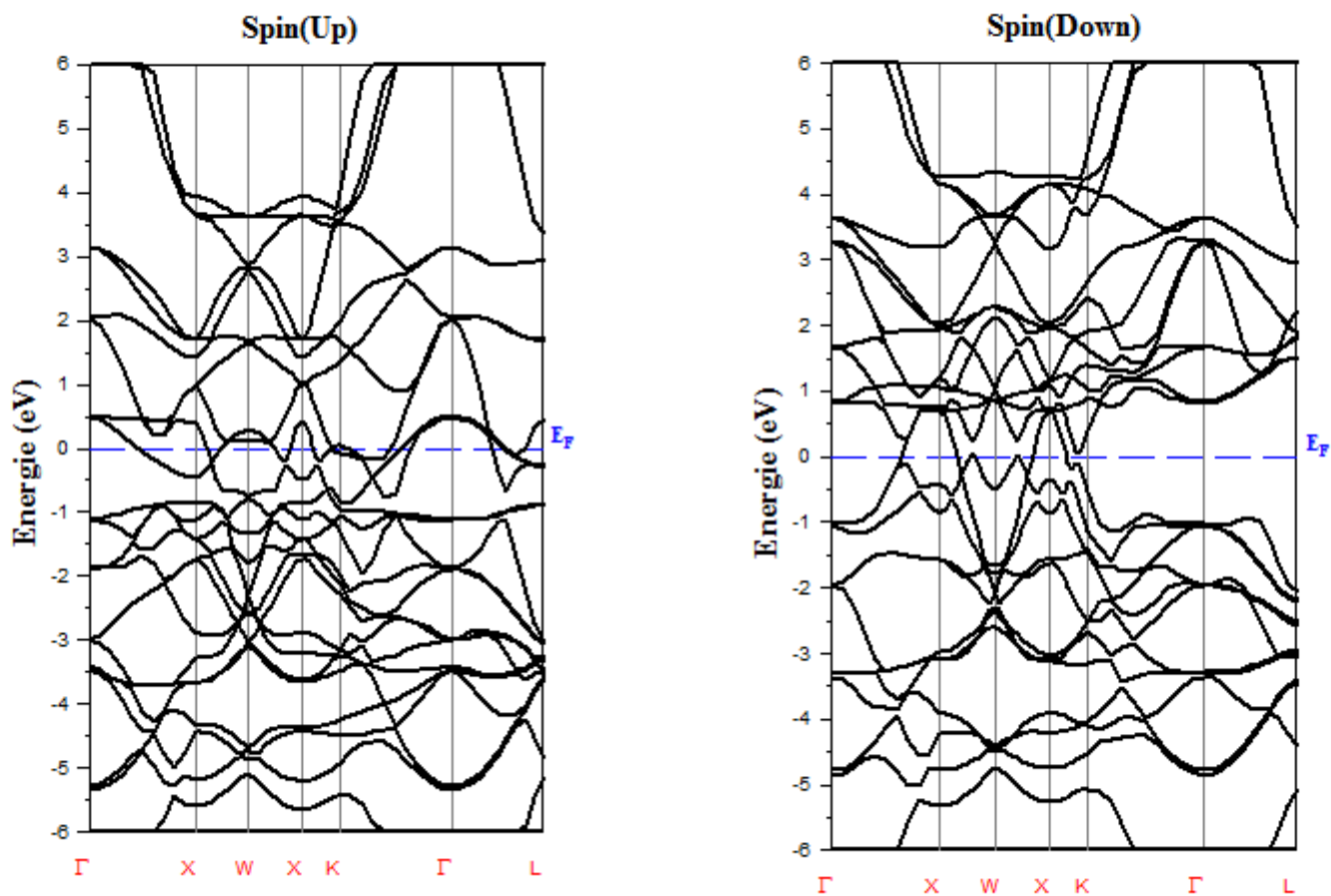
Ru₂MnTa

Figure III.7 Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) à l'état d'équilibre de Ru₂MnTa.

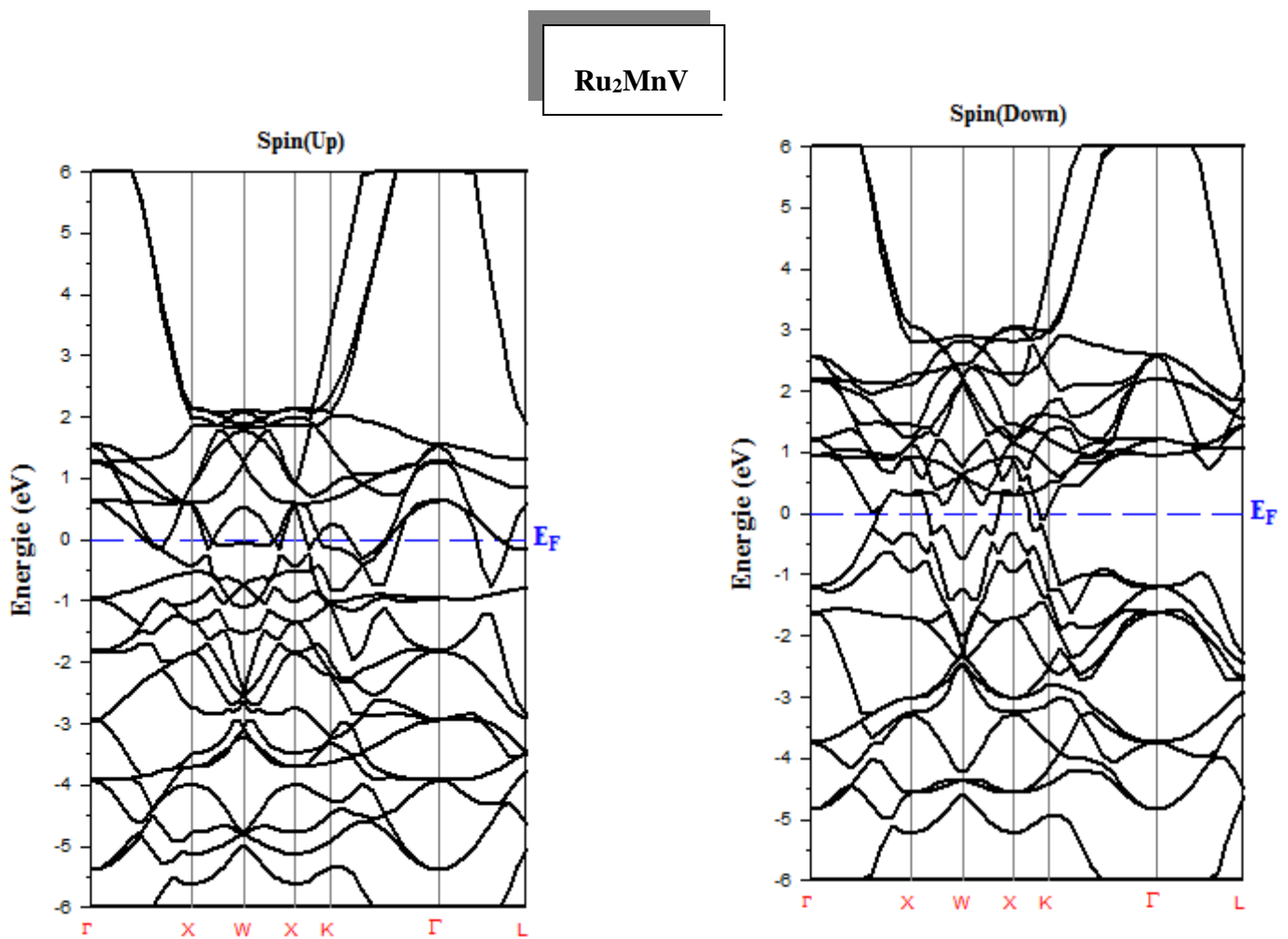


Figure III.8 Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) à l'état d'équilibre de Ru₂MnV.

III.3.3 Densité d'états (DOS)

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes.

En physique du solide, la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Les figures (III.9) à (III.11) présentent les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour les alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$), nous avons étudié les densités d'états (DOS) totales (TDOS) et partielles (PDOS) de ces alliages dans la gamme d'énergie variée de (-6 eV to 6 eV), Il est clair que pour la densité totale (PDOS) des trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV l'absence de gap au niveau de Fermi, ce qui confirme le comportement ferromagnétique métallique. Aussi la densité partiel (PDOS) des l'alliage Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$), montre que l'état d'hybridation (d) de ces atomes (Ru, Mn et Nb, Ta, V) contribue au DOS autour du niveau de Fermi.

Les densités des états électroniques Spin (Up) et Spin (Down) pour les trois alliages sont asymétriques, donc les alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$), possèdent de moment magnétique. Les densités des états partielles (PDOS) les plus élevées sont observées à partir des états $Mn-d$ présents dans la bande de valence à [- 4 à - 1 eV] pour le Spin (Up) et [1 à 4 eV] pour le Spin (Down) de l'alliage Ru_2MnNb aussi présents à [- 4 à - 1 eV] pour Spin (Up) et [1 à 2 eV] pour Spin (Down) pour l'alliage Ru_2MnTa , tandis pour l'alliage Ru_2MnV les états $V-d$ dominant la partie de l'intervalle [1 à 2 eV] pour Spin (Up) et [1 à 2 eV] pour Spin (Down). On a observé l'absence d'écart au niveau de Fermi pour les alliages étudié, ce qui confirme le comportement métallique et le caractère conducteur de ces alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$) étudiées.

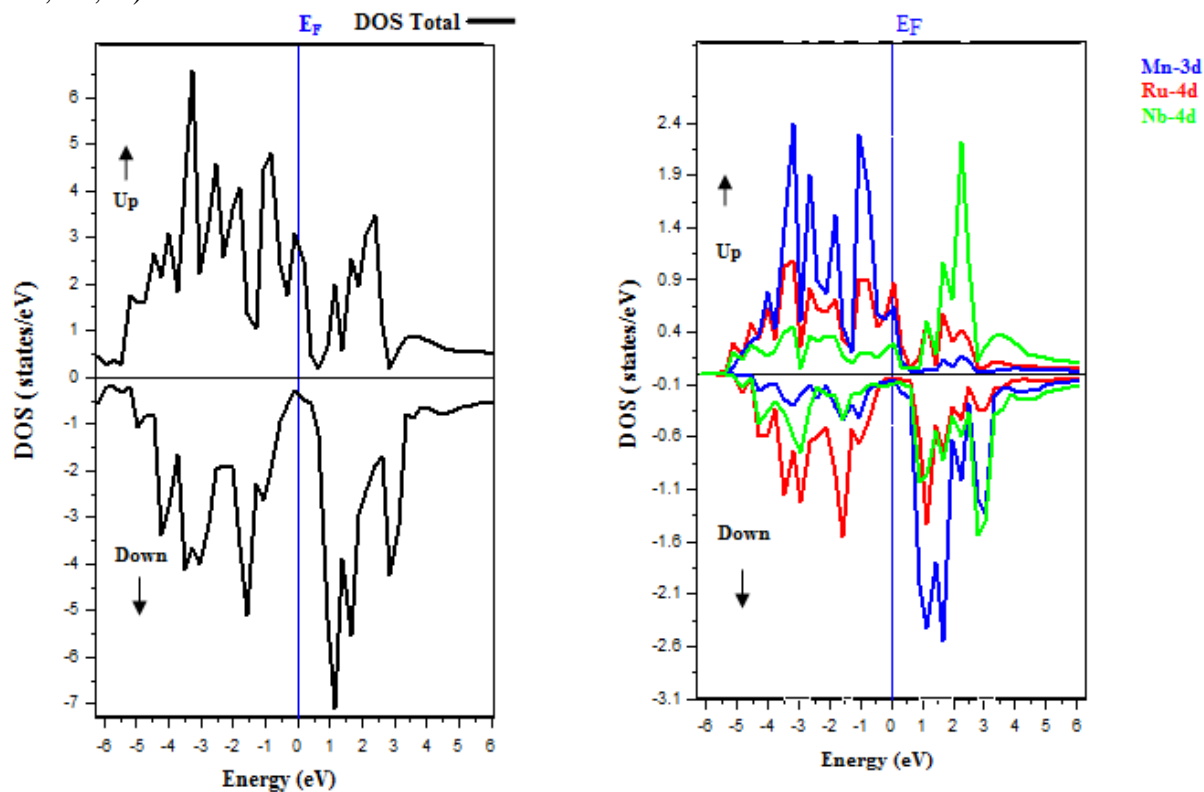


Figure III.9 La densité des états totales (TDOS) et partielle (PDOS) de Ru_2MnNb .

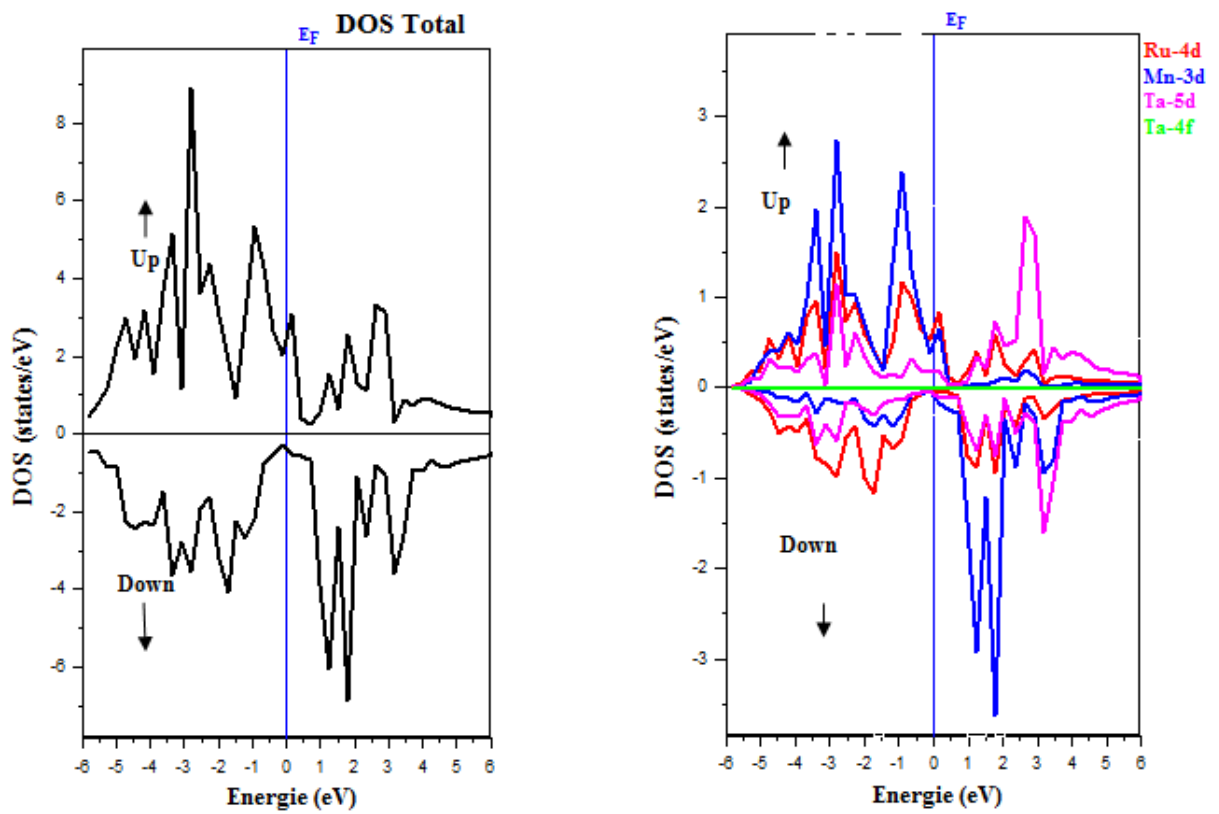


Figure III.10 La densité des états totales (TDOS) et partielle (PDOS) de Ru_2MnTa .

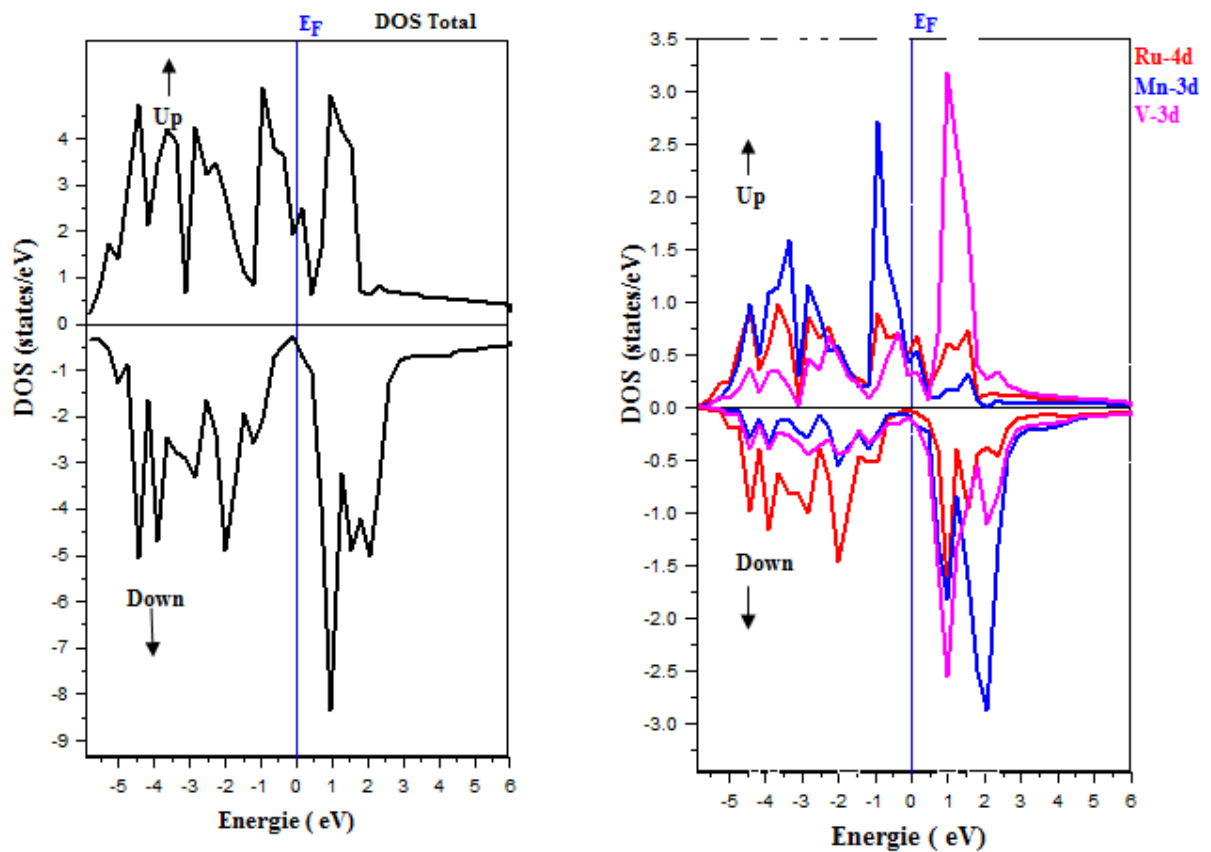


Figure III.11 La densité des états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de Ru_2MnV .

III.4. Propriétés élastiques

Les propriétés des matériaux dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin qui y sont liées. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres, et donc de recouvrement des orbitales atomiques.

Dans le domaine d'élasticité, les contraintes sont liées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau. Ceci fait encore l'objet de controverses et les différentes mesures expérimentales donnent des résultats parfois très différents.

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} et C_{44} . On a évalué ces coefficients par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [11]. Ainsi pour les calculer, on a utilisé la méthode de Mehl [12 ; 13].

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 :

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

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte).

Pour les coefficients C_{44} on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III.5})$$

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^2 + 0 [\delta^4] \quad (\text{III.6})$$

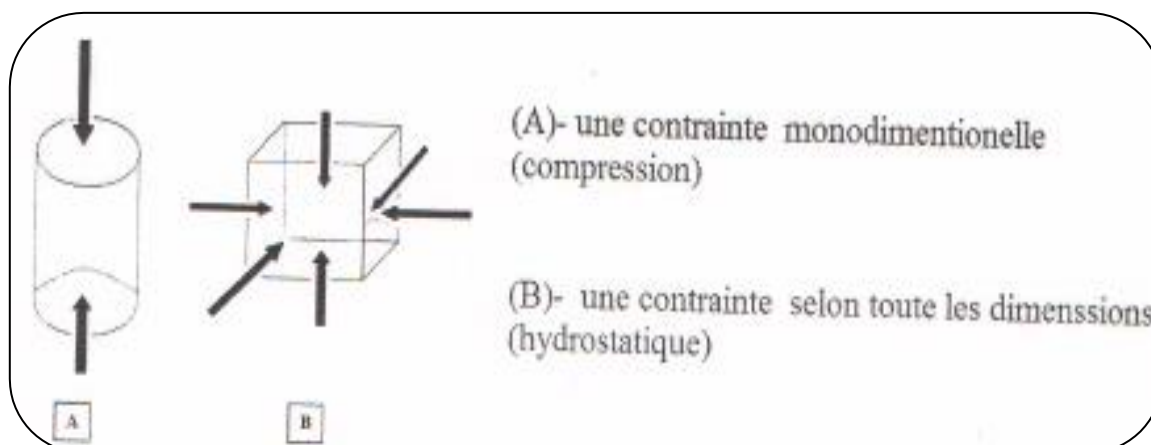


Figure III.12 : Les différentes dimensions de la contrainte

Les deux tenseurs peuvent être utilisé pour tout réseau cubique. Les calculs des modules d'élasticité C_{ij} commence avec le choix d'un ensemble de M points δ_i $\{i = 1, 2 \dots M\}$.

Pour un cristal cubique isotropie, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} .

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12}) / 3 \quad (\text{III.7})$$

Et

$$C_{11} - C_{12} = b / 2V_0 \quad (\text{III.8})$$

$$C_{44} = 2b / V_0 \quad (\text{III.9})$$

En combinant les équations on peut déterminer facilement les deux constante élastique C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduire directement de l'équation (III.9). A partir de la détermination des constante élastique C_{11} , C_{22} et C_{44} il est possible de calculer d'autre constante mécanique (élastique).

III.4.1 Critères de stabilité mécanique

Les critères de stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. Pour qu'un matériau de structure cubique soit mécaniquement stable, il doit répondre aux exigences suivantes sur les constantes élastiques selon les critères de stabilité proposées par Born-Huang [14, 15]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{III.10})$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III.11})$$

- ✓ D'après les résultats exposés dans le tableau (III.3), il est clair que les constantes élastiques obtenues pour nos trois alliages Ru₂MnNb, Ru₂MnTa, Ru₂MnV étudiés obéissent aux conditions de stabilité précédentes présentées par l'équation (III.10), et le module de compressibilité satisfait aussi la condition illustrée par l'équation (III.11). Alors, on peut conclure que nos trois alliages Ru₂MnNb, Ru₂MnTa, Ru₂MnV sont mécaniquement stables contre les déformations élastiques dans la structure type-Cu₂MnAl phase ferromagnétique.

Alliage	$C_{11}(GPa)$	$C_{12}(GPa)$	$C_{44}(GPa)$	$B(GPa)$	$G(GPa)$	$E(GPa)$	ν	B/G
Ru₂MnTa Nos calc.	284.87	212.57	151.2	238.28	105.18	275.06	0.30	2.26
Autre calc. [9]	322.6	174.4	118.6	223.8	98.2	257.10	0.30	2.27
Ru₂MnV Nos calc.	264.21	222.01	182	236.08	117.64	302.65	0.28	2.00
Autre calc. [9]	310.1	179.3	132.6	223.0	99.8	260.7	0.30	2.25
Ru₂MnNb Nos calc.	232.07	215.37	130	220.94	81.34	217.34	0.34	2.71
Autre calc. [9]	303.4	170.7	111.8	215.0	90.7	238.5	0.31	2.37

Tableau III.3. Constante élastique C_{11}, C_{12}, C_{44} en (GPa), module de compressibilité (B) en (GPa), Module de Young et Module de cisaillement E, G en (GPa), coefficient de poisson et le rapport B/G pour les alliages Ru₂MnZ (Z=Ta, V, Nb).

III.4.2 Les coefficients mécaniques

III.4.2.1 Module de Young (E)

Le module d'Young E est un paramètre mécanique qui sert à donner des mesures de la rigidité du matériau. C'est à dire plus la valeur de E est élevée, plus que le matériau est rigide. Il est défini comme le rapport entre la déformation et la contrainte lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, il est donné par la relation suivante [16] :

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

D'après nos résultats (Tableau III.3), il est clair que la valeur de module d'Young (E) de l'alliage Ru₂MnV (**302.65 GPa**) est plus grande que celles de Ru₂MnNb (**217.34 GPa**) et Ru₂MnTa (**275.06 GPa**). Ce qui confirme que Ru₂MnV est le matériau avec la structure la plus dure parmi ces alliages étudiés.

III.4.2.2 Le module de cisaillement (G)

Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, il est lié à la flexion et la nature des liaisons atomiques et obtenu à partir des constantes élastiques par l'expression suivante [17] :

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{(III.13)}$$

Les valeurs des modules de cisaillement (G) des alliages Ru₂MnZ (Z=Ta, V, Nb) sont présentés dans le tableau (III.3) ou, la valeur la plus élevée du modules G est observée pour l'alliage Ru₂MnV, il en résulte que le Ru₂MnV est le matériau le plus dure malgré que son module de compressibilité est inférieur à celui de Ru₂MnTa. Il est donc de structure la plus rigide dans la série des alliages étudiés.

III.4.2.3 Coefficient de poisson

Le coefficient de Poisson [18], est un paramètre important utilisé pour fournir des informations sur la stabilité du cristal contre le cisaillement, il est obtenu par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{3B - E}{6B} \quad \text{(III.14)}$$

Le coefficient de poisson est toujours inférieure ou égale 1/2 s'il est égale à 1/2, le matériau est parfaitement incompressible, il est théoriquement égale à 0,25 pour un matériau parfaitement isotope (qui présente les mêmes propriétés dans tout les directions) et en pratique très proche de cette valeur.

La valeur typique du coefficient de poisson pour les matériaux covalents est d'environ (0,1) tandis que pour les matériaux métalliques est d'environ 0.25 [18].

Les valeurs trouvées du coefficient de poisson pour les alliages Ru₂MnZ (Z =Ta, V, Nb) sont presque supérieur de 0.25 (**0.30** pour Ru₂MnTa, **0.28** pour Ru₂MnV et **0.34** pour Ru₂MnNb) ce qui indique le caractère métallique de ces alliages.

III.4.2.4 Le Rapport de Pugh (Dureté et fragilité)

Pour savoir si un matériau a un comportement fragile ou ductile, Pugh [19] a proposé le rapport B/G. La valeur critique qui sépare la ductilité et la fragilité des matériaux est autour de **1.75** ; c.-à-d., si **B/G > 1.75**, le matériau se comporte d'une façon ductile ; autrement le matériau se comporte d'une façon fragile.

D'après le tableau (III.3), les valeurs calculées du rapport B/G pour nos trois alliages Ru₂MnTa, Ru₂MnV et Ru₂MnNb sont égales à (**2.26**, **2.00** et **2.71**) respectivement qui sont supérieures à la valeur critique 1.75 ce qui classifie nos trois alliages comme des matériaux ductiles, où, l'alliage Ru₂MnNb est l'alliage le plus ductile parmi ces trois alliages étudiés.

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

On remarque que nos résultats trouvés pour les propriétés élastiques de Ru₂MnTa, Ru₂MnV et Ru₂MnNb, sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques (les valeurs de coefficient de Poisson (ν) calculé pour nos alliages est presque les mêmes valeurs trouvés avec d'autres calculs théoriques et pour les autre paramètres mécaniques et élastique il n'aya pas une très grande déférence de valeur).

Les figures (III.13, III.14) illustrent la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée pour les trois matériaux Ru₂MnTa, Ru₂MnV et Ru₂MnNb. D'après ces figures, il est clair que l'énergie évolue linéairement en fonction de la contrainte appliquée pour les trois alliages étudiés.

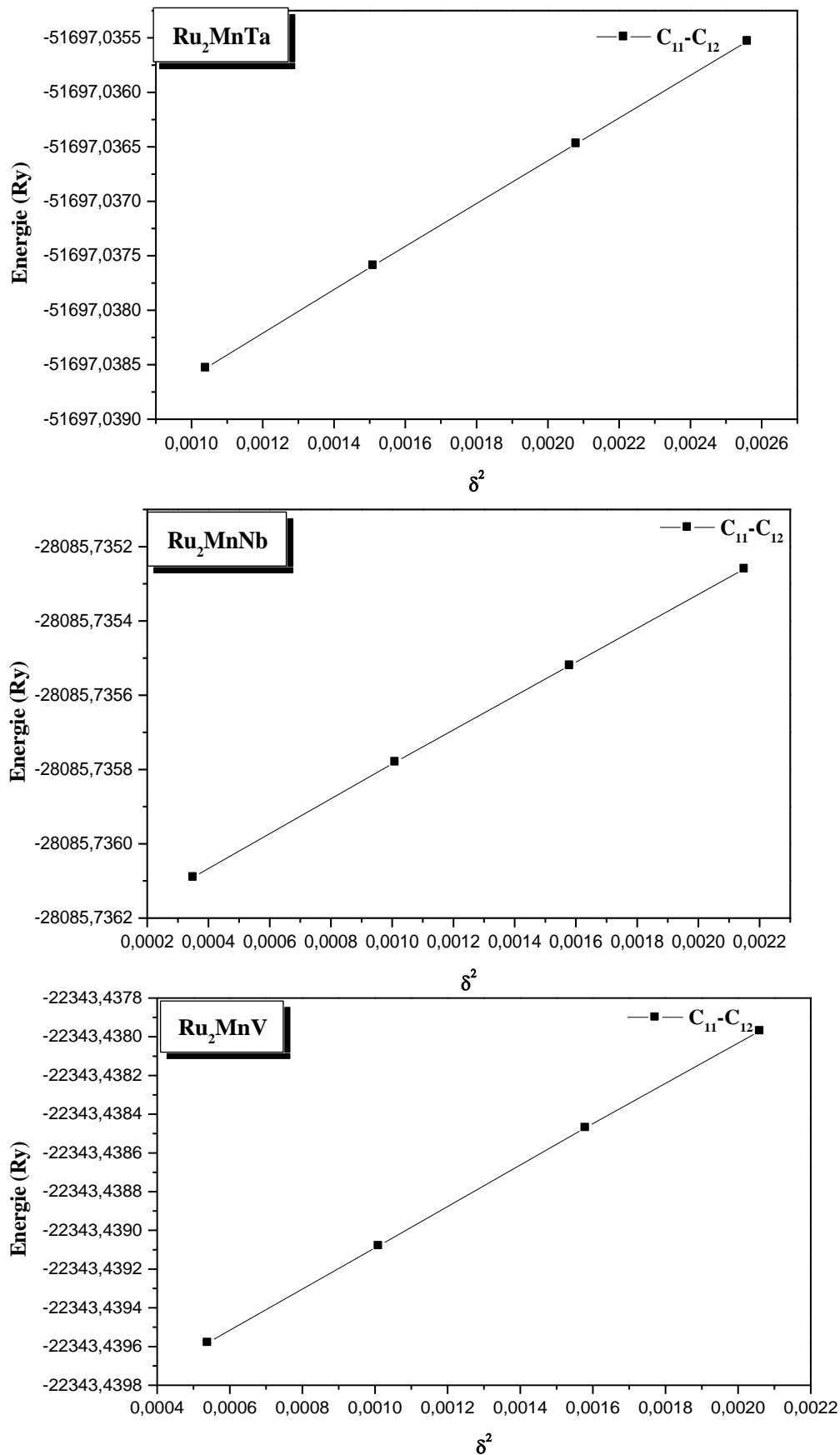


Figure III.13 : Variation de l'énergie en fonction de la contrainte orthorhombique δ^2 , pour Ru_2MnZ les alliages ($Z=Ta, Nb, V$).

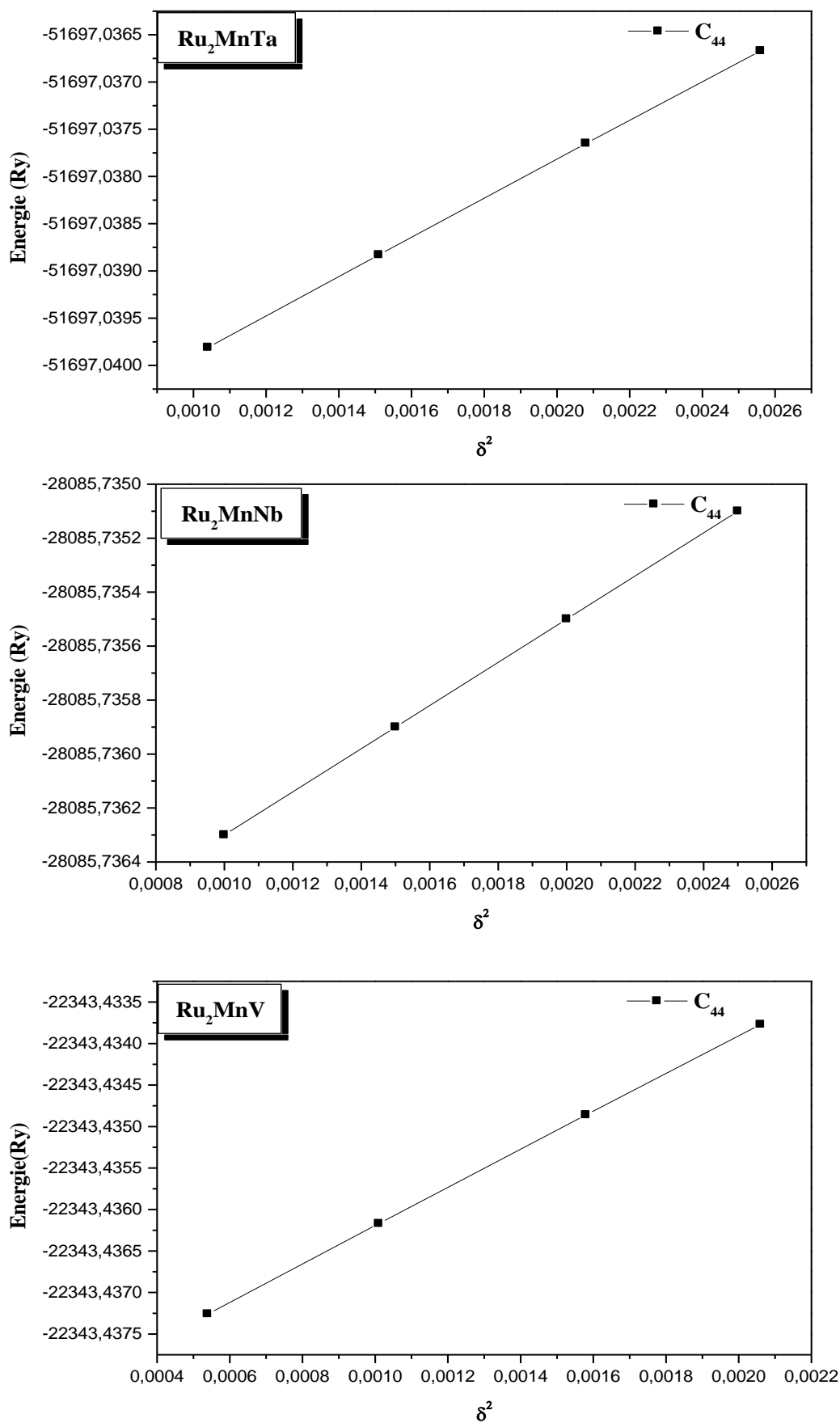


Figure III.14 Variation de l'énergie en fonction de la contrainte monoclinique δ^2 , pour les alliages Ru₂MnZ (Z=Ta, V, Nb).

III.5. Les propriétés magnétiques

III.5.1 Le comportement Slater–Pauling

Dans le cas des métaux de transition et leurs alliages, les atomes qui ont des niveaux d'énergie atomiques 3d et 4s se dilatent afin de former une structure de bande.

La densité d'état de la bande "d" étant plus importante que celle de l'orbitale "s" au niveau de Fermi, l'aimantation des métaux de transition et leurs alliages provient, donc, principalement de la bande "d". Cependant, il y a un important recouvrement des orbitales "d" de deux atomes voisins et il provoque une sorte de compétition entre les corrélations électroniques en essayant de localiser les électrons et leur énergie cinétique de bande qui tend à les délocaliser.

L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient régulièrement en fonction du nombre d'électrons de valence et de la structure cristalline. Ce procédé est appelé Slater-Pauling [20-23]. Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique d'un métal "3d" peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence. Figure III.15 qui montre la variation du moment magnétique total en fonction de valence.

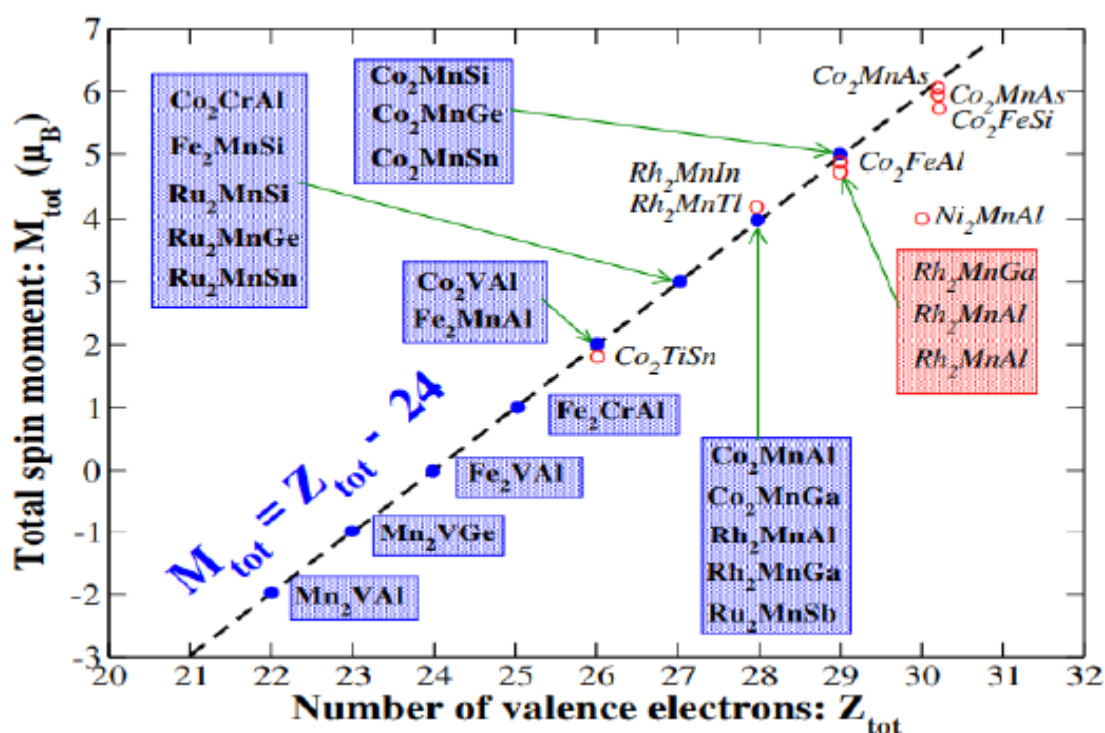


Figure III.15 La courbe de Slater-Pauling pour les alliages "3d" en fonctions du nombre d'électrons de valence [22].

Cette courbe contient deux parties :

- ✓ La partie positive ($+\mu_B/e$) : Les alliages dans cette partie montrent un magnétisme localisé.
- ✓ La partie négative ($-\mu_B/e$) : Les alliages dans cette partie présentent un magnétisme itinérant.

Le moment magnétique par atome est donné par la relation :

$$\mathbf{m} \approx N_v - 6 \quad (N_v \text{ est le nombre d'électrons de valences}) \quad \text{(III.15)}$$

Et le moment magnétique total devient : $\mathbf{m} = N_v - 24$ (III.16)

Si nous appliquons cette relation sur les trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV étudiée qui ont le même totale d'électrons de valence égale à $(2 \times 8 + 7 + 5 = 28)$, pour cette raison le moment magnétique prévu c'est $(4\mu_B)$ pour les trois alliages .

III.5.2 Les Moments magnétiques total (M_{tot}) et partielles des alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$).

D'après les résultats obtenue paravent on a trouver que les alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$) sont des matériaux ferromagnétique ,donc ils possèdent un moment magnétiques très important .On a calculés les moment magnétique M_{tot} total et partiel de ces alliages ferromagnétique Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$) à l'état d'équilibre.

Le tableau (III .4) présente les résultats obtenus des moment magnétique total (M_{tot}) et partiels pour les trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV . Sur la base de ces résultats (tableau III.4), les moment magnétique total des l'alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV est calculé à **4,13 (μ_B)**, **4,12 (μ_B)** **3,99 (μ_B)** respectivement, on constate que pour les trois alliages l'atome (Mn) contribue le plus au moment magnétique total de ces 'alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$), due à la forte contribution des états $3d-Mn$ autour du niveau de fermi E_F , nous constatons aussi que les autres éléments Ru et Nb ,Ta ,V possédant des moments magnétiques négligeables.

Nos valeurs calculées sont en bon accord avec la règle de Slater–Pauling (SPC) et avec d'autres valeurs théoriques calculées [8,9].

<i>alliage</i>		$a_{\text{éq}} (\text{Å})$	$M_{\text{Tot}} (\mu_B)$	$M_{\text{Ru1}} (\mu_B)$	$M_{\text{Ru2}} (\mu_B)$	$M_{\text{Mn}} (\mu_B)$	$M_Z (\text{Ta, V, Nb}) (\mu_B)$
Ru₂MnTa	Nos calc.	6.20	4.12	0.2455229	0.2455229	3.574660	0.2813686E-01
	Autre calc.	6.20 [8]	4.06 [8]	-	-	-	-
		6.18[9]	4.09 [9]	-	-	-	-
Ru₂MnV	Nos calc.	6.02	3.99	0.1221776	0.1221776	3.292358	0.3565785
	Autre calc.	6.01[8]	4.00 [8]	-	-	-	-
		5.98[9]	3.98 [9]	-	-	-	-
Ru₂MnNb	Nos calc.	6.21	4.13	0.2561082	0.2561082	3.577516	0.197126E-01
	Autre calc.	6.20 [8]	4.07 [8]	-	-	-	-
		6.19[9]	4.12 [9]	-	-	-	-

Tableau III.4. Moment magnétique total et partiel calculé en (μ_B) pour les alliages Ru₂MnZ (Z = Nb, Ta, V).

III.5.3 Variation des moments magnétique des alliages Ru₂MnZ (Z= Nb ,Ta ,V).

On a étudié la variation des moments magnétiques atomiques totaux et partiels des alliages Ru₂MnZ (Z= Nb ,Ta ,V) en fonction du paramètre de réseau a_0 (u.a). La figure (III.16) montre ces graphes.

On peut remarquer que la variation des moment magnétiques total des alliages Ru₂MnZ (Z = Nb,Ta,V) et des moment magnétiques de l'atome (Mn) augmente en fonction du paramètre de réseau a_0 (u.a), et s'explique par le fait que quand le paramètre de maille croit (réseau plus large), il y a diminution de l'hybridation entre atome voisins et ce comportement est connu pour la plupart des alliages Heusler , d'autre part l'évolution des moments magnétiques des atomes Ru et Nb,Ta,V , deviennent approximativement constants en fonction du paramètre de réseau.

Par conséquent, on peut affirmer que nos alliages Heuslers Ru₂MnZ (Z = Nb,Ta,V) peuvent être utilisés dans des applications essentielles pour la fabrication de dispositifs magnétiques à l'avenir.

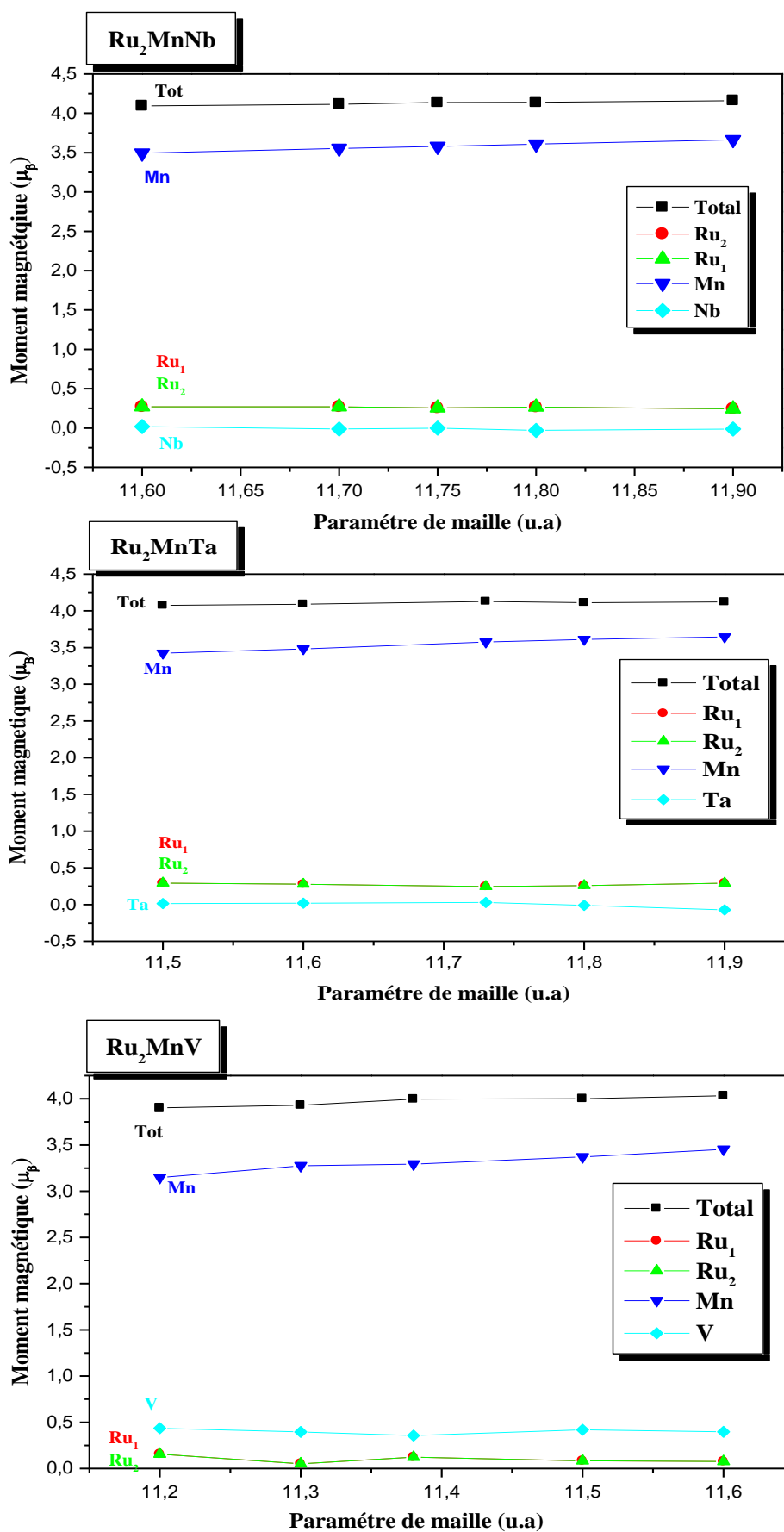


Figure III.16 Variation des moments magnétique total et partielle en (μ_B) des alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb , Ta , V$) en fonction de paramètre de maille (a_0).

III.6. Propriétés Thermodynamiques

Dans cette partie de thèse, nous allons tenter de prédire l'effet de la température et de la pression sur le comportement thermodynamique des trois alliages Heusler Ru₂MnNb, Ru₂MnTa, Ru₂MnV à base de métaux de transitions. Une prédiction basée sur le modèle quasi-harmonique de Debye implanté dans le code Gibbs élaboré par Blanco et ses collègues [24-25]. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température allant de 0 à 1200 K° où le modèle quasi harmonique de debye reste pleinement valide, alors que, l'effet de pression est étudié dans la gamme de 0 à 50GPa.

III.6.1 Modèle quasi harmonique de Debye

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons. La détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état, EOS et le potentiel chimique μ . L'équation d'état d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et stabilité de phases. Expérimentalement, la mesure de μ est loin d'être triviale et les paramètres de l'EOS sont déterminés en ajustant les valeurs expérimentales de volume et pression à une équation empirique. Du point de vue théorique, le calcul de ces grandeurs par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide. Si un système est amené à une température, T, et subit une pression hydrostatique constante, p, l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs [26] (hors-équilibre) :

$$G^*(V,P,T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta(V), T] \quad (\text{III.17})$$

Où E(V) est l'énergie totale par unité de cellule, PV correspond à la constante de la pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme de vibration, qui peut être écrit selon le modèle de Debye de la densité d'état de phonon [27,28] :

$$A_{\text{vib}}(\Theta, T) = nKT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D \frac{\theta}{T} \right] \quad (\text{III.18})$$

Où n est le nombre d'atomes par unité de volume. (h/T) représente l'intégral de Debye et pour le solide isotrope, est exprimer par [29] :

$$\Theta_D = \frac{h}{K} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \right] \quad (\text{III.19})$$

Où M est la masse moléculaire par unité de cellule, B_s est le module adiabatique, qui est estimé par la compressibilité statique [28] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2E}{d^2V} \quad (\text{III.20})$$

Où $F(\sigma)$ est donné par les Refs [31,31], le coefficient de poisson est pris comme 0.25 [32]. donc la fonction de Gibbs non équilibrée peut être réduite au minimum et elle est donnée par :

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{III.21})$$

Par la résolution de l'équation (III.20), nous pouvons obtenir l'équation thermique de l'équation (EOS) $V(P,T)$. La capacité thermique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [33] :

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

$$S = nK \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III.23})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III.24})$$

Où γ est le paramètre de Grünesen, qui est défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta (V)}{d \ln V} \quad (\text{III.25})$$

L'utilisation de ce modèle de Debye combiné à l'approche quasi harmonique est un moyen simple de traiter les vibrations du réseau sans avoir recours à des calculs de dynamique du réseau, jugés compliqués et coûteux en temps machine.

III.6.2 Etude de l'effet de la température et la pression sur le volume (V)

- ✓ L'évolution du volume (V) en fonction de la température à différentes pressions pour nos trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV est indiquée dans la figure (III.17). On remarque que le volume augmente linéairement avec la température à une pression donnée mais les taux d'augmentation sont très modérés. D'autre part, lorsque la pression augmente de (0 à 50 GPa), le volume diminue pour une température donnée. En conséquence le taux d'augmentation du volume avec la température diminue en augmentant la pression. Autrement dit, la température provoque l'expansion du matériau et la pression le comprime.

III.6.3 Etude de l'effet de la température et la pression sur le module de compressibilité (B)

- ✓ Le module de compressibilité représente la résistance du matériau au changement de volume quand il subit des forces de compression, la relation entre le module de compressibilité (B) et la température à différentes pressions pour nos trois alliages Ru₂MnNb, Ru₂MnTa, Ru₂MnV est indiquée dans la figure (III.18). Ces résultats indiquent que le module de compressibilité B diminue avec la température à une pression donnée et augmente avec la pression à une température donnée signifiant que l'augmentation de la température au sein d'un matériel provoque une réduction de sa dureté. Le module de compressibilité (B) à pression nulle (0 GPa) et à température ambiante 300 K° pour Ru₂MnNb égale à **217.5 GPa** et pour Ru₂MnTa égale à **235 GPa**, **237.5 GPa** pour Ru₂MnV.

III.6.4 Etude de l'effet de la température et la pression sur le coefficient de dilatation thermique (α)

- ✓ La tendance de la matière à changer de volume en réponse à un changement de température constitue la notion de dilatation thermique, c'est une conséquence de l'anharmonicité des forces interatomiques expliquée au moyen de l'approximation quasi-harmonique la où on suppose que les fréquences de vibration du réseau soient indépendantes de la température mais dépendent du volume. D'après la figure (III.19) de la dilatation thermique (α) des trois alliages Ru₂MnNb, Ru₂MnTa, Ru₂MnV, (α) croit fortement dans un intervalle de température compris entre 10 et 200 K à différentes pressions de 10 à 50 GPa, lorsque T > 200 K°, (α) augmente de façon linéaire avec la température à différentes pressions et la progression de l'augmentation devient modérée. ce qui signifie que l'indépendance en température de et très faible à haut température.

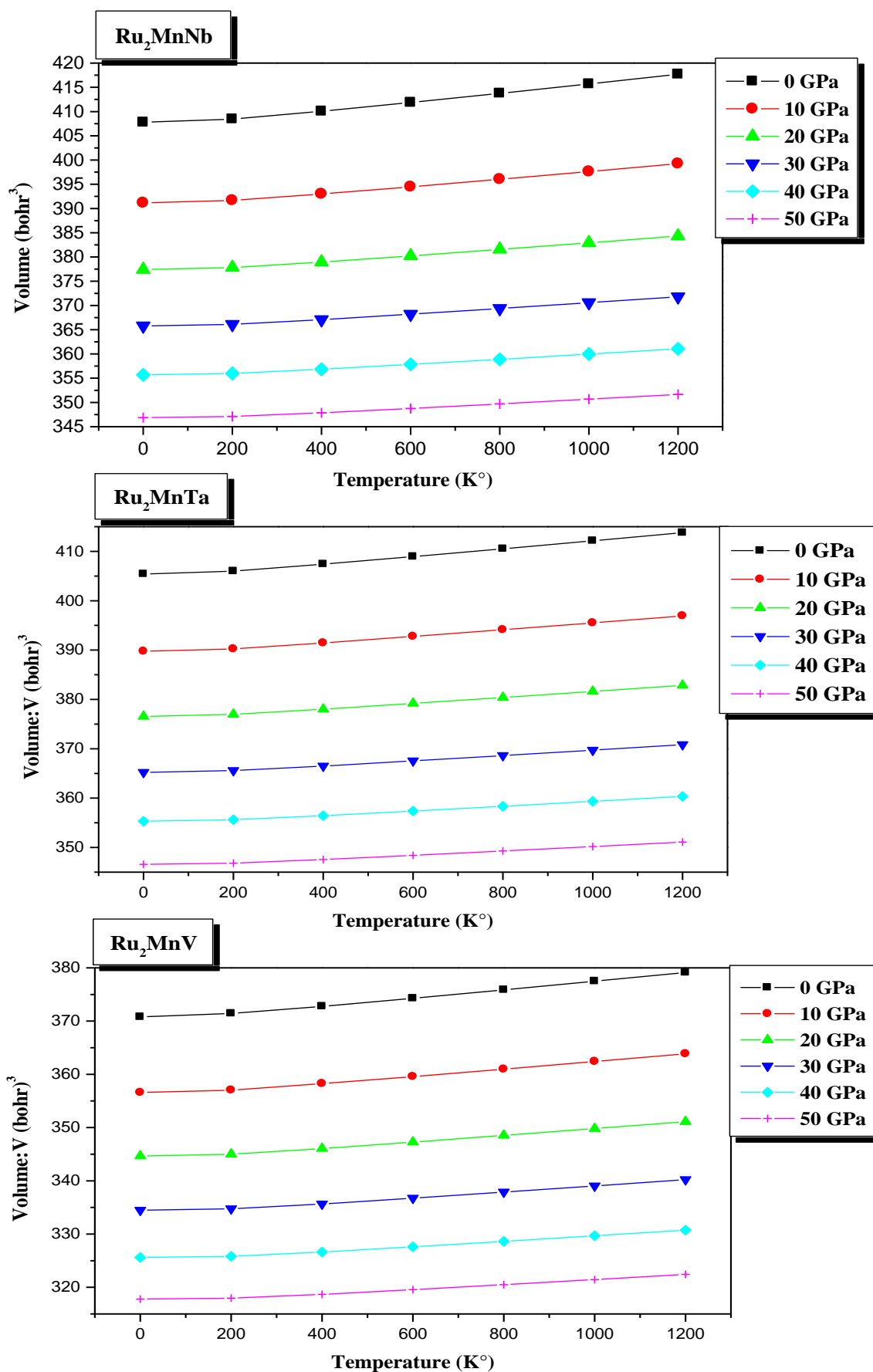


Figure III.17 Variation du volume (V) en fonction de la température à différentes pressions des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb,Ta ,V).

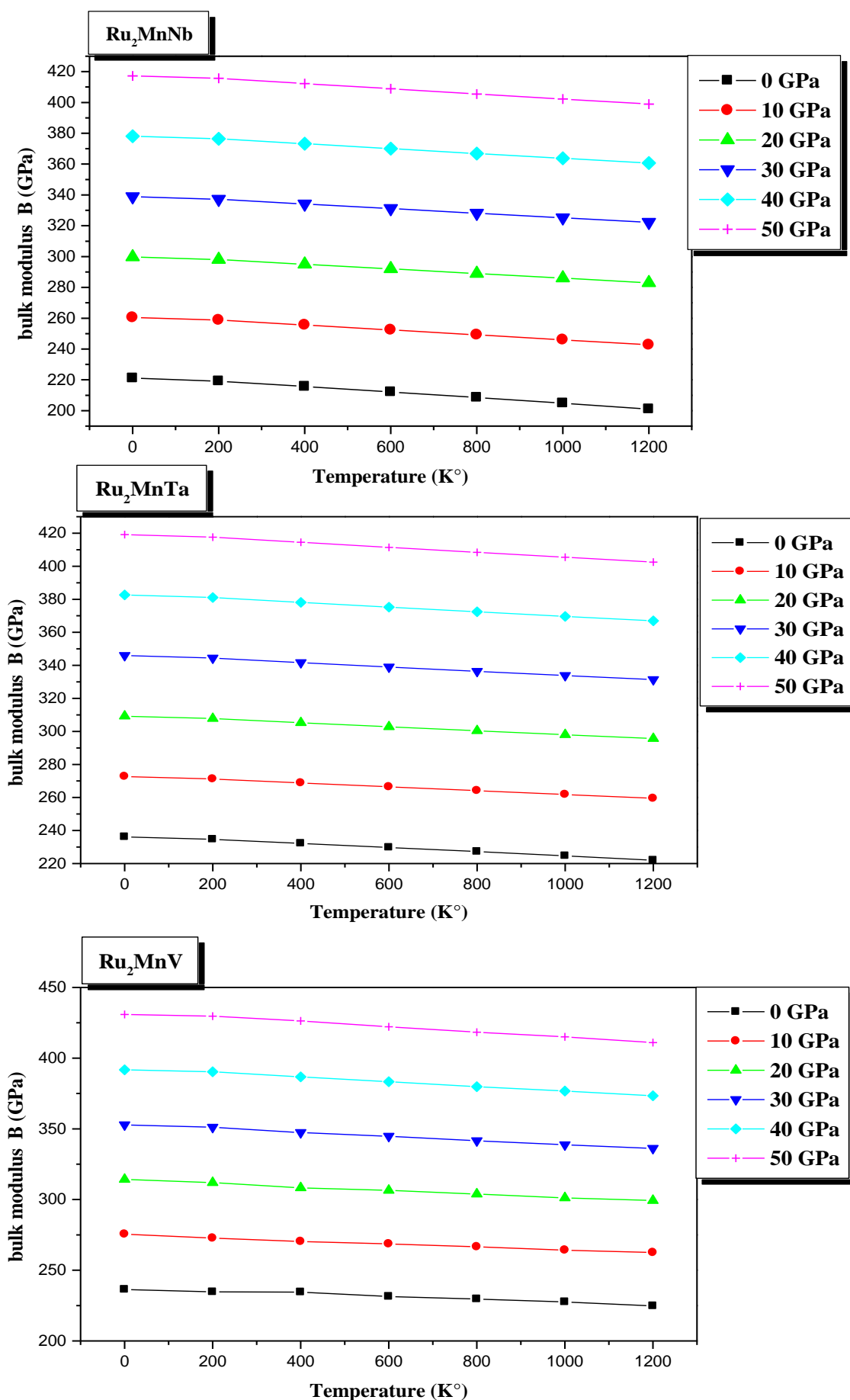


Figure III.18 La variation du module de compressibilité (B) en fonction de la température à différentes pressions des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb,Ta,V).

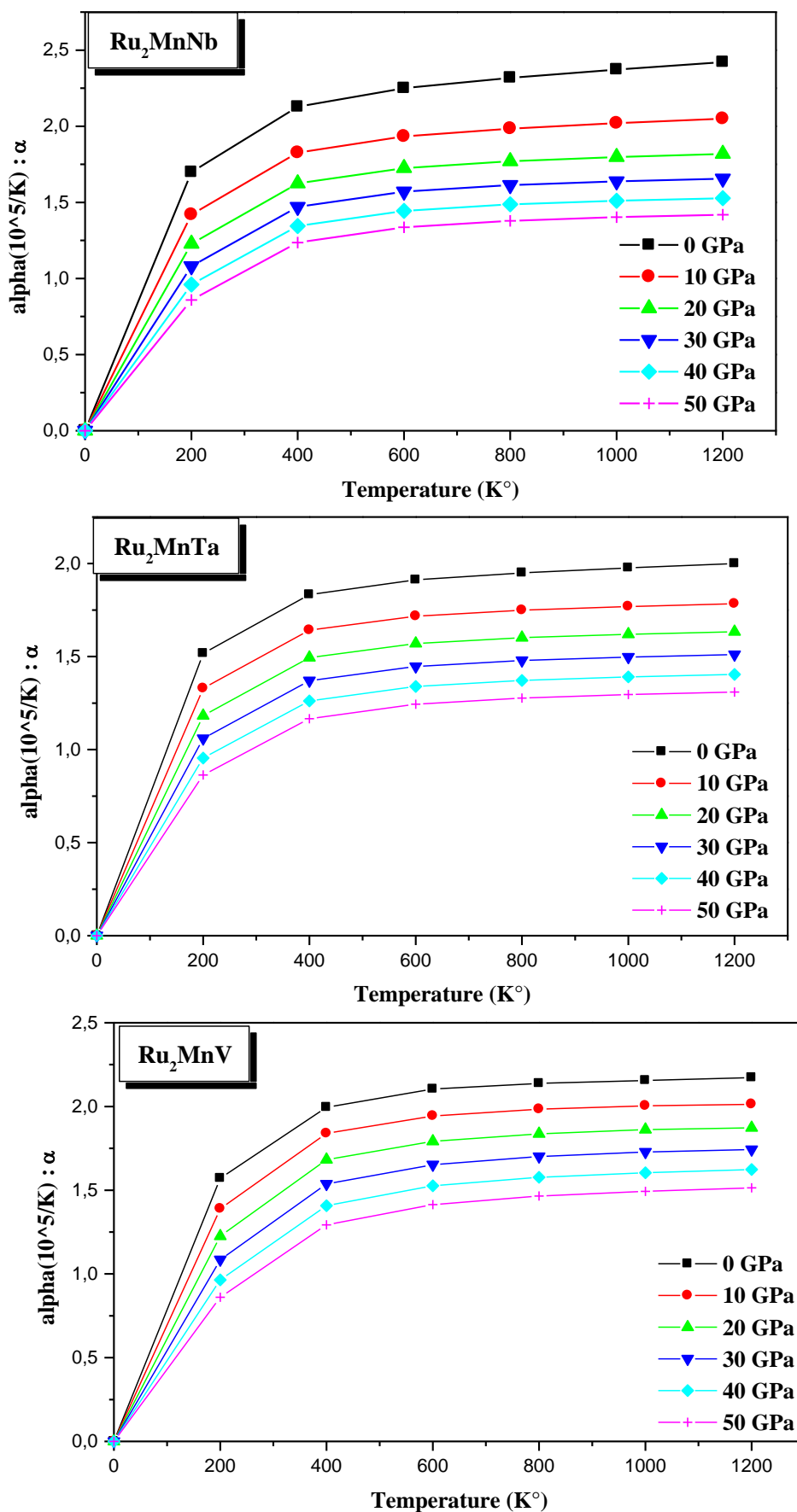


Figure III.19 La variation du la dilatation thermique (α) en fonction de la température à différentes pressions des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb,Ta , V) .

III.6.5. Etude de l'effet de la température et la pression sur les capacités calorifique

La capacité calorifique, appelée aussi chaleur massique est une grandeur thermique importante qui permet de décrire les propriétés vibrationnelles qui sont nécessaires pour de plusieurs applications. Elle est définie comme l'énergie nécessaire à apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin, il existe deux grandeurs macroscopiques qui sont la capacité calorifique à volume et à pression constantes données par [34]:

$$C_v = \partial E / \partial T \text{ et } C_p = \partial H / \partial T \quad (\text{III.26})$$

Ou, **E** est l'énergie interne et **H** est l'enthalpie

III.6.5.a La capacité calorifique à volume constant (C_v)

- ✓ La capacité calorifique (C_v) caractérise l'aptitude d'un matériau à emmagasiner de la chaleur. La variation de la capacité calorifique (C_v) en fonction de la température à des pressions allant de 0 à 50 GPa pour les alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV est représentée sur la figure (III.20). Il se trouve que lorsque $T < 300$ K, la capacité calorifique C_v pour les trois alliages augmente rapidement en fonction de la température et de la pression. A plus haute température ($T > 800$ K) (C_v) tend vers la limite classique de Dulong-Petit [35], qui est commun à toutes les matières solides à haute température, cette valeur est de **99.003 J/mol K°** pour Ru_2MnNb , **99.10 J/mol K°** pour Ru_2MnTa , **99.002 J/mol K°** pour Ru_2MnV on remarque que l'effet de la température sur le (C_v) est plus important que celui de la pression.

III.6.5.b La capacité calorifique à pression constante (C_p)

- ✓ Les variations de la capacité calorifique (C_p) à une pression constante en dépendant de la température dans la gamme des pressions de 0 GPa à 50 GPa pour Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV sont illustrée sur la figure (III.21), Il se trouve que lorsque $T \geq 100$ K°, la capacité (C_p) en fonction de la température et de la pression est stable et lorsque $T \geq 400$ K° C_p tend vers l'infini. Cependant elle diffère peu de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) qui est une grandeur fondamentale.

III.6.6. Etude de l'effet de la température et la pression sur la température de Debye

- ✓ La température de Debye (Θ_D) est un paramètre importante, caractérisés les propriétés thermique des matières solide, c'est la quelle le cristal se comporte classiquement, parce que les vibrations thermique deviennent plus importante que les effets quantiques. La figure (III.22) montre les variations de la température Debye (Θ_D) des trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV en fonctions de la température a

plusieurs pression fixes, la température de Debye pour nos trois alliages est à peu près constante de 0 jusqu'à 200 K°, puis elle décroît linéairement lorsque la température augmente et augmente d'une manière linéaire avec la pression pour une température fixe. Les valeurs calculées de la température Debye (Θ_D) à pression nulle et à $T= 300$ K° est de **490K°** pour Ru_2MnNb ,**453K°** trouvé pour Ru_2MnTa , **530K°** pour Ru_2MnV d'après ces valeurs ,nous pouvons classer nos alliages parmi les matériaux durs grâce à leurs températures élevées de Debye.

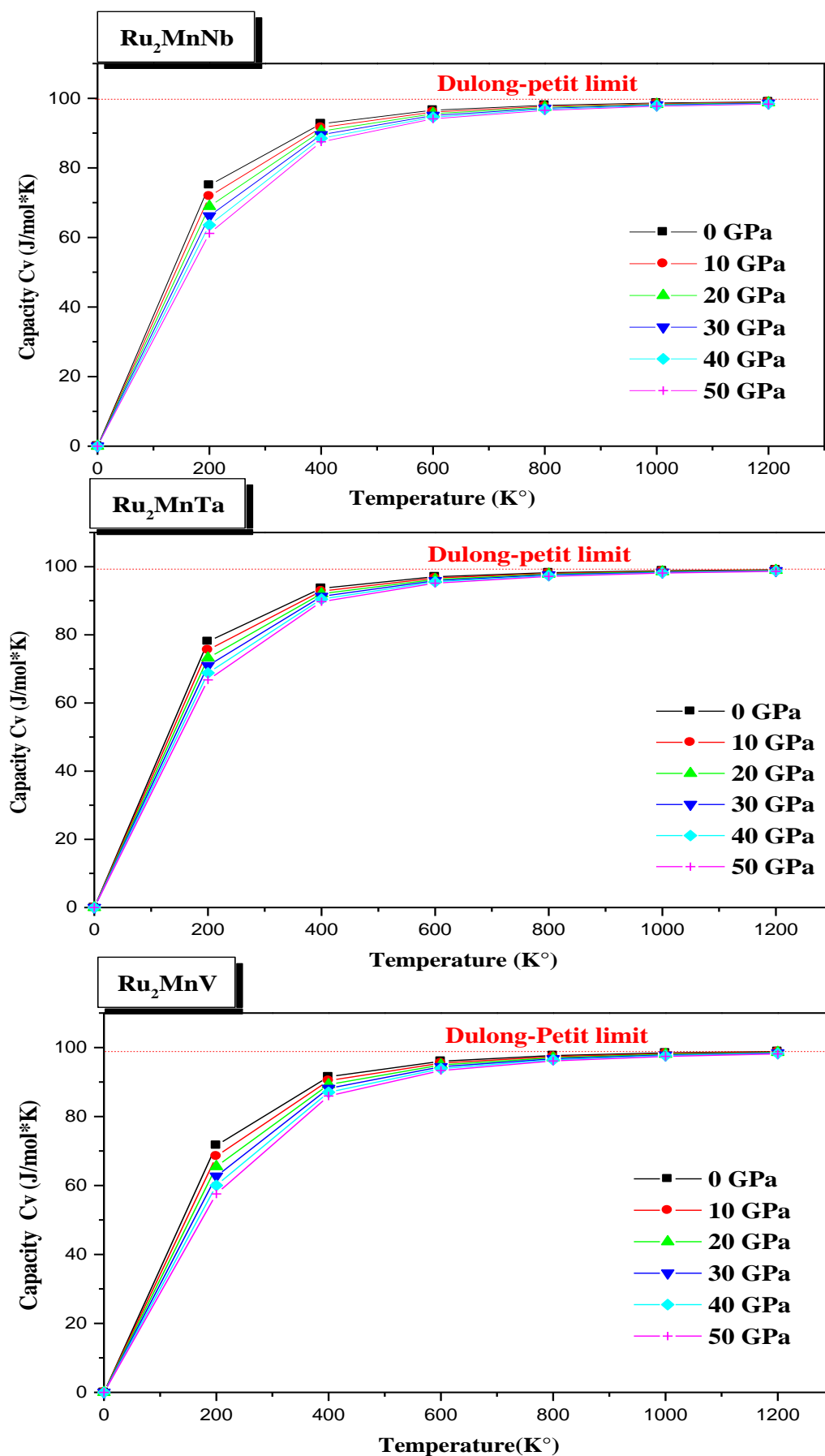


Figure III.20 Capacité thermique (C_v) en fonction de la température à différentes pressions des alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$).

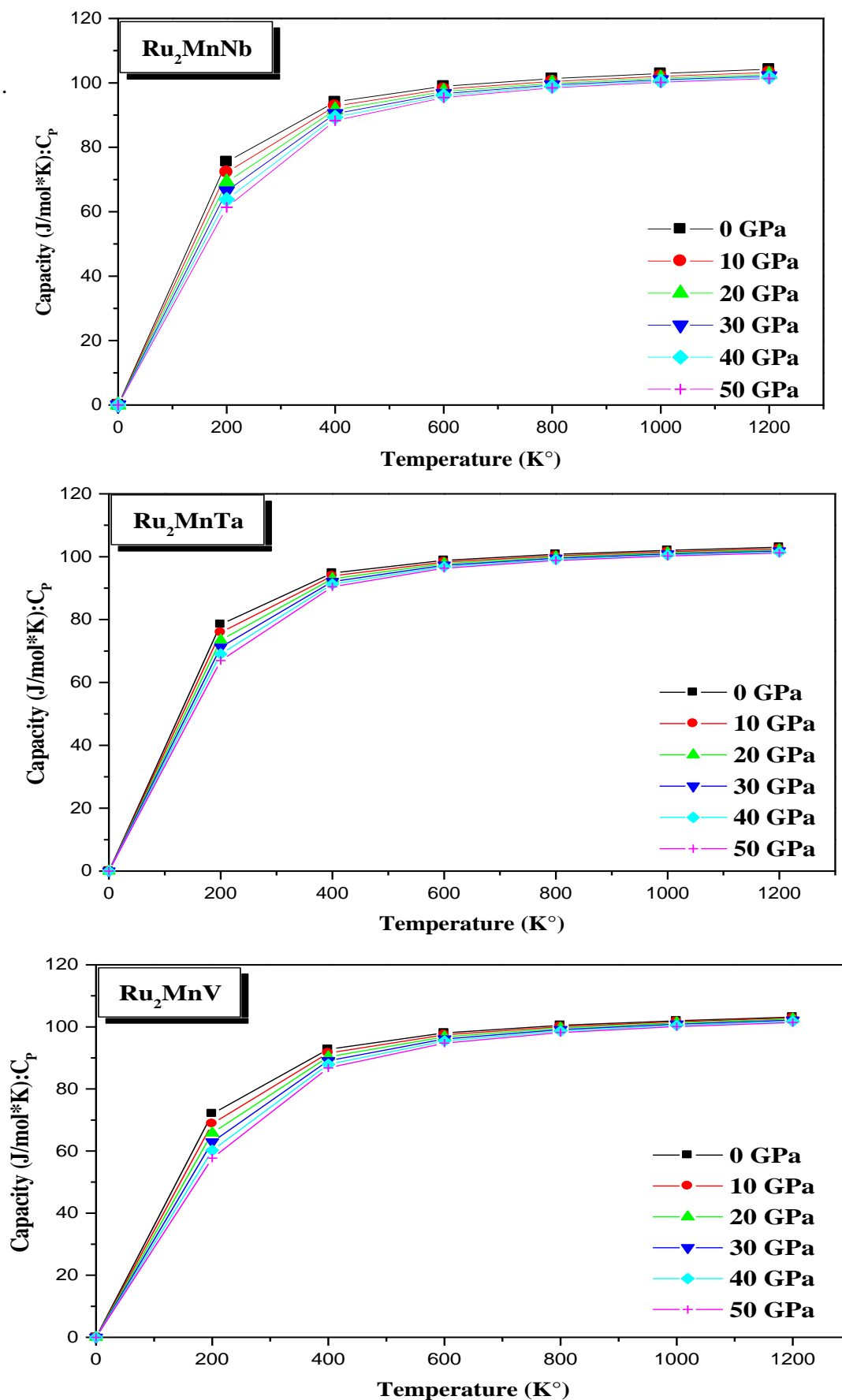


Figure III.21 Variation de la Capacité C_p en fonction de la température à différentes pressions des alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$).

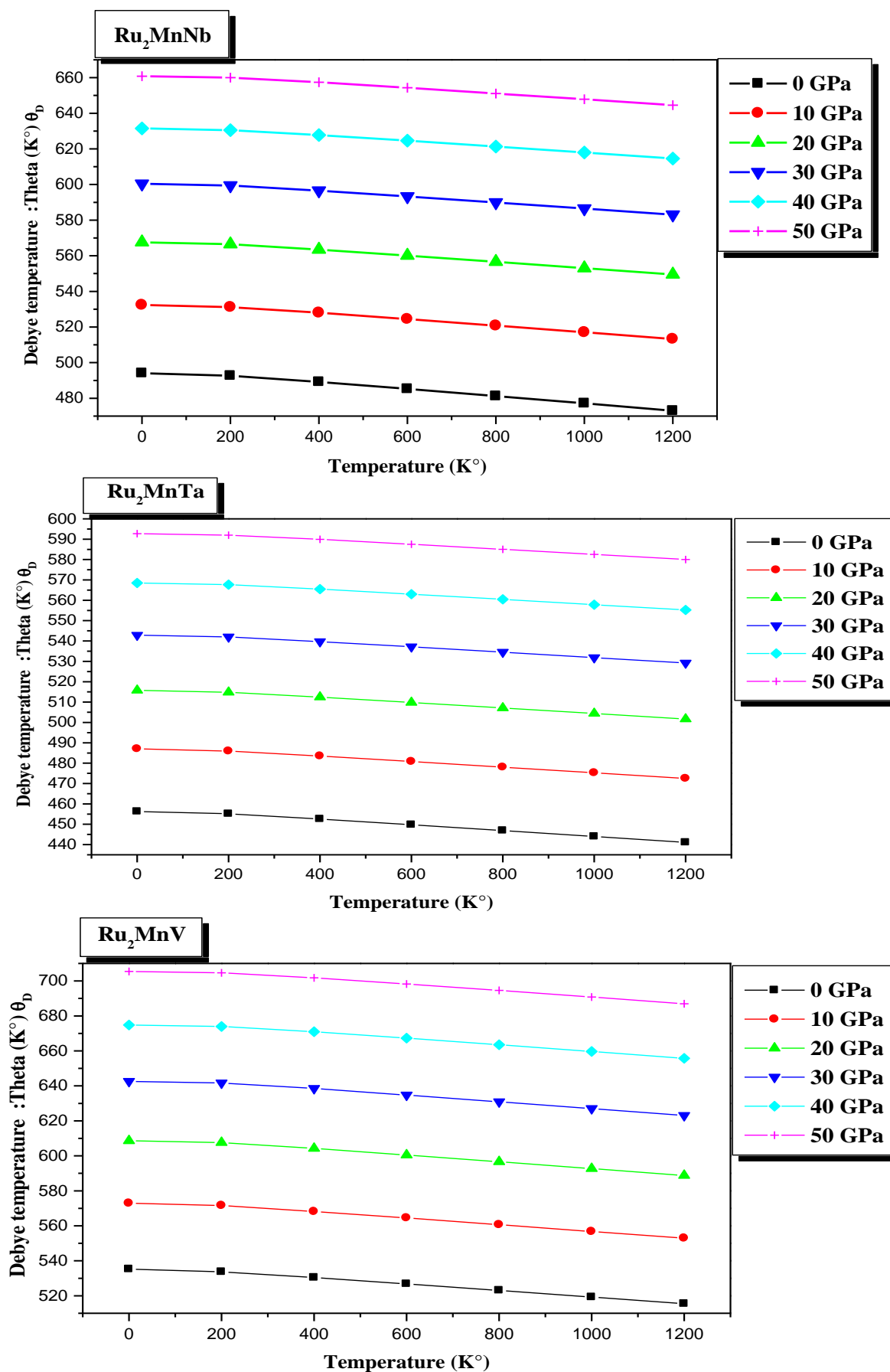


Figure III.22 Variation de la température de Debye en fonction de la de la température à différentes pressions des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb,Ta ,V).

III.7. Propriétés Thermoélectriques

Ces derniers temps, les alliages Heusler ont globalement démontré des performances thermoélectriques élevées et ont attiré une attention considérable sur l'évolution des matériaux thermoélectriques [36-41]. Nous avons calculées les propriétés thermoélectriques des alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$) en fonction du potentiel chimique à différentes températures, par le code Boltz TraP, basé sur le modèle de Boltzmann, via l'équation de transport de Boltzmann.

Les propriétés thermoélectrique telle que le coefficient Seebeck (S), le facteur de puissance et le facteur de mérite (ZT) des alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$) ont été calculés pour trois valeurs de température différentes (300, 500, 700 K°).

- ✓ **Le coefficient Seebeck (S) :** La figure (III.23) montre la variation du coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes de 300, 500 et 700 K° des alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$). On remarque bien que la valeur la plus élevée du coefficient Seebeck pour les deux l'alliage Ru_2MnNb et Ru_2MnTa est obtenue à température ambiante (300 K°) par contre pour l'alliage Ru_2MnV la valeur la plus élevée est obtenue à température (700 K°). A partir de ces courbes, le coefficient Seebeck (S) a une valeur maximale d'environ $5,0 \cdot 10^{-5}$ V/ K° et $4,0 \cdot 10^{-5}$ V/K° pour Ru_2MnNb et Ru_2MnTa respectivement, (ces valeurs étant prises à 300 K°), et pour Ru_2MnV la valeur maximale d'environ $6,0 \cdot 10^{-5}$ V/ K° à température de 700K° signifiant par ces valeurs, que ces alliages ont d'excellentes prédispositions thermoélectriques.
- ✓ **Le facteur de puissance :** La figure (III .24) représente les facteur de puissance en fonction du potentiel chimique à différentes valeurs de température (300, 500 et 700K°) des alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$), la valeur maximale du facteur de puissance de Ru_2MnNb et Ru_2MnTa est d'environ $0,065$ W/ mK^2 et $6 \cdot 10^{-3}$ W/ mK^2 respectivement, à une température de 500 K°, et pour l'alliage Ru_2MnV la valeur maximale d'environ $1,6 \cdot 10^{-2}$ W/ mK^2 ° à température de 700 K° .
- ✓ **Figure de mérite (ZT) :** La figure (III.25) représente le tracé des courbes de la figure de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique pour les alliages Ru_2MnZ ($Z= Nb, Ta, V$) à différentes températures 300, 500 et 700 K°. Les valeurs maximales de figure de mérite ZT des alliages Ru_2MnNb et Ru_2MnTa est de 2.9 et 3.25 respectivement obtenue à une température de 500K° et à température ambiante (300K°) les valeurs sont 2.5 et 2 pour Ru_2MnNb et Ru_2MnTa respectivement . Pour l'alliage Ru_2MnV la valeur maximale d'environ 2.7 à température de 700 K° et à température ambiante (300K°) la valeur d'environ 0.7 .

On remarque que les valeurs de figure de mérite (ZT) de nos trois alliages est supérieure à 1, ce qui montre que nos trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV peuvent être utilisé pour des dispositifs thermoélectriques puissants.

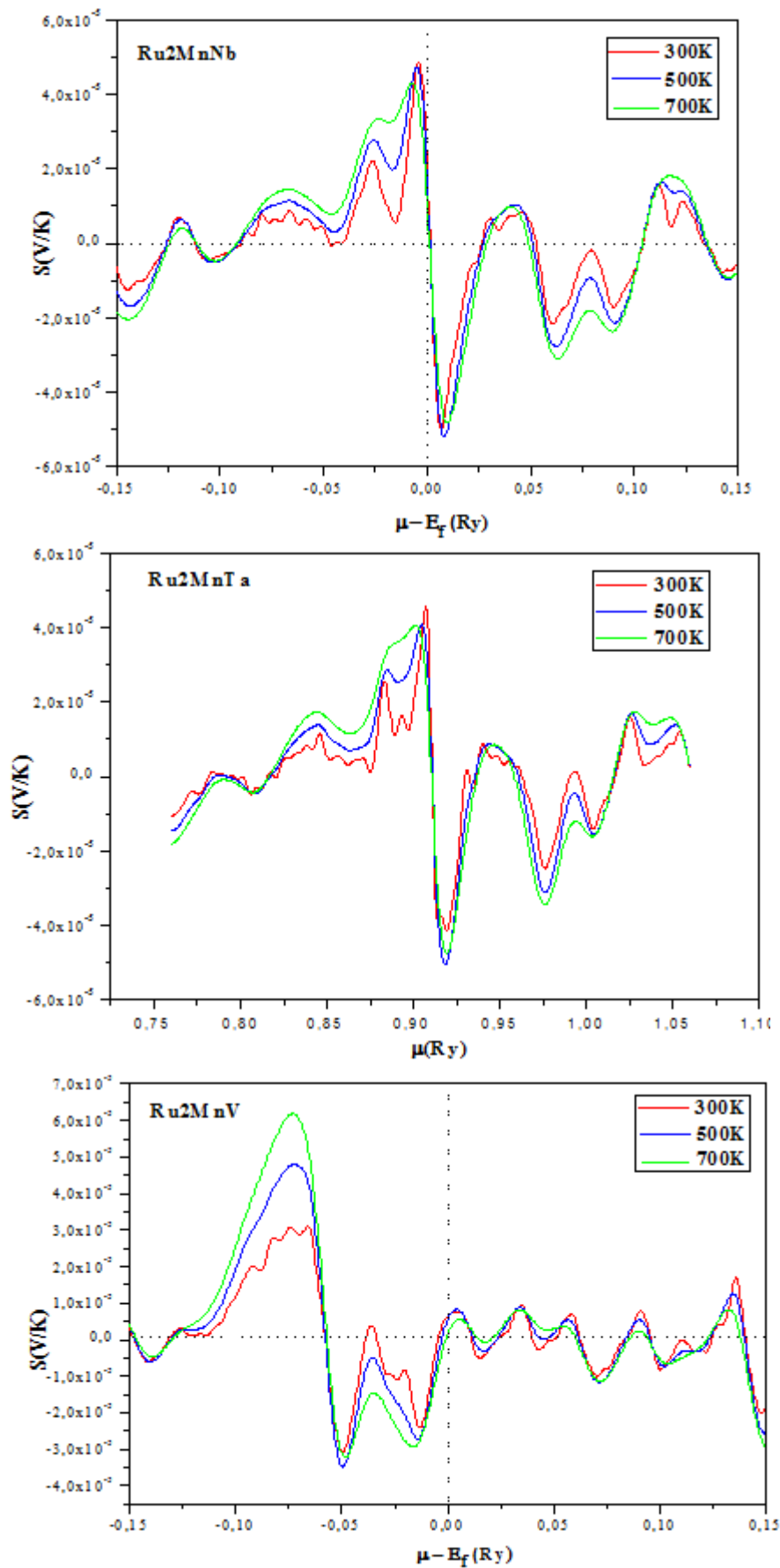


Figure III.23 : Coefficient de Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes 300, 500 et 700 K° des alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$).

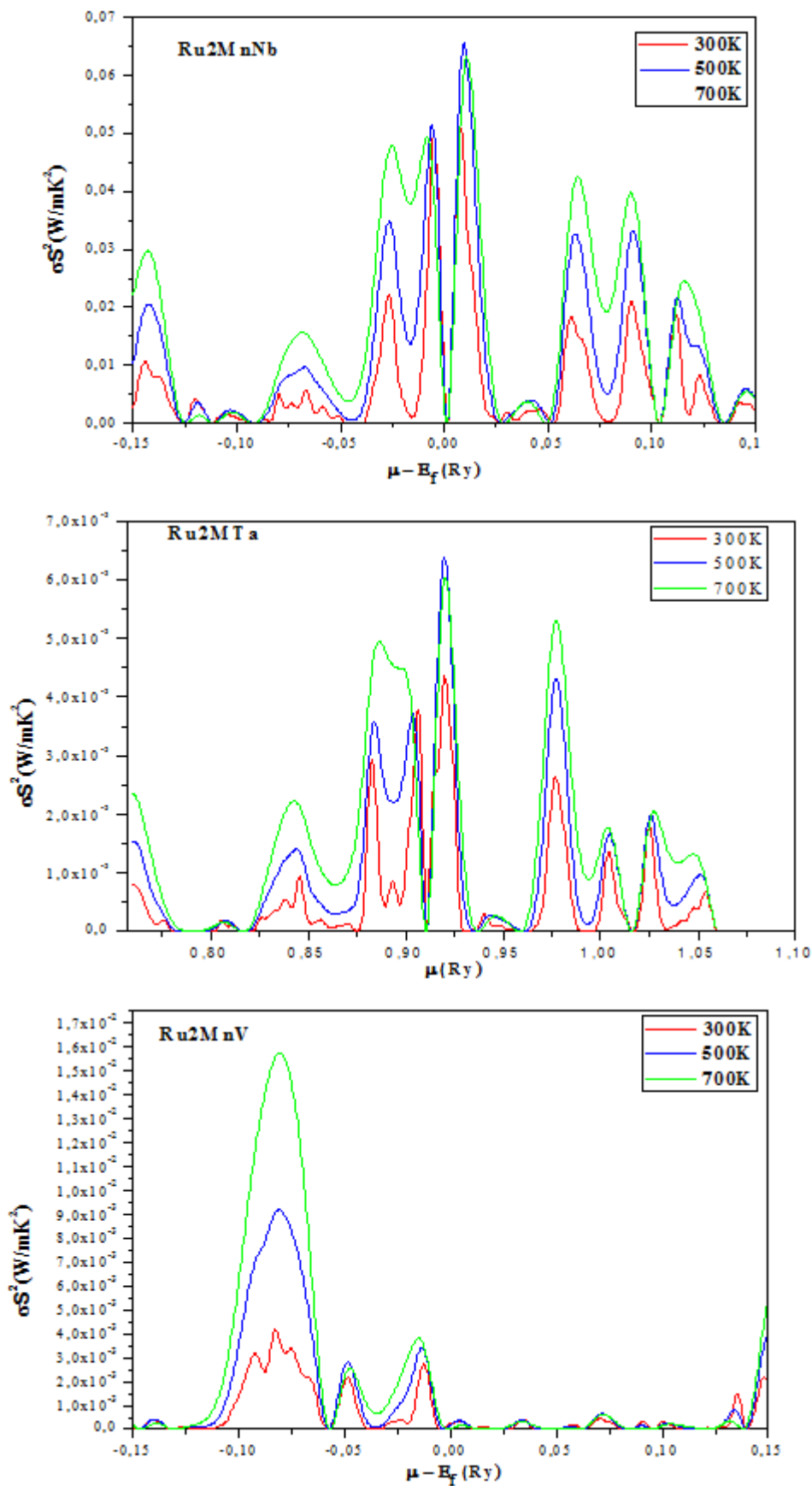


Figure III.24 : Facteur de puissance en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes 300, 500 et 700 K ° des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb ,Ta, V).

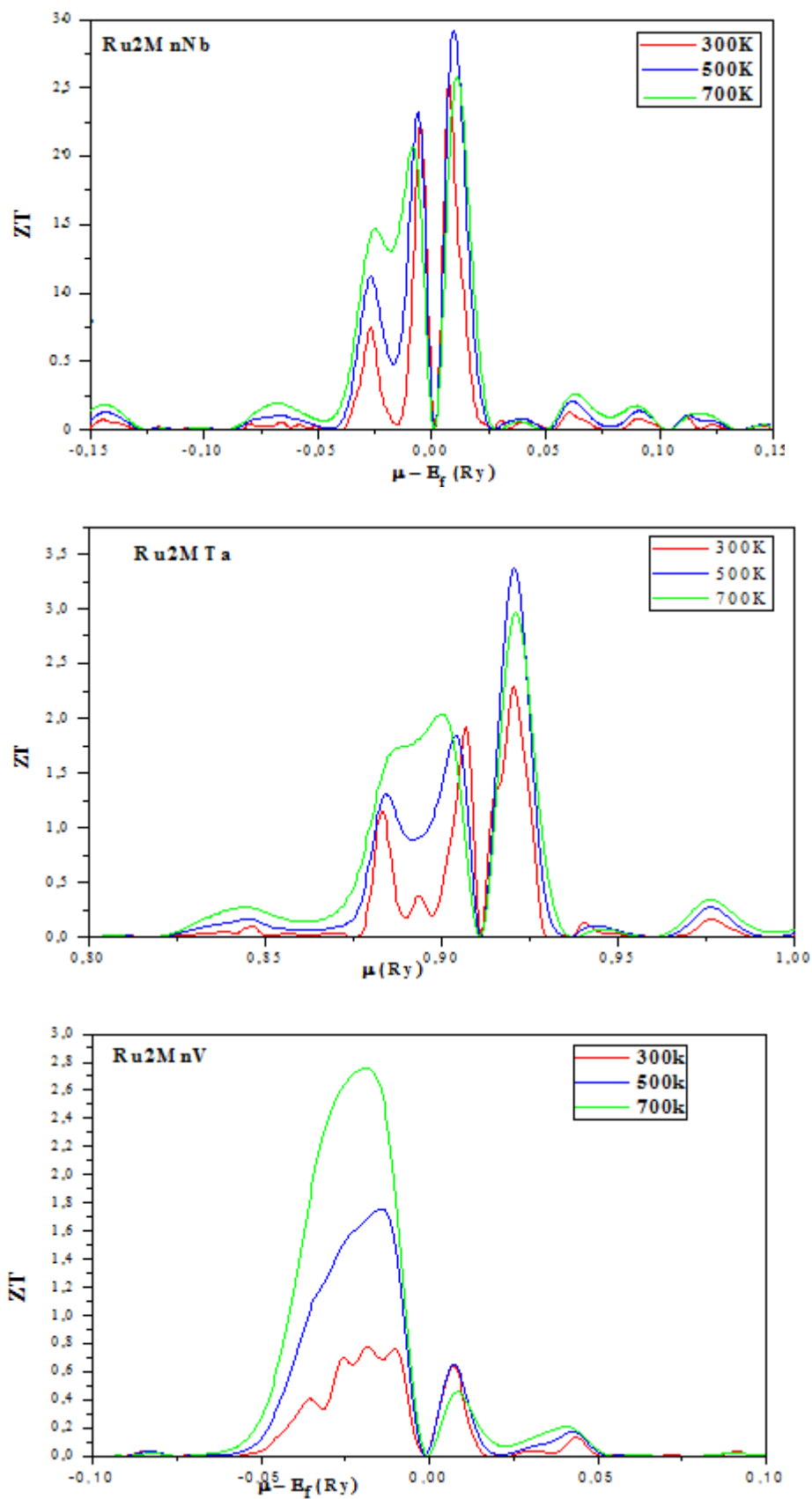


Figure III.25: Figure de merit (ZT) en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes 300, 500 et 700 K ° des alliages Ru₂MnZ (Z=Nb, Ta, V).

Références bibliographiques

- [1] For a review, “see Théorie of the Inhomogeneous Electron Gas” (eds. Lunqvist, S. and March, S.H.). Plenum, New York, (1983).
- [2] S.Y. Savrasov and D. Savrasov, Phys.Rev. **B 46**, 12181 (1992).
- [3] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. **B 54**, 16470 (1996) .
- [4] S.Y. Savrasov, Z. Krist., 220, 555 (2005).
- [5] [www .physique.ucdavis.edu/~mindlab/](http://www.physique.ucdavis.edu/~mindlab/).
- [6] J. P. Perdew, Wang Y. Phys Rev B(1992).46:12947.
- [7] F. D. Murnaghan, “the Compressibility of Media under Extreme Pressures”, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 30 pp. 244-247, (1944).
- [8] S. Sanvito, C. Oses, J. Xue, A. Tiwari, M. Zic, T. Archer, P. Tozman, M. Venkatesan, M. Coey, S. Curtarolo, Sci. Adv. 3, e1602241 (2017).
- [9] Uğur, Ş. U. L. E., Güler, M., Uğur, G. Ö. K. A. Y., & Güler, E. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 167614 (2020).
- [10] P.Y. Yu et M. Cardona, “*Fundamentals of Semiconductors*”(New York: Springer, 2010).
- [11] Kittel, Introduction to solid state physique, 6th Ed. (Wiley, New York, 1986)
- [12] J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papacontopoulos, and B.M. Klein, Phys.Rev.B 41 10311 (1990).
- [13] J. Mehl, B.M. Klein and D.A. Papacontopoulos, in : J.H. West-Brook, R.L. Fleisher (Eds), Principles in metallic Compounds, Vol.1, Wiley New York, Chapter (1995).
- [14] M. Born, K. Huang, in: Clarendon (Ed.), Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford. University Press (1956).
- [15] M. Born, On the stability of crystal lattices. Proc. Cambridge. Philos. Soc. 36, 160 (1940).
- [16] C.H. Jenkins, S.K. Khanna, Mech. Mater., 62 (2005).
- [17] H Fu, D Li, F Peng, T Gao and X Cheng Computational Materials Science 44 774 (2008)
- [18] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. **31**(2001) 1.
- [19] S.F. Pugh, Philos. Mag. **45**, 823 (1954).
- [20] Galanakis I., Dederichs P. H. and Papanikolaou N., Phys. Rev. B, **66** (2002) 174429

- [21] J.C Slater, Phys Rev, **49** (1936) 537
- [22] L. Pauling, Phys Rev, **54** (1938) 899
- [23] I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, and, P. H. Dederichs, J.Phys. D: Appl. Phys. **39**, (2006)765
- [24] Blanco M A, Francisco E, Luana V, Computer Physics Communications 158 57 (2004).
- [25] V. L. Moruzzi, J.F. Janak, K. Schwarz , Phys. Rev. B 37 790 (1988).
- [26] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press, (1971).
- [27].R. Fouret, P. Derollez, A. Laamyem, B. Hennion, and J. Gonale, J.Phys. :Condens. Matter **9**, (1997) 6579.
- [28].M.Fl_rez, J. M. Recio, E .Francisco, M.A .Blanco and A. Martin Pend_s, Phys. Rev.B. 66, (2002) 144112.
- [29].B. R. Judd and I. Lindgren, Phys. Rev. 122, 1802 (1961).
- [30].E.Francisco, M. A. Blanco and G.Sanjurjo,Phys.Rev. B 63, (2001) 094107.
- [31].J.P.Poirier, Introduction to the physics of the earth's interior, Oxford: Cambridge. Universit.
- [32] R.Hill,Proc.Phys. Soc. Lond. A 65, (1952) 349.y press, 39 (2000).
- [33] M. Born and T. von Kármán. "Vibrations in space-gratings (Molecular frequencies)." Phys. Z. **13**, (1912) 297–309
- [34] Y. Ben-Hai et C. Dong, Chin. Phys. B., 20, 030508 (2011).
- [35] PETIT A.T., DULONG P.L., Ann. Chim. Phys., 10, 95 (1819).
- [36] Nolas GS, Poon J, Kanatzidis. Mrs Bull ; 31:199 (2006).
- [37] Jodin L, Tobola J, Pecheur P, Scherrer H, Kaprzyk S. *Phys Rev B* ;70:184207 (2004).
- [38]Fu CG, Zhu TJ, Liu YT, Xie HH, Zhao XB. *Energ Environ Sci* ;8:216 (2015).
- [39] Bhat TM, Gupta DC. *J Phys Chem Solids* ;119:281 (2018) .
- [40] Mikami M, Matsumoto A, Kobayashi K. *J Alloy Compd* ;461:423 (2008).
- [41] Lue CS, Kuo YK. *Phys Rev B* ;66:085121 (2002) .

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et thermoélectriques des alliages full-Heusler à base de métaux de transition sous la forme Ru_2MnZ ($Z = Nb, Ta, V$).

Cette étude a été réalisée par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémentée dans le code Mstudio Mindlab. L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

1- Propriétés et stabilité structurales :

- Nos résultats concernant les propriétés structurales des alliages Ru_2MnZ ($Z = Nb, Ta, V$), telles que le paramètre de maille a_{eq} (Å) et les bulk modulus (B) sont en bon accord par rapport aux valeurs théoriques trouvées, et concernant la stabilité structurales on a constaté que nos trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV se stabilisent dans la structure type- Cu_2MnAl à la phase ferromagnétique (FM).

2- Propriétés électroniques :

- ✓ Nous avons étudié la structure de bandes à spin polarisé et les densités d'états (DOS) totales (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages Ru_2MnZ ($Z = Nb, Ta, V$) à l'état d'équilibre. Et les résultats trouvés à partir de ces propriétés indiquent que nos trois Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV alliages sont de caractère métallique et conducteurs.

3- Propriétés élastiques :

- ✓ Les coefficients élastiques prédits par le modèle de Mehl montrent que nos trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV sont mécaniquement stables contre les déformations élastiques dans la structure type- Cu_2MnAl phase ferromagnétique, nous avons également calculé le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν et le rapport de Poisson, ainsi les valeurs obtenues du rapport B/G pour nos trois alliages Ru_2MnTa , Ru_2MnV et Ru_2MnNb sont supérieures à la valeur critique 1.75 ce qui classe nos trois alliages comme des matériaux ductiles, où, l'alliage Ru_2MnNb est l'alliage le plus ductile parmi ces trois alliages étudiés.

4- Propriétés magnétiques :

- On a calculé les moments magnétiques M_{tot} total et partiel de ces alliages ferromagnétiques Ru_2MnZ ($Z = Nb, Ta, V$) à l'état d'équilibre. Les valeurs du moment magnétique total des alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV calculés sont 4,13 (μ_B).

Conclusions Générale

4,12 (μB) 3,99 (μB) respectivement et ces valeurs sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques calculées.

5-Propriétés Thermodynamiques :

- On a calculé les propriétés thermodynamiques de nos alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV en faisant varier la température (T) de 0 K° à 1200 K° ainsi on a étudié l'effet de pression qui a été varié de 0 GPa à 50 GPa ; sur le volume (V), le module de compressibilité (B), la température Debye (Θ), la dilatation thermique (α), la capacité spécifique (C_p) et la capacité thermique (C_v).

6-Propriétés Thermoélectriques :

- ✓ Nous avons calculées les propriétés thermoélectriques des alliages Ru_2MnZ ($Z = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}$) tel que le coefficient Seebeck (S), le facteur de puissance et le facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique à différentes températures, par le code Boltz TraP. On a trouvées que les valeurs de figure de mérite (ZT) de nos alliages sont supérieures à 1, ce qui montre que nos trois alliages Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV peuvent être utilisés pour des dispositifs thermoélectriques.

D'une façon générale nous avons trouvés de bonnes valeurs pour chacune des propriétés physiques calculées malgré le non disponibilité parfois des résultats expérimentaux ou théoriques pour faire des comparaisons et d'autre part, Selon les analyses des résultats collectés à partir des différentes propriétés, nos alliages étudiées Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV ont une chance d'être investi dans l'industrie thermoélectrique, aussi peuvent être utilisés dans des applications essentielles pour la fabrication de dispositifs magnétiques, en attendant des vérifications expérimentales à l'avenir.

Abstract

This study examines the structural stability and the various electronic, elastic, magnetic, thermodynamic and thermoelectric properties of Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$) alloys by the first principle method (FP-LMTO) based on the Density Functional Theory (DFT). Using the Generalized Gradient Approximation (GGA), it was found that the Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$) alloys are stable in the ferromagnetic (FM) state of the Cu_2MnAl type- structure. The electronic results indicate that these alloys are metallic and conductive character, there magnetic moments of Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV were found to be 4.13 (μB) 4,12 (μB) 3,99 (μB) respectively. It also turned out that they are elastically stable and ductile. The thermodynamic properties of Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$) alloys, such as volume variation (V), compressibility modulus (B) and Debye temperature, thermal expansion (α), specific capacity (C_p) and thermal capacity (C_v) were obtained by the quasi-harmonic Debye model. At the end the dependence of Seebeck coefficient (S), power factor and figure of merit (ZT) on the Fermi level are examined.

Keywords: Full Heusler – GGA- Ferromagnetic – Ductile – Metallic.

Résumé:

Cette étude examine la stabilité structurale et les différentes propriétés électroniques, élastiques, magnétiques, thermodynamiques et thermoélectriques des alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$) par la méthode de premier principe (FP-LMTO) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). En utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA), il a été trouvé que les alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$) sont stables dans l'état ferromagnétique (FM) de la structure de type Cu_2MnAl . Les résultats électroniques indiquent que ces alliages ont un caractère métallique et conducteur, leurs moments magnétique Ru_2MnNb , Ru_2MnTa , Ru_2MnV est calculé à 4,13 (μB). 4,12 (μB) 3,99 (μB) respectivement. Il s'est également avéré qu'ils sont élastiquement stable et ductile. Les propriétés thermodynamiques des alliages Ru_2MnZ ($Z=Nb, Ta, V$), telles que la variation de volume (V), le module de compressibilité (B) et la température de Debye, la dilatation thermique (α), la capacité spécifique (C_p) et la capacité thermique (C_v) ont été obtenues par le modèle quasi-harmonique de Debye. À la fin, la dépendance du coefficient de Seebeck (S), du facteur de puissance et de la valeur de mérite (ZT) au niveau de Fermi est examinée.

Mots clés : Full Heusler –GGA - Ferromagnétique- ductile –métallique.

المخلص :

تبحث هذه الدراسة في الاستقرار الهيكلي والخصائص الإلكترونية والمرنة والمغناطيسية والديناميكية الحرارية والكهروحرارية الوظيفية للمركبات هيسلر Ru_2MnZ ($Z = Nb, Ta, Nb$) بالطريقة الأساسية الأولى FP-LMTO على أساس نظرية الكثافة باستخدام DFT، وجد أن هذه مركبات مستقرة في الحالة المغناطيسية الحديدية مستقرة في لهيكل Cu_2MnAl تشير النتائج الإلكترونية إلى أن هذه مركبات لها طابع معدني وناقل، ويتم حساب اللحظات المغناطيسية Ru_2MnNb Ru_2MnTa و Ru_2MnV عند 4.13 (μB) 4.12 (μB) 3.99 (μB) على التوالي، كما وجد أنها مستقرة ومرنة. الخصائص الديناميكية الحرارية للمركبات Ru_2MnZ $Z = Nb, Ta, V$ ، مثل تغير الحجم (V)، معامل الانضغاط (B) ودرجة حرارة Debye، التمدد الحراري (α)، السعة المحددة (C_p) والسعة الحرارية (C_v) تم الحصول عليها من خلال نموذج ديباي شبه التوافقي. في النهاية، يتم فحص اعتماد معامل سيبيك (S) وعامل القدرة وقيمة الجدارة (ZT) على مستوى فيرمي.

كلمات مفتاحية : مركبات Heusler--GGA- المغناطيسية الحديدية - مرنة- حديدية.