

N° D'ORDRE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.



UNIVERSITE DJILLALI LIABES

FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI BEL ABBES



BP 89 SBA 22000 - ALGERIE

TEL/ FAX 048 -77-66- 20

Thèse de Doctorat

Domaine: Science de la matière

Filière: Physique

Spécialité : Physique des Milieux condensés

Présentée Par

BOURAHLA Asma

Intitulé

Contribution à l'étude physico-Chimique des alliages Full Heusler à base de terre rares Ag₂YB (Y = Nd, Sm, Gd)

Soutenue le : // 2021 devant le Jury:

Président du Jury	BOUFADI Fatima Zohra	MCA. Université de Sidi Bel Abbes
Directeur de Thèse	AMERI Mohammed	Pr. Université de Sidi Bel Abbes
Examineur	BENCHERIF Kaddour	MCA . Université de Ain Temouchent
Examineur	BOUZOUIRA Nouredine	MCA. Centre Universitaire d'El Bayed

Année Universitaire 2021 - 2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciement

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu accomplie ce modeste travail.

Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le laboratoire de recherche Physico-chimie de Matériaux Avancés de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbés.

*Je remercie vivement **Mr Ameri Mohammed** Professeur a l'Université de Sidi Bel Abbes pour m'avoir dirigé au cours de ce travail avec ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une claire voyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.*

*J'exprime mes sincères remerciements a **Mme Boufadi Fatima Zohra** maître de conférence A à l'Université de Djillali liables Sidi bel abbes, d'avoir accepter de présider le jury de ce mémoire .*

*Je tiens également à remercier **Mr Bencherif kadour** maître de conférence A à l'université de Ain temouchente et **Mr bouzouira Noureddine** maître de conférence A au centre universitaire d'El bayadh.*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mon chère

Papa

A Ma Mère

A Mon Frère

A Toute Ma Famille

*Et a tous ceux qui ont donné une
contribution pour réaliser cette thèse de
doctorat*

Sommaire

« ... Sommaire ... »

Introduction	1
Bibliographie	4

CHAPITRE I : description des matériaux et des structures étudiées

1.1 Les alliages de Heusler	4
1.1.1 Introduction	4
1.1.2 Les composées Heusler	6
1.1.3 Structure cristalline	6
1.1.4 Le Magnétisme et les alliages de Heusler	8
1.1.5. Le ferromagnétisme semi-métallique	10

CHAPITRE II : Aperçu sur le cadre théorique

II-1 Introduction	13
II-2 Équation de Schrödinger	14
II. 3. Mise en œuvre des approximations	15
II-3-1 l'approximation de Born–Oppenheimer	15
II-3-2 L'approche de Hartree	16
II-3-3 Approximation de Hatree-Fock	18
II-4 Fondement de la théorie de la densité fonctionnelle	18
II-4-1 Théorème de Hohenberg et Khon	19
II-4-2 les équations de Khon et Sham	20
II-4-3 résolution des équations de Khon et Sham	22
II-4-4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	23
II -4-4-1. Approximation de la densité locale (LDA)	24

II -4-4-2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	24
II-4-4-3. L'approximation DFT + U	24
II -4-4-4. La fonctionnelle de Tran et Blaha	25
II-5 La méthode FP-LAPW	27
II-5-1 Introduction	27
II-5-2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	28
II-5-2-1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	28
II-5-2-2 Principe de la méthode LAPW	30
II-5-2-3 Les rôles des énergies de linéarisation E_l	32
II-5-3 Le concept de la méthode FP-LAPW	33
I-5-4 Programme de simulation Wien2K	34
Bibliographie	37

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III-1 Introduction	39
III.2 Détail de calcul	39
III.3 Propriétés structurales	40
III.4 Propriétés élastiques et mécaniques	44
III.5 Propriétés électroniques et magnétiques	48
III.5.1 Propriétés magnétiques	48
III.5.2 Propriétés électroniques	50
III.5.2.1 Structure des bandes :	50
III.5.2 Densité d'états :	53
III.6 Propriétés Thermodynamiques	57
Bibliographie	60
Conclusion générale	63

LISTE DES FIGURES

FIGURE (I-1)	-Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.	4
FIGURE (I-2)	-Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal, métal et semi-conducteur.	5
FIGURE (I-3)	-(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).	7
FIGURE (I-4)	-C1b et L21 Structures adaptés par la demi-Heusler et full Heusler	8
FIGURE (I-5)	-(a) composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X ₂ YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique.	9
FIGURE (I-6)	-illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique.	10
FIGURE (II-1)	Mise en œuvre de l'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer.	16
FIGURE (II-2)	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
FIGURE (II-3)	Potentiel «Muffin-Tin»	28
FIGURE (II-4)	Organigramme du code Wien2k	36
FIGURE(III.1)	Structures des alliages Heusler. (a) structure Semi Heusler C1b, (b) structure full Heusler L21 .	39
FIGURE(III.2)	Énergie totale en fonction du volume pour Full Heusler a)	42

	Ag ₂ NdB, b) Ag ₂ SmB et c) Ag ₂ GdB avec structure de type CuHg ₂ Ti et structure de type AlCu ₂ Mn dans les états (FM), (NM) .	
FIGURE(III.3)	Structure de bande de a) Ag ₂ NdB, b) Ag ₂ SmB, c) Ag ₂ GdB dans la structure de type AlCu ₂ Mn, états (FM) avec approximation GGA	51
FIGURE(III.4)	Structure de bande de a) Ag ₂ NdB, b) Ag ₂ SmB, c) Ag ₂ GdB dans la structure de type AlCu ₂ Mn, états (FM) avec approximation GGA + U	53
FIGURE(III.5)	Densité de spin totale et partielle des états de a) Ag ₂ NdB, b) Ag ₂ SmB, c) Ag ₂ GdB dans la structure de type AlCu ₂ Mn, états (FM) avec	54
FIGURE(III.6)	Densité de spin totale et partielle des états la structure de type Ag ₂ NdB, b) Ag ₂ SmB, c) Ag ₂ GdB in AlCu ₂ Mn, états (FM) avec approximation GGA .	55
FIGURE(III.7)	Variation de a)Capacité thermique et b) Dilatation thermique en fonction de la température pour Ag ₂ YB (Y = Nd, Sm, Gd) dans une structure de type AlCu ₂ Mn, états (FM).	59

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU (I-1)	Occupation du site inéquivalentes au sein de la structure du type C1b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques.	7
TABLEAU(III.1)	les rayons des sphères RMT des différents atomes pris en considération durant les calculs par le code WIEN2k. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points .	40
TABLEAU(III.2)	donne l'état de valence de chaque atome du composé h .	40

TABLEAU(III.3)	Paramètres structuraux calculés à l'équilibre « Paramètre du réseau $a(\text{\AA})$, volume de la maille, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' et l'énergie minimale à l'équilibre E_0 (Ry) » du composé Full Heusler Ag_2NdB , Ag_2SmB et Ag_2GdB avec structure de type CuHg_2Ti et structure de type AlCu_2Mn dans les états (FM), (NM) . en employant l'approximation GGA+U .	43
TABLEAU(III.4)	Calculé du module d'Young E (GPa), du module de cisaillement G (GPa), du coefficient de Poisson , du rapport B/G et du facteur d'anisotropie A pour les composés Ag_2YB ($Y = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) avec la structure de type CuHg_2Ti et la structure de type AlCu_2Mn dans les états (FM) .	45
TABLEAU(III.5)	Calculé du module d'Young E (GPa), du module de cisaillement G (GPa), du coefficient de Poisson , du rapport B/G et du facteur d'anisotropie A pour les composés Ag_2YB ($Y = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) avec la structure de type CuHg_2Ti et la structure de type AlCu_2Mn dans les états (FM) .	47
TABLEAU(III.6)	les Moments magnétiques totaux et locaux (en unités μB de magnéton de Bohr) pour les composés Ag_2YB ($Y = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) avec la structure de type CuHg_2Ti et la structure de type AlCu_2Mn dans les états (FM) avec les approximations GGA et GGA+U.	48

Introduction générale

Introduction générale :

- Le développement technologique et industriel dépend beaucoup de la recherche des nouveaux matériaux et alliages à partir du tableau périodique des éléments en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage [1].

- La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans l'amélioration des applications technologiques. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques...etc.

- Les alliages Heusler ont été découverts par Friedrich Heusler au début du XXème siècle. Leur principale caractéristique était alors d'être un alliage ferromagnétique sans qu'aucun de leurs constituants ne le soit (le premier matériau était composé de Cu, Mn et Al ; le Cu_2MnAl). Cet état magnétique est dû à un arrangement et une distribution particulière de certains atomes qui joue un rôle majeur sur leurs propriétés physiques.

- Depuis la prédiction de la demi-métallicité de l'alliage Heusler NiMnSb par De Groot et al. en 1983[2], l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux et surtout en spintronique.

En passant de l'électronique basée sur le contrôle de courants de charges, électrons de charge négative et trous de charge positive, vers un nouveau concept appelé l'électronique de spin, ou spintronique, domaine émergent qui projette d'utiliser le spin des électrons comme un degré de liberté supplémentaire pour générer des fonctionnalités nouvelles et modernes. Plusieurs alliages Heusler ont été ensuite prédits par des calculs abinitio.

- Les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire. Parmi ces méthodes ab-initio, La méthode FP-LAPW (augmented plane wave) qui est l'une des méthodes les plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .

Introduction générale

- Notre objectif est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurel, mécanique, magnétique, électronique et thermodynamique du composé Heusler Ag_2YB (Y = Nd, Sm, Gd).

- Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

- ***Le premier chapitre*** : nous discuterons l'étude bibliographique des propriétés physiques des heuslers et leurs applications.
- ***Le deuxième chapitre*** : est consacré à la méthode de calcul aux fondements théoriques, dans un premier temps on présentera le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ensuite l'approximation LDA GGA et GGA+U et enfin la méthode FP-LAPW
- ***Le troisième chapitre*** : Enfin dans le dernier chapitre nous exposons les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs basés sur l'approximation GGA et GGA+U. Nous présentons les propriétés structurales, élastiques ainsi que les propriétés électroniques magnétique et thermodynamique des matériaux étudiés. Une conclusion générale est enfin présentée.

Références bibliographiques :

1. BELKHOUANE, M., Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type Fe_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}$) $\text{Fe}_2\text{MnAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$, 2016.
2. 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.
3. Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. Physical review, 1964. 136(3B): p. B864.
4. Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965. 140(4A): p. A1133. 5. Blaha, P., et al., Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. Computer Physics Communications, 1990. 59(2): p. 399-415.

Chapitre I :

*Description des matériaux et
des structures étudiées*

I.1 : Les alliages de Heusler :

I.1.1.Introduction :

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [1]. Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [2]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Ils se divisent en deux groupes : les demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets avec une composition X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans la Figure. I. 1. [3].

X_2YZ Heusler compounds

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

Figure. I. 1. Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [4]. Par exemple, les alliages de Heusler non magnétiques composés à environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composés et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires. La largeur de gap pour ces semi-conducteurs change de 0-4 eV en changeant leur composition chimique. En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [5]. Sur la base des calculs de leur structure de bandes une **nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de Surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [6,7].**

La grande classe de composés magnétiques X_2YZ montre toutes sortes de comportement Magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnelles, tels que magnéto-optique [8], Magnétocalorique [9] et les caractéristiques magnéto-structurale [10].

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler que nous décrivons par la suite 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 ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure Figure I.2. [11].

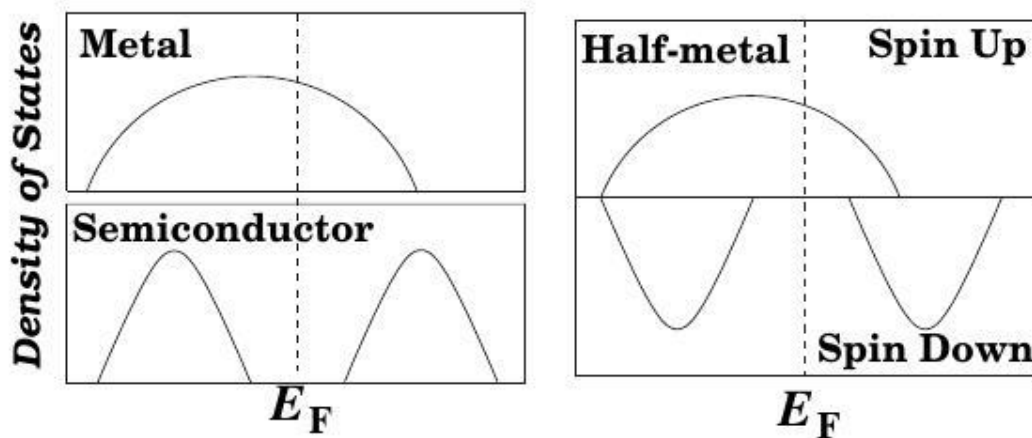


Figure I.2. Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal, métal et semi-conducteur.

Les composées Heusler demi métallique a base de Co₂ ont un grand intérêt en raison de leurs températures Curie [12] élevées et sont utilisées aujourd'hui dans les jonctions magnétiques a effet tunnel [13].

I.1.2. Les composées Heusler

Dans le passé, les composés de Heusler sont souvent été compris comme des alliages Intermetalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique est plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Le composé Heusler ternaire a une formule générale **X₂YZ**, dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple Co₂MnSi, Fe₂VAl [14,15]. Les exceptions sont les composés, dans lequel un élément peut définitivement être défini pour être plus électropositif, par exemple LiCu₂Sb et YPd₂Sb [16]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union Internationale de chimie pure et appliquée).

I.1.3. Structure cristalline

Il existe deux familles distinctes de composés Heusler: une avec la composition 1: 1: 1 et l'autre avec une stœchiométrie **2: 1: 1**. Les composés de la première famille ont la formule générale **XYZ** et 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.3**. [17].

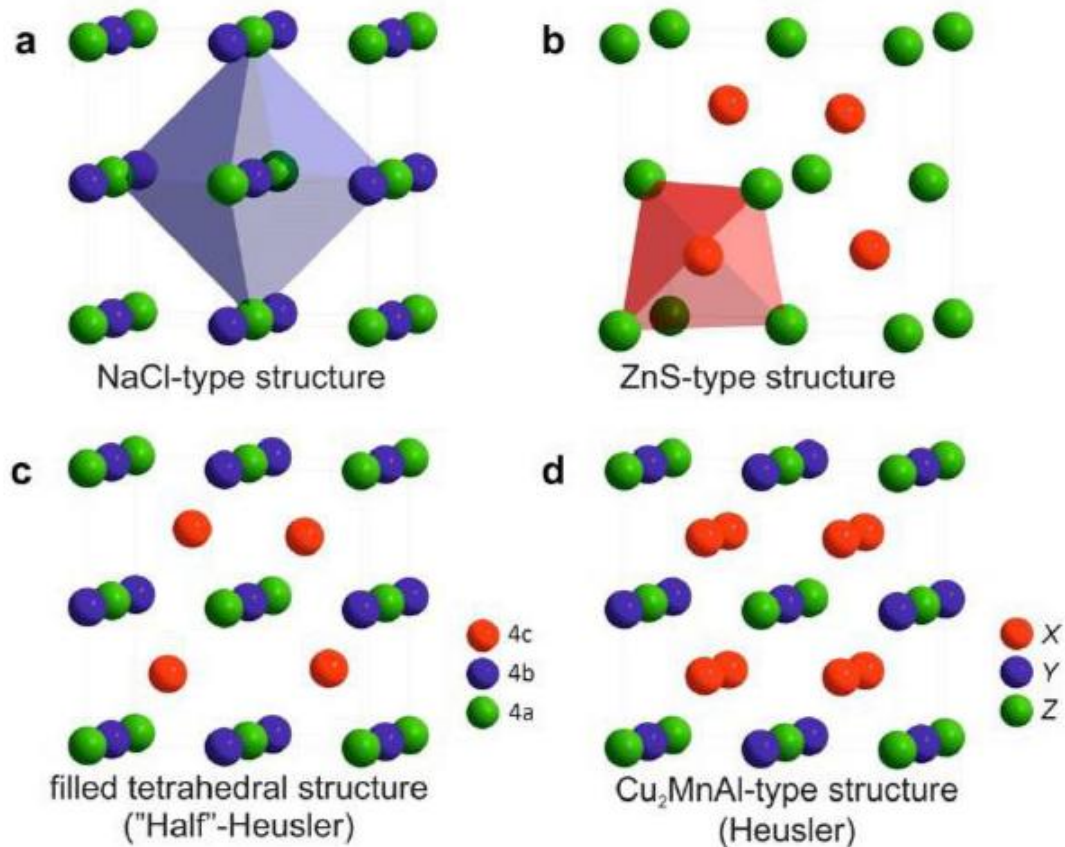


Figure. I.3. (a) la structure Rock Salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [17]. 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.1**.

Tableau I.1 : Occupation du site inéquivalents au sein de la structure du type C1b. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques.

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

La deuxième famille est celle des alliages Heusler ou full-Heusler de type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique $Fm-3m$ (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl (L21) comme prototype [8, 18]. Les atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétres, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont illustrées dans la figure. I.4. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl. Voici une figure qui présente bien les détails au-dessus [19].

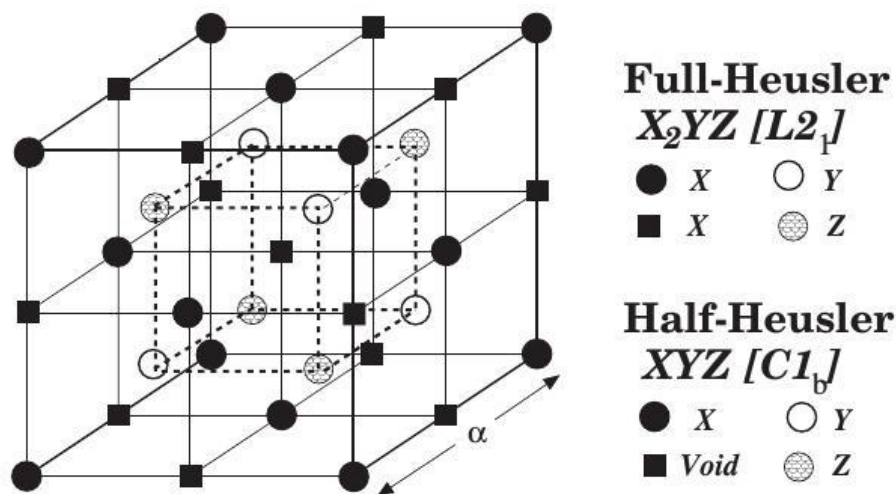


Figure. I.4. C1b et L21 Structures adaptés par la demi-Heusler et full Heusler

I.1.4. Le Magnétisme et les alliages de Heusler

Les alliages de Heusler ont attiré la communauté scientifique en 1903, lorsque F. Heusler trouva ferromagnétique [18,20]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée comme structure cubique à face centrée [16,21].

Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés dans les années 1970 [22,23]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans MnNiSb par de Groot et al. [24] et dans Co₂MnSn par Kugler et al. [25] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux **XYZ** présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique, comme indiqué sur la **figure. I.4**.

Dans les composés Heusler **X₂YZ** la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (**Figure I.5**). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler **X₂YZ** peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique [24].

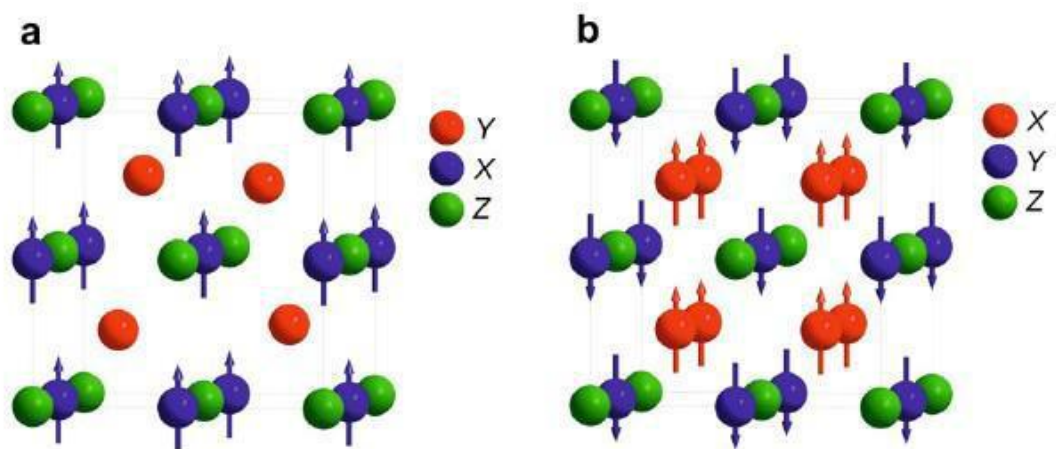


Figure. I.5. (a) composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X₂YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I.1.5 Le ferromagnétisme semi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler motivées par leurs résultats inattendus sur leur structure électronique qui dépend de l'orientation du spin, certains matériaux Heusler sont métalliques ainsi que des propriétés isolantes en même temps selon l'orientation du spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme semi-métallique [24,25]. De Groot et al. ont développé un système de classification du ferromagnétisme semi-métallique en trois groupes distingués (Figure. I.6) [26].

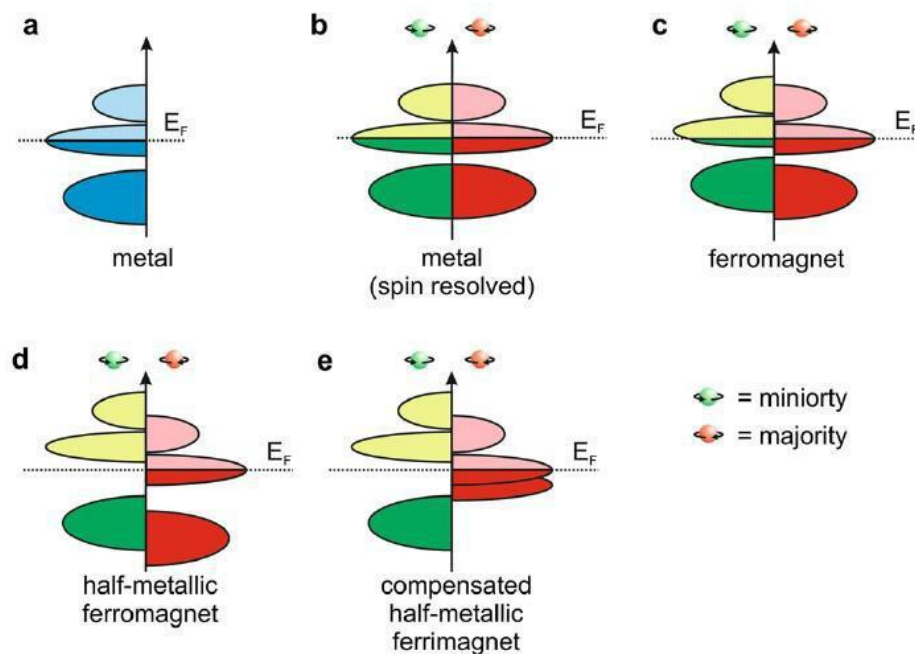


Figure. I.6. illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique (d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique.

Figure. I.6. présente une illustration schématique de la densité d'états (DOS) (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable. (d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [2] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen," Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges., vol. 5, p. 219, 1903.
- [3] 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.
- [4]. M Johnson 2000 IEEE Spectrum 37 33 .
- [5]. P.J Webster, J Phys Chem Solids 32 (1971) 1221
- [6]. U Hartmann (ed) 2000 Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin: Springer).
- [7]. M Jullière 1975 Phys. Lett. A 54 225.
- [8]. Johnson (Amsterdam: Elsevier) p 163 . J S Moodera and R H Meservey 2004 Spinpolarized tunnelling Magnetoelectronics ed M
- [9]. H Munekata, H Ohno, S von Molnar, A Segmoller, L L u Chang and L Esaki 1989 Phys. Rev. Lett. 63 1849.
- [10]. G Schmidt and L W Molenkamp 2002 Electrical spin injection: spin-polarized transport from magnetic into non-magnetic semiconductors Semiconductor Spintronics and Quantum Computation ed D D Awschalom et al (Berlin: Springer) p
- [11]. I. Galanakis and P. H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676, 1–39 (2005) .
- [12]. S A Crooker, J J Baumberg, F Flack, N Samarth and D D Awschalom 1996 Phys. Rev. Lett. 77 2814. H Ohno 2002 Ferromagnetic III–V semiconductors and their heterostructures Semiconductor Spintronics and Quantum Computation ed D D Awschalom et al (Berlin: Springer) p
- [13]. S Araki, M Sano, S Li, Y Tsuchiya, O Redon, T Sasaki, N Ito, K Terunuma, H Morita and M Matsuzaki 2000 J. Appl. Phys. 87 5377 .
- [14] .P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers 1986 Phys. Rev. Lett. 57 2442.
- [15]. S S P Parkin, N More and K P Roche 1990 Phys. Rev. Lett. 64 2304 .
- [16]. N F Mott 1935 Proc. Phys. Soc. 47 571.
- [17]. N Mott 1964 Adv. Phys. 13 325 .
- [18]. M. Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer)

Chapitre I : Description des matériaux et des structures étudiées

- [19]. S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat Sol A 32 (1975) 413.
- [20]. C Chappert, A Fert and FN van Dau 2007 Nature Mater. 6 813.
- [21] . S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat Sol A 32 (1975) 413.
- [22]. P.J Webster, J Phys Chem Solids 32 (1971) 1221.
- [23] . R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 2024
- [24]. J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 (1983) 1745.
- [25]. C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J Appl Phys 91 (2002) 8340.
- [26]. P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K Andersen. 1994, Phys. Rev B 49, 16223

Chapitre II :

Aperçu sur le cadre théorique

II-1- Introduction :

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système) par une densité électronique unique à trois variables, de manière à ce que cette quantité soit plus facile à traiter. Le principe de la Théorie de la fonctionnelle de Densité (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps avec pour paramètre crucial la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables tels que l'énergie totale et par suite les autres propriétés physiques. La théorie de la DFT a été à l'origine développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

En 1998, Walter Khon fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ».

Dans ce chapitre, nous introduisons les principales idées physiques qui sont en jeu. **A partir d'un bref rappel des notions élémentaires, nous entamons l'équation de Schrödinger qui présente une grande utilité dans toute la physique de la matière condensée, ensuite nous détaillons les approximations utilisés pour simplifier la complexité de ce problème où nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approchée) basé sur la fonction d'onde, nous présentons les théorèmes de Hohenberg-Khon qui constituent les fondements de la DFT , basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, nous discutons le terme d'échange-corrélation, dont nous définissons les principales approximations utilisés en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.**

II-2-Equation De schrodinger et L'Hamiltonian exact du cristal :

À l'origine, on parle de méthodes *ab initio* (*ab initio* = depuis le début) puisqu'elles sont basées simplement sur les équations de la mécanique quantique, et non sur des modèles empiriques et des constantes expérimentales. En 1926.[1], le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par:

$$H \Psi = E \Psi \tag{II.1}$$

Avec :

E : l'énergie totale du système.

Ψ : fonction d'onde (fonction propre).

H : l'Hamiltonien du système est donné par l'équation suivante:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_n \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{in}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_n \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{nn}} \tag{II.2}$$

$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn}$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique d'un électron.

V_{ne} : L'énergie potentielle entre le noyau et l'électron.

V_{ee} : L'énergie potentielle entre électron-électron.

T_n : L'énergie cinétique d'un noyau.

V_{nn} : L'énergie potentielle entre noyau-noyau.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

II. 3.Mise en œuvre des approximations :

II-3-1 l'approximation de born–oppenheimer :

L'approximation de Born–Oppenheimer [2] se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés dans leurs cites respectifs, de sorte que leurs énergie cinétique soit nulle ($T_{noy} = 0$) et leurs énergie coulombienne ($V_{noy \rightarrow noy}$) due à leurs répulsions devient une constante.

Nous passons ainsi, d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant uniquement le potentiel des noyaux qui sera considéré comme potentiel extérieur ($V_{ext} = V_{noy \rightarrow \text{él}}$). L'hamiltonien, ainsi simplifié, ne dépendra que des contributions de types mono-électronique (T_e et $V_{noy \rightarrow e}$) et bi-électronique ($V_{e \rightarrow e}$):

$$H_{\text{él}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy} \rightarrow \text{él}} + V_{\text{él} \rightarrow \text{él}} \quad (II.3)$$

Soit :

$$H_{\text{él}} = \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_i \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|} + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|} \quad (II.4)$$

La résolution par Born-**O**ppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

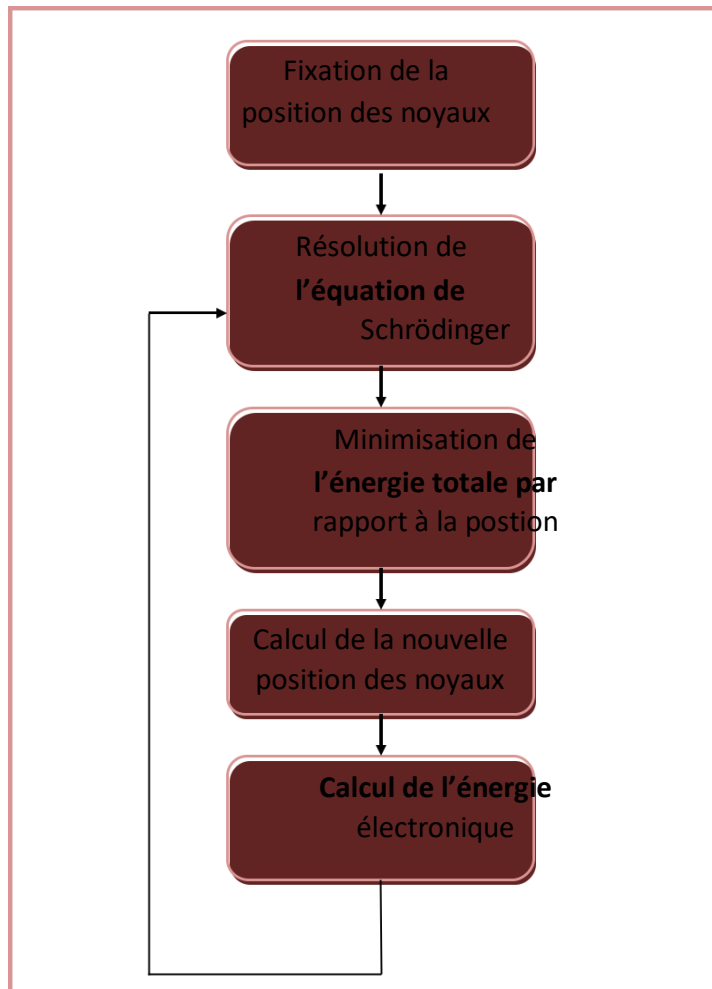


Figure (II-1) : Mise en œuvre de l'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

On a donc réduit la complexité du problème, mais la solution de l'équation (I.4) reste toujours difficile et il faut faire appel à d'autres approximations.

II-3-2 l'approche de Hartree :

Partant du constat-presque trivial – **qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seule électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre¹ le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique: 1 . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima**

la fonction d'onde globale comme un produit de fonction mono-électronique. Dans

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{II.5})$$

Les équations de Schrödinger mono-électronique dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{II.6})$$

Dans ce qui suit les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{R} expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Dans l'équation (I.6) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I.6) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (\text{II.7})$$

Et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r})$. En outre l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\mathbf{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins

exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.8})$$

le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{II.9})$$

Il est important de signaler que le terme (I.6) est à un seul centre, en \mathbf{r} , alors que (I.8) est à deux centres, en \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (I.2) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{est obtenue par l'équation de Poisson} \quad (\text{III.10})$$

La relation < densité-potentiel > :

$$(II.11)$$

$H(r)$ est le potentiel de Hartree en r et $\rho(r)$ est la densité électronique. ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-entend bien le cycle auto-cohérent, **puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont inter-indépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.**

II-3-3 Approximation de Hartree-Fock:

Le système électronique dans l'approximation de Hartree [3][4] est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui présente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par égalité

(dans lequel ont) positions de a et b . $\psi(r_1, \dots, r_1, \dots, r_1, \dots, r_1)$ de l'équation précédente et la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des fermions (spin $1/2$) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

II-4. Fondement de la théorie de la densité fonctionnelle :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [5][6][7][8] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [6][7]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock..

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

Ainsi le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes suivant :

II-4-1 Théorèmes de Hohenberg et Khon :

Une fois la densité électronique définie, il est nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et **KOHN** [9] en 1964 sur lequel repose toute la DFT qui se résume en deux théorèmes

- PREMIER THEOREME :

Les principes de base **peuvent s'exprimer d'après Hohenberg et Khon** en considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . **L'hamiltonien est alors :**

$$H_{el} = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (II.13)$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction

électrons-électrons. Rappelons que pour un système l'hamiltonien H_{el} , l'énergie électronique décrit par et la fonction d'onde $[\psi]$ déterminées par la minimisation de la fonctionnelle E l'état fondamental sont

. Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités. Ce résultat obtenu par Hohenberg et Khon montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c.-à-d. l'une semblant [] être l'image de l'autre.

$$E = E \quad (II.14)$$

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé à travers cette dernière, et les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculés.

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

- DEUXIEME THEOREME :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de cet état.

Ce théorème sous-entend le **principe variationnel**. L'équation d'onde des fonctions mono-électroniques est alors décrite par l'expression :

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \mu] \psi = 0 \quad (II.15)$$

laquelle le potentiel effectif est exprimé par :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \sum_i f_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (II.16)$$

C'est l'ensemble (pour tous les i) des équations dites de Kohn-Sham. La densité de charge $\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ est donnée par : (II.17) Le facteur 2 précédant la sommation sur les états i rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le terme f_i correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ($0 \leq f_i \leq 1$).

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (II.18)$$

Par suite le terme $v_{xc}(\mathbf{r})$ est égale à $v_{xc}(\mathbf{r} | \rho)$. Le potentiel d'échange-corrélation, contenant tous les effets multi-corps est alors uniquement fonction de la densité de charge ρ . Par ailleurs, dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état ψ d'une particule, on est face à un problème dit auto-cohérent ou *self consistent*.

II-4-2 LES EQUATIONS DE KHON ET SHAM :

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (I.20) qui est en fait une équation de Schrödinger avec un

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

potentiel effectif dans lequel des *quasi*-particules se déplacent. La densité électronique est décrite comme étant la somme des densités des particules libres. Outre, ils ont **utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$** . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (II.19)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui **comprend les effets de l'échange et de la corrélation**, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de **l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte toutes les deux dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$** .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i + \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (II.20)$$

ψ_i est la fonction d'onde de l'électron i

Ici le **potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :**

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

(II.21)

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour **l'étude des systèmes quantiques et actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans ce cadre.**

II-4-3 RESOLUTION DES EQUATIONS DE KHON ET SHAM :

Pour résoudre les équations de Khon-Sham, il faut choisir une base pour les **fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales**, appelés orbitales de Khon-Sham (KS) :

$$\psi_j(k,r) = \sum_i C_{ij} \phi_i(k,r) \quad (II.22)$$

Où les $\phi_i(k,r)$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les

C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La coefficients
résolution des équations de KS pour les points de haute 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 I.2 Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour
diagonaliser l'équation séculaire $(H - \epsilon_i S) \psi = 0$ (II.23)

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 :

$$\rho_{in}^{i+1} = \alpha \rho_{in}^i + (1-\alpha) \rho_{out}^i \quad (II.24)$$

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

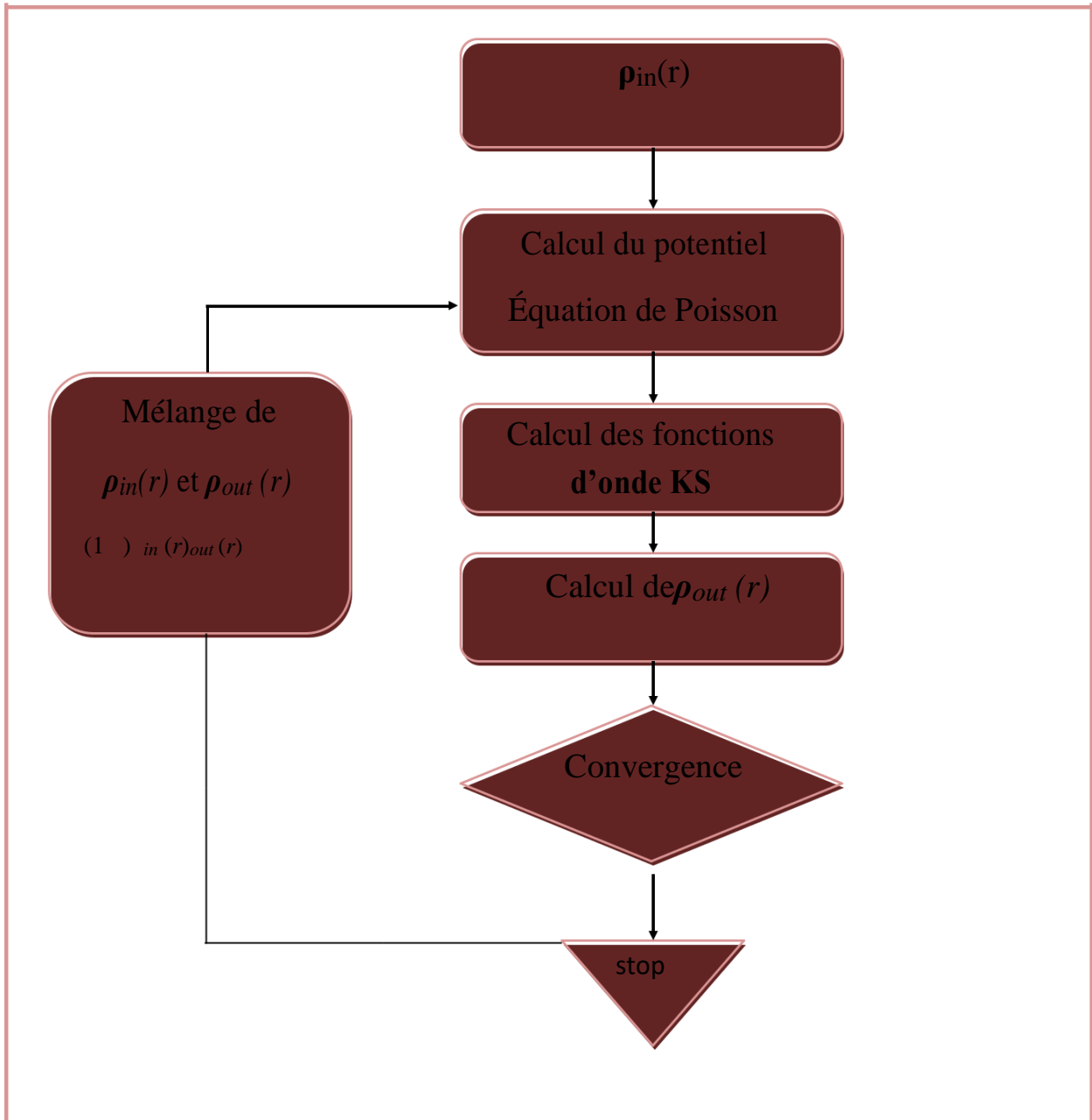


Figure (II-2) : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-4-4 FONCTIONNELLES D'ÉCHANGE ET DE CORRELATION :

Pour pouvoir faire le calcul, il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas l'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche de l'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et

nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

II-4-4-1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et

corrélacion est la *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélacion en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [10]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [11][12]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont mises en jeu.

II-4-4-2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélacion des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (*generalized gradient approximation*) [13] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA [14][15].

II-4-4-3 L'approximation DFT + U :

Les systèmes fortement corrélés [31] contiennent un métal de transition ou des ions de terres rares avec des orbitales d ou f partiellement remplis. En raison que les approches L(S)DA et GGA, ne peuvent pas décrire correctement ces systèmes, une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la correction dite

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

LSDA+U avec U est un paramètre de répulsion électrostatique. L'idée fondamentale consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé (type Hubbard) en considérant les électrons d comme plutôt localisés donc que les corrélations électroniques sont trop importantes pour être traitées dans le cadre strict de la LSDA et GGA. Un terme supplémentaire au potentiel LSDA(GGA) pour chacune des orbitales d et f est ajouté en utilisant un paramètre ajustable c'est l'interaction de Coulomb U, afin d'obtenir le bon gap. DFT+U introduit une correction d'énergie au fonctionnel standard DFT donnée par :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (II.25)$$

Le premier terme E^{DFT} représente la contribution en énergie de la DFT standard (LDA ou GGA), le deuxième terme E_{Hub} est une correction de l'énergie d'interaction électron-électron, et E_{dc} est un terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et E_{Hub} . **Evaluer l'énergie avec II.25** requiert des expressions pour E_{Hub} et E_{dc} . De nombreuses formules ont été proposées dans la littérature :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{II} - J_{II})}{2} (n_{I l m \sigma} - n_{I l m \sigma}^2) \quad (II.26)$$

$n_{I l m \sigma}$ les nombres d'occupation des orbitales de Kohn-Sham tel que le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donnés qui sont localisés sur I est donné par :

$$N_{I l \sigma} = \sum_m n_{I l m \sigma} \quad (II.27)$$

Le paramètre U_{II} décrit le surcoût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I. Tandis que le paramètre J_{II} correspond à une énergie d'échange .

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (II.28)$$

II-4-4-4. La fonctionnelle de Tran et Blaha :

La fonctionnelle de Tran et Blaha [16] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [17]

ou PBE (la version du GGA pour les solides)[18]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [19],

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [19]. Ce paramètre γ a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de ϵ

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \frac{1}{\alpha + \beta \sqrt{\frac{V_{\text{cell}}}{\Omega}}} \quad (II-29)$$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

Dans l'article, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$\alpha = -0.012$ sans unités

$\beta = 1.023$ bohr^{1/2}

Il faut donc trouver des valeurs de c de fonctionnement optimales.

En général le gap augmente au fur et à mesure que la valeur de c et en utilisant l'équation (I.48) ce qui a donné des résultats satisfaisants pour des systèmes différents.

Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la variation de c sur les gaps électroniques.

Pour $c=1$ on retrouve Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que LDA, mais toujours moins bon que le gap expérimental.

Pour $c>1$, les gaps augmentent de manière monotone avec c , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson [20, 21].

Il faut trouver des valeurs de c de fonctionnement optimales.

Pour les solides avec de petits gaps cette valeur est comprise entre 1.1 et 1.3 (sans unités). [20]

Pour les solides avec de grands gaps, cette valeur est comprise entre 1.4 et 1.7 (sans unités). [20]

La fonctionnelle modifiée de Tran et Blaha (TB-mBJ) a prouvé rapidement son efficacité et a gagné une grande popularité par rapport aux modes de calculs le plus

souvent utilisés tels que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides) quoique son self-consistent converge lentement et donc nécessite plus d'itérations.

II-5- MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES ET LINÉARISÉES :

II-5-1 Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés de solides classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales)

- Les méthodes empiriques présentent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données fondamentales c-à-d les méthodes semi-empiriques utilisant des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques connus sous le nom « les méthodes de premier principes ».

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leur point **commun est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui** sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO : Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals) qui permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul qui seront présentées dans les paragraphes suivants .

II-5-2- La methode des ondes planes augmentees linearisees a potentiel total (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [22], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [23][24].

II-5-2-1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater formule la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [25] **au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont *libres* et sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques** En effet, l'espace est divisé en deux régions et les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région **considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle** (figure I.3).

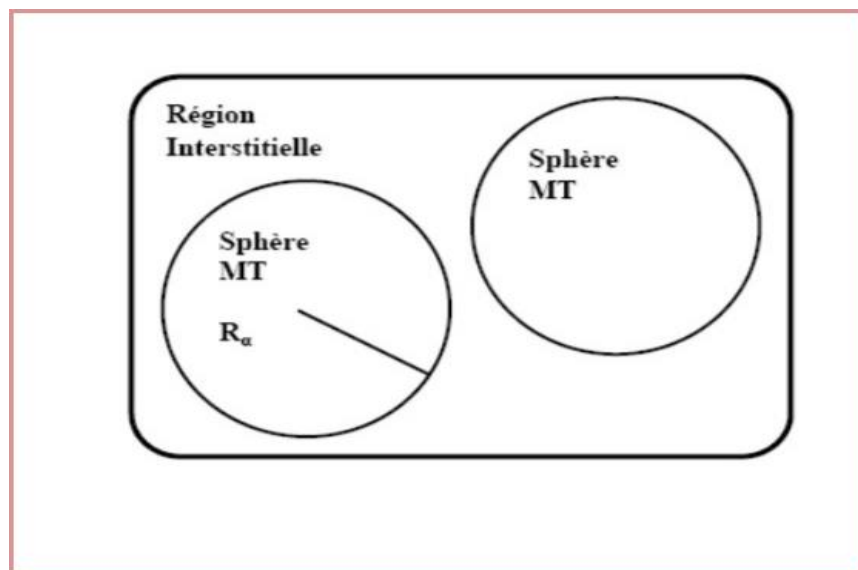


Figure (II-3) : Potentiel «Muffin-Tin»

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

$$\begin{aligned}
 (r) \quad & \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}\mathbf{K})r} \\
 & A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{II.30}$$

Où Ω est le volume de la cellule, $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} , ondes planes et la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\frac{d^2}{dr^2} \left[\frac{r}{2} \right] + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E_l - V(r)) \right] r U_l(r) = 0 \tag{II.31}$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères [26].

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel

sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \frac{i^l}{(R)_{\mathbf{G}}} C_{\mathbf{G}} j_l(K_{\mathbf{G}} R) Y_{lm}(K_{\mathbf{G}} \mathbf{G}) \tag{II.32}$$

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

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [27] et par Andersen [26]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde (r) à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II-5-2-2. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\frac{d^2}{dr^2} \frac{l(l+1)}{r} V(r) U_l(r) - E_l U_l(r) = -r U_l'(r) \quad (\text{II.33})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $U_l'(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode LAPW :

$$(r) \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_G C_G e^{i(GK)r} \quad r R \quad (II.34)$$

$$A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r) + Y_{lm}(r) r R$$

lm

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (II.35)$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

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

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

Takeda et Kubler [28] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [29] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la **base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes**.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de **calculer l'énergie pour chaque bande**.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) **sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW**.
- La convergence est devenue plus rapide dans la LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- **Le problème de l'asymptote dans la LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.**

II-5-2-3. Les rôles des énergies de linéarisation E_L :

Nous avons déjà cité que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et

en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas et échouent dans d'autres.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U_{l'}(r)Y_{l'm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie. Ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. **Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.**

II-5-3 LE CONCEPT DE LA METHODE FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [30] **aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure II. 4), ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Potentiel total* ».**

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r_k) = \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) \quad r \leq R \quad (II.36)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \sum_{\kappa} \sum_{l m} Y_{lm}(\hat{r}) \int_0^R r' R_{\kappa l}(r') dr' \quad (II.37)$$

II-5-4 PROGRAMME DE SIMULATION WIEN2K :

Dans ce travail, nous avons utilisée la méthode FP-LAPW implémentée dans le code wien2K [17]. Une version développée par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction des professeurs P.Blaha, K.Schawrz, Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [18], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [19].

Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (voir le diagramme de la figure I.4) qui sont liés par C. Shell Script :

II-5-4-1. Initialisation :

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère Muffin-Tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II-4-4-2. Calcul SCF :

Un cycle self consistent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de **convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :**

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

II-4-4-3. Calcul des propriétés :

Le calcul des propriétés **physiques se fait à l'aide des programmes:**

OPTIMISE: détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA: calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI: calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par **LAPW1**.

OPTIC: calcule les propriétés optiques.

XSPEC: calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

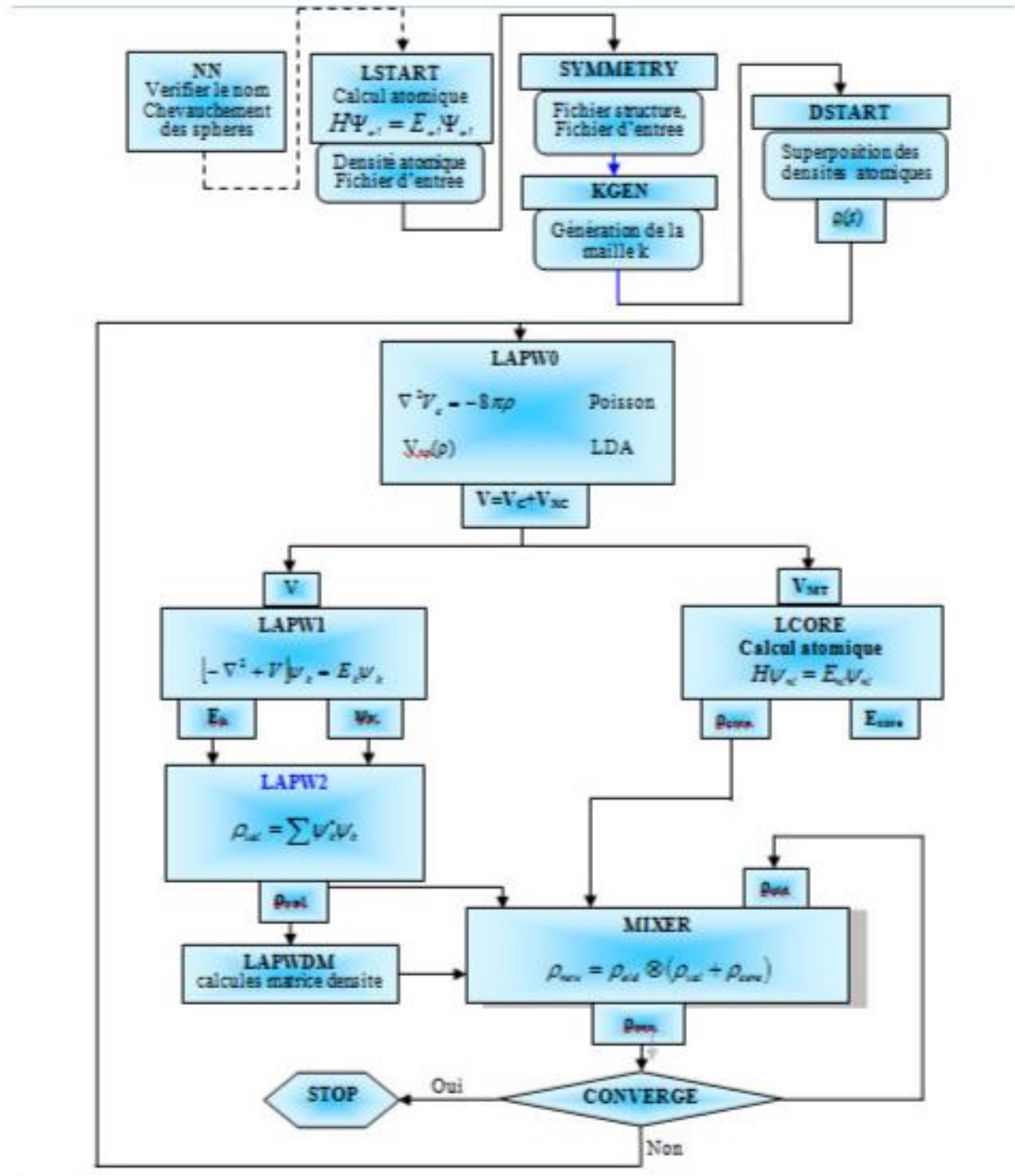


Figure (II-4) : Organigramme du code Wien2k

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] : V.A.Fock, Z .phys.61, 126(1930), 62,795(1930).
- [2] : M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] : D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos . Soc. 24, 89 (1928).
- [4] : V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [5] : P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
Berlin, 1990.
- 6
- [6] : R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules,
Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).
- [7] : W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266
- 9
- [8] : D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [9] : R. O. Jones and O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics **61**, 689 (1989).
- 12
- [10] : J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- 14
- [11] : A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266
- [12] : A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)
Orbitals program for calculating crystal
- 17
- properties(Karlheinz schwarz,techn.universit at wien,Austria),(2001).
- [13] : P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University,
- 18

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

[19] : P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, an AugmentedPlane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties,

[Karlheinz] Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

[21] : F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)

[22] : A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)

[23] : K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).

: A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760
[(1989)24].

[26] : J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).

[27] : O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

[28] : D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).

[29] : T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).

[30] : D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

[31] : D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

: V. ANISIMOV and Y. IZYUMOV, Electronic Structure of Strongly Correlated Materials, Springer
2010, ISBN 978-3-642-04825-8.

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1 Introduction :

- Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs tels que les propriétés structurales, électroniques, élastique et thermodynamique de composé Ag_2YB ($\text{Y} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) [1].

III.2. Détail de calcul :

- Les alliages Heusler sont des ternaires composés de deux métaux de transition et un élément non magnétique, Découverts au début du siècle dernier par F. Heusler. Il existe deux classes : les alliages dits Full Heusler de formule X_2YZ et ceux dits semi-Heusler de formule XYZ où, dans les deux cas, X et Y sont les métaux de transitions et Z est l'élément non magnétique .

-Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Les atomes de type Z occupent les sommets et les centres des faces, les atomes de type Y occupent les milieux des arêtes, alors que les atomes de type X occupent les positions tétraédriques : (i) les huit positions sont occupées dans le cas des alliages full Heusler, la structure cristalline est donc L21 ; (ii) la moitié de ces sites, quatre au total, sont occupées dans le cas des alliages semi Heusler, la structure cristalline est alors C1b. La figure 2 présente les deux structures (a) C1b et (b) L21.

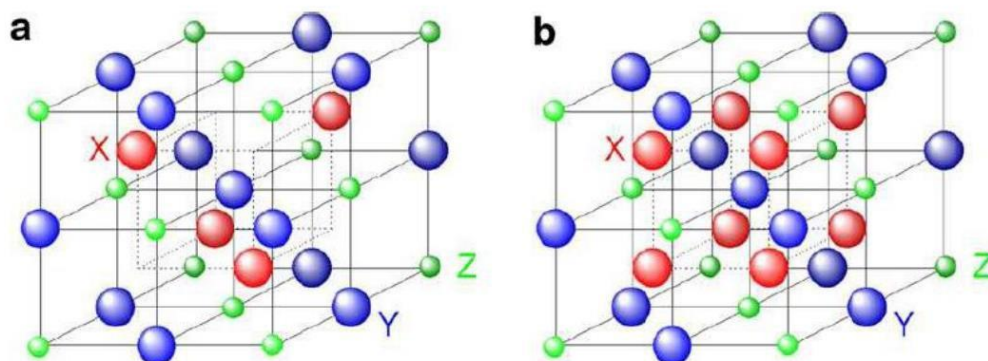


Figure III .1 : Structures des alliages Heusler. (a) structure Semi Heusler C1b, (b) structure full Heusler L21.

- Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [2, 3,4].

Chapitre III : Résultats et discussions

-Les approximations suivantes (GGA, GGA+U) sont utilisées pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation [5, 6].

- Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Le paramètre $R_{MT} \cdot K_{max}$ est choisi égale à 8, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin.

Tableau III.1 : les rayons des sphères R_{MT} des différents atomes pris en considération durant les calculs par le code WIEN2k. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points .

Atome	Ag	Nd	Sm	Gd	B
R_{MT}	2.4	2.5	1.8	1.8	2

- Le choix des rayons des sphères muffin-tin valeurs doit répondre aux critères suivants : - Éviter le chevauchement des sphères muffin-tin, -Éviter la fuite de la charge des électrons de cœur de la sphère, -Etre plus larges possibles pour économiser le temps de calcul, -Les R_{MT} des éléments s et p doivent être plus petits que ceux des éléments d . -Le volume des sphères les plus larges ne doit pas dépasser 50% de celui des sphères les plus petites.

Tableau III.2 : donne l'état de valence de chaque atome du composé .

Atome	Ag	Nd	Sm	Gd	B
R_{MT}	[Kr] 5s1 4d10	[Xe] 6s2 4f4	[Xe] 6s2 4f6	[Xe] 6s2 4f75d1	[He] 2s2 2p1

III.3. Propriétés structurales :

- Cette partie du mémoire est consacrée à l'étude des propriétés structurales de nos composés. Ce genre d'étude présente un intérêt majeur, car il permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. Les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont

Chapitre III : Résultats et discussions

obtenues en utilisant un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FPLAPW, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la GGA. Nous utilisons le code WIEN2k [7] qui fait référence pour le traitement de la méthode FPLAPW. Le calcul de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du volume de la maille élémentaire a pour but de déterminer les propriétés structurales de ces matériaux. La courbe représentative de son évolution est ajustée à l'aide de l'équation de Murnaghan (1944) [8] qui est donnée par l'expression suivante:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{6} \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 + \frac{B_0'}{18} \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^3 \quad (1)$$

Où B désigne le module d'incompressibilité. (2)

B' désigne la dérivée du module d'incompressibilité. (3)

V_0 est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre a_0

E_0 Représente l'énergie correspondant au volume V_0 .

- Différents paramètres caractérisant l'état d'équilibre tels que le volume V_0 , le paramètre de maille a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée B' pour chaque matériau peuvent être déterminés par le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume par unité de formule. Pour le calcul de la stabilité structurale, nous avons considéré les deux types de structure cubique : l'une directe désignée par la structure de type AlCu₂Mn et l'inverse désignée par la structure de type CuHg₂Ti. Dans ce calcul, nous avons utilisé l'approximation GGA avec et sans spin. D'autre part, nous avons également déterminé les différents paramètres décrivant l'état d'équilibre avec l'approximation GGA + U.

- Figure III.2 a, b, et c pour montrer la variation d'énergie minimale de chaque composé en fonction du volume .

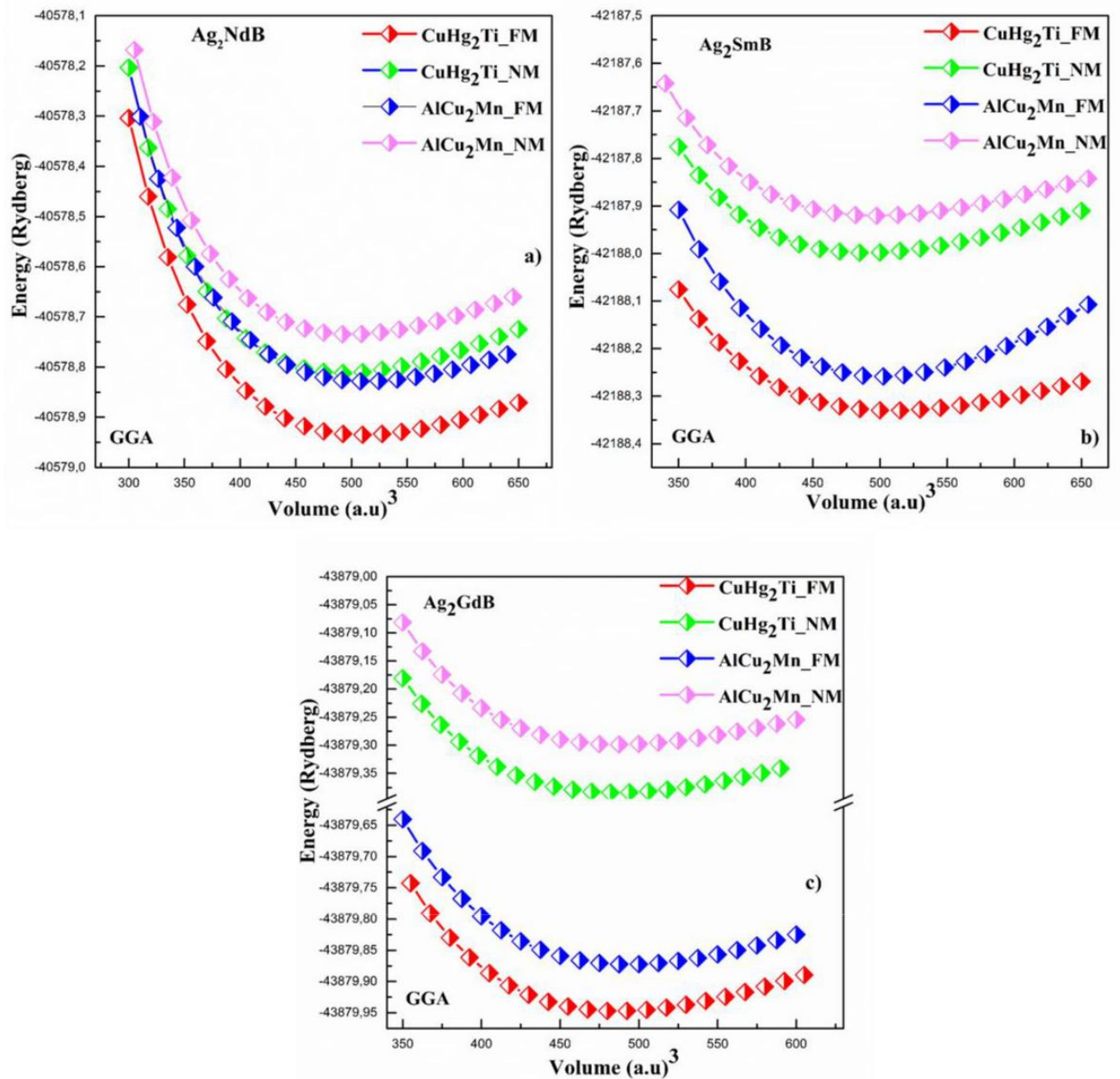


Figure III 2 : Énergie totale en fonction du volume pour Full Heusler a) Ag₂NdB, b) Ag₂SmB et c) Ag₂GdB avec structure de type CuHg₂Ti et structure de type AlCu₂Mn dans les états (FM), (NM) .

- A partir de chacune des courbes Fig. III.2, correspondant aux composés Ag₂NdB, Ag₂SmB et Ag₂GdB, on peut voir que l'énergie minimale est obtenue pour chaque composé dans les états (FM) à leur paramètre de réseau d'équilibre. Le tableau 1 présente différents résultats de calculs obtenus pour chaque composé. Le calcul est effectué pour chaque composé avec les deux types de structures ; AlCu₂Mn et CuHg₂Ti et les deux états ; états (NM) et (FM). Avec l'approximation GGA + U, les différents paramètres a_0 , B_0 , B' , et E_{min} sont calculés pour

Chapitre III : Résultats et discussions

deux types de structures à l'état (FM) dont l'énergie est la plus faible pour évaluer l'effet de la correction U ramenée aux états 4f pour chaque composé.

Tableau III.3: Paramètres structuraux calculés à l'équilibre « Paramètre du réseau $a(\text{Å})$, volume de la maille, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' et l'énergie minimale à l'équilibre E_0 (Ry) » du composé Full Heusler Ag_2NdB , Ag_2SmB et Ag_2GdB avec structure de type CuHg_2Ti et structure de type AlCu_2Mn dans les états (FM), (NM) . en employant l'approximation GGA+U .

Alloys	Structure and state	Study	a (Å)	B (GPa)	B'	E (Ryd)	E_{fom} (Ryd)
Ag_2NdB	$\text{CuHg}_2\text{Ti}_{\text{FM}}$	<i>PBE-GGA</i>	6.705	90.47	4.79	-40578.9377385	-0.895
	$\text{CuHg}_2\text{Ti}_{\text{NM}}$		6.634	88.36	4.95	-40578.811779	-
	$\text{CuHg}_2\text{Ti}_{\text{FM}}$	GGA+U	6.621	69.63	4.91	-40578.771098	
	$\text{AlCu}_2\text{Mn}_{\text{FM}}$	<i>PBE-GGA</i>	6.623	98.80	4.60	-40578.828416	-0.786
	$\text{AlCu}_2\text{Mn}_{\text{NM}}$		6.660	85.40	4.88	-40578.734676	-
	$\text{AlCu}_2\text{Mn}_{\text{FM}}$	GGA+U	6.648	84.12	4.79	-40578.713579	
Ag_2NdIn		expérimental	7.044 ^(a)				
Ag_2SmB	$\text{CuHg}_2\text{Ti}_{\text{FM}}$	<i>PBE-GGA</i>	6.706	87.26	4.78	-42188.3509295	-0.920
	$\text{CuHg}_2\text{Ti}_{\text{NM}}$		6.617	86.76	4.92	-42187.998205	-
	$\text{CuHg}_2\text{Ti}_{\text{FM}}$	GGA+U	6.731	59.69	5.39	-42188.060026	
	$\text{AlCu}_2\text{Mn}_{\text{FM}}$	<i>PBE-GGA</i>	6.670	95.79	3.32	-42188.258576	-0.826
	$\text{AlCu}_2\text{Mn}_{\text{NM}}$		6.647	84.38	4.98	-42187.920382	-
	$\text{AlCu}_2\text{Mn}_{\text{FM}}$	GGA+U	6.782	78.738	5.28	-42624.189992	
Ag_2SmIn		expérimental	7.001 ^(a)				
Ag_2GdB	$\text{CuHg}_2\text{Ti}_{\text{FM}}$	<i>PBE-GGA</i>	6.710	85.44	4.93	-43879.9475295	-0.810
	$\text{CuHg}_2\text{Ti}_{\text{NM}}$		6.602	82.55	4.95	-43879.384193	-
	$\text{CuHg}_2\text{Ti}_{\text{FM}}$	GGA+U	6.845	51.24		-43879.915393	
	$\text{AlCu}_2\text{Mn}_{\text{FM}}$	<i>PBE-GGA</i>	6.737	93.73	4.54	-43879.872475	-0.734
	$\text{AlCu}_2\text{Mn}_{\text{NM}}$		6.605	85.54	5.30	-43879.298424	-
	$\text{AlCu}_2\text{Mn}_{\text{FM}}$	GGA+U	7.045	68.16	5.38	-43879.839929	
Ag_2GdIn		expérimental	6.965 ^(a)				
	$\text{AlCu}_2\text{Mn}_{\text{FM}}$	GGA-WC	7.060 ^(b)	81.27 ^(b)			
		GGA+U	6.903 ^(b)	86.435 ^(b)			
		LSDA	6.840 ^(b)	96.66 ^(b)			
		LSDA+U	6.834 ^(b)	97.08 ^(b)			

^(a)Ref 9 , ^(b)Ref 10

- Ces résultats montrent que le paramètre de maille augmente en fonction de la valeur croissante du numéro atomique Z de l'élément des terres rares ; cependant, une diminution de la valeur du module de masse est enregistrée à mesure que le numéro atomique Z de l'élément des terres rares augmente. En prenant en compte l'effet de correction du potentiel U sur les deux paramètres a_0 et B, on remarque que le mode de croissance et de décroissance de ces deux paramètres en fonction du numéro atomique Z est conservé. Par contre, on observe que pour chaque type de structure et chaque composé, le paramètre de maille augmente et le module de compression diminue sous l'effet de la correction U.
- En l'absence de résultats expérimentaux ou théoriques concernant nos trois composés Ag_2YB ($B = Nd, Sm, Gd$), notre résultat est comparé aux résultats expérimentaux [11] et théoriques [12]. Il est à noter que les résultats de ces deux chercheurs sont obtenus pour l'état de structure de type $AlCu_2Mn$ (FM). Nous pouvons voir que nos résultats sont en bon accord avec ces résultats disponibles.
- L'énergie de formation ΔH_{form} permet d'entrevoir la possibilité de synthétiser expérimentalement un composé. Cette énergie est calculée selon la formule suivante [48,49] :

$$\Delta H_{form} = E_{Ag_2YB} - 2E_{Ag} - E_Y - E_B \quad (4)$$

où E_{Ag_2YB} est l'énergie totale à l'équilibre de la cellule unitaire d' Ag_2YB et E_{Ag} , E_Y et E_B sont les énergies minimisées par atome de l'élément Ag, Y ($Y = Nd, Sm$ et Gd) et B dans leur structures de référence en vrac, respectivement. Nos calculs d'énergie de formation sont effectués pour les deux types de structures en état (FM). Les formations énergétiques obtenues sont négatives et cela permet de déduire la stabilité chimique de ces trois composés à l'état (FM) de structure de type $AlCu_2Mn$ et de structure de type $CuHg_2Ti$.

III.4 PROPRIETES ELASTIQUES ET MECHANIQUES :

- Pour confirmer la stabilité mécanique des composés Ag_2YB ($Y = Nd, Sm, Gd$), nous avons étudié les constantes élastiques, C_{ij} avec une structure de type Cu_2MnAl et une structure de type $CuHg_2Ti$ à l'état (FM). Pour obtenir les valeurs C_{ij} , les calculs d'énergies totales sont effectués sous déformation avec conservation du volume selon l'approximation de Mehl [13] comme décrit dans la réf. [14]. Afin d'illustrer le comportement mécanique d'un cristal cubique, les constantes élastiques bien connues sont suffisantes [15-18] pour assurer la rigidité de la matrice positive et vérifier les critères de stabilité, appelés critères de Born Huang, à savoir.

Chapitre III : Résultats et discussions

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11} + 2 C_{12} > 0)$$

- Pour estimer les valeurs de C_{ij} , les calculs sont effectués à l'aide des calculs des premiers principes DFT, basés sur le calcul du module de cisaillement C_{11} – C_{12} à partir de la conservation du volume en utilisant le tenseur orthorhombique et le tenseur monoclinique pour calculer C_{44} . A partir de la variation de l'énergie relative, tout en respectant les conditions ci-dessus, nous déterminons C_{11} , C_{12} et C_{44} pour nos composés.

Pour orthorhombique, C_{11} - C_{12} est calculé en utilisant le tenseur de déformation orthorhombique à partir de la conservation du volume :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \epsilon_{11} & -\epsilon_{11} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

- L'énergie totale est affectée par le changement d'application de contrainte :

$$E(\epsilon) = E(0) + \frac{1}{2} C_{11} \epsilon_{11}^2 - C_{12} \epsilon_{11} \epsilon_{22} + \frac{1}{2} C_{22} \epsilon_{22}^2 \quad (6)$$

- où l'énergie totale se réfère à $E(0)$, le volume d'équilibre se réfère à V_0 , et les constantes élastiques se réfèrent à C_{ij} . il est calculé en termes de constantes élastiques [19] :

$$E(\epsilon) = E(0) + \frac{1}{2} C_{11} \epsilon_{11}^2 - C_{12} \epsilon_{11} \epsilon_{22} + \frac{1}{2} C_{22} \epsilon_{22}^2 \quad (7)$$

- Pour identifier le C_{44} , nous avons appliqué un volume de conservation de la souche monoclinique exprimé par :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \epsilon_{11} & -\epsilon_{11} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

L'énergie totale passe à :

$$E(\epsilon) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} \epsilon_{11}^2 + \frac{1}{2} C_{22} \epsilon_{22}^2 \quad (9)$$

- Nous n'avons considéré que de petites distorsions de réseau (δ) afin de rester dans le domaine élastique du cristal. Comme indiqué dans le tableau III.4, les résultats, qui sont obtenus sur le calcul des constantes élastiques, montrent que les conditions de stabilité sont vérifiées pour les trois composés uniquement dans l'état de structure de type Cu_2MnAl - (FM).

Tableau III.4: Constantes élastiques calculées C_{ij} , module de masse B (GPa) pour les composés Ag_2YB ($Y= Nd, Sm, Gd$) avec la structure de type $CuHg_2Ti$ et la structure de type $AlCu_2Mn$ dans les états (FM) .

Chapitre III : Résultats et discussions

Alloy	Structure	Study	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	B
Ag₂NdB	AlCu ₂ Mn	<i>PBE-GGA</i>	136,03	92,70	58,35	107.14
	CuHg ₂ Ti		119.58	85.05	-36.84	96.56
Ag₂SmB	AlCu ₂ Mn		132,52	84,78	47,39	100,69
	CuHg ₂ Ti		118.05	80.76	-39.61	93.19
Ag₂GdB	AlCu ₂ Mn		129,84	81,79	39,63	97.81
	CuHg ₂ Ti		117.75	72.19	-25.14	87.37
Ag₂GdIn	AlCu ₂ Mn	GGA-WC	80.721 ^(b)	65.816 ^(b)	67.822 ^(b)	81.27 ^(b)
	AlCu ₂ Mn	LSDA	133.69 ^(b)	81.903 ^(b)	42.116 ^(b)	96.66 ^(b)

^(b)Ref 19

- Pour explorer la dureté des matériaux polycristallins pour les trois composés à l'état de structure de type Cu₂MnAl (FM), les principales grandeurs mécaniques telles que le facteur d'anisotropie Zener A, la pression de Cauchy (C'), le module de Young E, le module de cisaillement G, le rapport B/ G, et le coefficient de Poisson sont également calculés à zéro Pascal et zéro Kelvin. Les relations suivantes donnent ces paramètres ; La pression de Cauchy [20] définie comme.

$$C' = C_{12} - C_{44} \quad (10)$$

- Le module de cisaillement de Voigt G_v et le module de cisaillement de Reuss G_R sont obtenus par [21-24] :

$$G_v = \frac{5(C_{11} - C_{12}) + 3(C_{11} + C_{12})}{2} \quad (11)$$

- Le G des cristaux cubiques peut être obtenu à partir de l'équation de Navier [54-57] :

$$\text{Coefficient de Poisson } (\nu) [22] : \quad (12)$$

Le module de Young (E) [23-24]:

$$\text{Le facteur d'anisotropie de Zener (A) [25-26]:} \quad (13)$$

$$(14)$$

$$(15)$$



$$= \frac{2.44}{-} \quad (15)$$

- Tous nos résultats sont dans le tableau III.4. La valeur critique du rapport B/G (G indique le module de cisaillement et B le module de compression) est égal à 1,75 permettant de séparer le comportement ductile et cassant d'un matériau. En effet, pour toutes les valeurs de ce rapport inférieures à la valeur limite de 1,75, le matériau est cassant, et pour toutes les valeurs supérieures à celle-ci, il est considéré comme ductile. D'après les résultats obtenus, nous avons enregistré 2,73 (Ag₂NdB) et 2,80 (Ag₂SmB) et 3,01 (Ag₂GdB), ce qui nous permet de confirmer le comportement ductile des trois composés. Nous remarquons que la ductilité augmente avec l'augmentation du numéro atomique.

Tableau III.5: Calculé du module d'Young E(GPa), du module de cisaillement G (GPa), du coefficient de Poisson ν , du rapport B/G et du facteur d'anisotropie A pour les composés Ag₂YB (Y= Nd, Sm, Gd) avec la structure de type CuHg₂Ti et la structure de type AlCu₂Mn dans les états (FM) .

Alloy	Study	C ₁₂ -C ₄₄	A	G	E	B/G	ν
Ag ₂ NdB	PBE-GGA	34.35	2.69	39.23	60.89	2.73	0.40
Ag ₂ SmB		37.39	1.99	35.99	66.37	2.80	0,39
Ag ₂ GdB		42.16	1.65	32.42	85,85	3.01	0,39
Ag ₂ GdIn	GGA-WC	-	-	34.903 ^(b)	91.782 ^(b)	2.366 ^(b)	0.315 ^(b)
	LSDA	-	-	49.048 ^(b)	128.001 ^(b)	2.228 ^(b)	0.305 ^(b)

^(b)Ref 10

- Les valeurs du coefficient de Poisson obtenues sont supérieures à 0,25 ce qui confirme le comportement ductile des trois composés. La pression de Cauchy $C' = C_{12} - C_{44}$ obtenue pour chaque matériau 34,35 GPa (Ag₂NdB), 37,39 GPa (Ag₂SmB) et 42,16 GPa (Ag₂GdB) est positive et cela confirme une nouvelle fois le comportement ductile de ces matériaux. Un paramètre important qui permet de classer les matériaux selon leur comportement isotrope ou anisotrope est le facteur d'anisotropie Zener A. Pour tout matériau avec A = 1, ce matériau est qualifié d'isotrope, si la valeur obtenue est différente de 1, il est qualifié d'anisotrope. Selon nos résultats répertoriés dans le tableau III.5, nous avons obtenu 2,69 (Ag₂NdB), 1,99 (

Ag₂SmB) et 1,65 (Ag₂GdB). Ceci reflète le comportement anisotrope de ces trois matériaux. Les résultats obtenus pour le coefficient de Young, qui décrit la rigidité d'un matériau, sont de 39,23 GPa (Ag₂NdB), 35,99 GPa (Ag₂SmB) et 32,42 GPa (Ag₂GdB). Nous avons conclu que le composé Ag₂NdB est le plus rigide parmi les trois.

III.5 Propriétés magnétiques et électroniques :

- Dans le calcul suivant des propriétés magnétiques et électroniques, nous considérons uniquement l'état de structure de type AlCu₂Mn (FM) le plus stable pour les trois composés.

III.5.1 Propriétés magnétiques :

- Le tableau III.6 illustre l'ensemble des résultats obtenus pour les moments magnétiques totaux et partiels de Ag₂YB (Y = Nd, Sm, Gd) avec une structure de type AlCu₂Mn. Deux approximations sont utilisées : GGA et GGA + U. Comme indiqué dans le tableau III.6, pour le composé Ag₂NdB, une valeur réelle, 3,311 B est enregistrée pour le moment magnétique total avec l'approximation GGA et une valeur réelle égale 3,057 μ B avec le GGA + U approximation.

Tableau III.6: les Moments magnétiques totaux et locaux (en unités μ B de magnéton de Bohr) pour les composés Ag₂YB (Y= Nd, Sm, Gd) avec la structure de type CuHg₂Ti et la structure de type AlCu₂Mn dans les états (FM) avec les approximations GGA et GGA+U.

Alloy	study	tot	Ag	Y	B	int*
Ag ₂ NdB	PBE-GGA	3.311	-0.001	3.192	-0.038	0.159
	GGA+U	3.057	-0.005	2.993	-0.032	0.106
Ag ₂ SmB	PBE-GGA	6.164	0.018	5.814	0.009	0.304
	GGA+U	5.656	0.001	5.486	-0.026	0.177
Ag ₂ GdB	PBE-GGA	7.029	0.006	6.954	-0.051	0.113
	GGA+U	7.122	-0.003	7.077	-0.066	0.118
<i>Other results</i>						
	Study	tot	Ag	Gd	In	int*
Ag ₂ GdIn	GGA-WC	7.09040 ^(b)	-0.00310 ^(b)	6.97955 ^(b)	-0.01562 ^(b)	0.13266 ^(b)
	GGA+U	6.84730 ^(b)	-0.00027 ^(b)	6.75455 ^(b)	-0.00557 ^(b)	0.09886 ^(b)
	LSDA	7.06073 ^(b)	0.00304 ^(b)	6.95877 ^(b)	-0.01234 ^(b)	0.10822 ^(b)
	LSDA+U	6.83730 ^(b)	0.00139 ^(b)	6.73672 ^(b)	-0.00442 ^(b)	0.09963 ^(b)

^(b)Ref 10

Chapitre III : Résultats et discussions

- De la même manière, pour Ag₂SmB, nous avons enregistré $\mu_{\text{Tot}} = 6.164\mu_{\text{B}}$ avec approximation GGA et $\mu_{\text{Tot}} = 5.656 \mu_{\text{B}}$ avec GGA + U. Enfin, pour Ag₂GdB, nous avons trouvé $\mu_{\text{Tot}} = 7.029 \mu_{\text{B}}$ avec approximation GGA et $\mu_{\text{Tot}} = 7.122\mu_{\text{B}}$ avec GGA + U. Le tableau III.6 affiche une distribution des moments magnétiques partiels autour de chaque atome et dans la région interstitielle pour chaque composé avec des approximations GGA et GGA + U. Le résumé des résultats détaillés obtenus est le suivant :

1 - Pour le composé Ag₂NdB, nous avons enregistré $\mu_{\text{Ag}} = -0,001\mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{Nd}} = 3,192 \mu_{\text{B}}$; $\mu_{\text{B}} = -0,038 \text{ B}$, $\mu_{\text{int}} = 0,159 \mu_{\text{B}}$ avec approximation GGA et $\mu_{\text{Ag}} = -0,005 \mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{Nd}} = 2,993 \mu_{\text{B}}$; $\mu_{\text{B}} = -0,032\mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{int}} = 0,106 \mu_{\text{B}}$ avec approximation GGA + U.

2 - Pour le composé Ag₂SmB, nous avons noté $\mu_{\text{Ag}} = 0,018 \text{ B}$, $\mu_{\text{Sm}} = 5,814 \mu_{\text{B}}$; $\mu_{\text{B}} = 0,009\mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{int}} = 0,304 \mu_{\text{B}}$ avec approximation GGA et $\mu_{\text{Ag}} = 0,001 \text{ B}$, $\mu_{\text{Sm}} = 5,486 \mu_{\text{B}}$; $\mu_{\text{B}} = -0,026 \mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{int}} = 0,177 \mu_{\text{B}}$ avec approximation GGA + U.

3 - Pour le composé Ag₂GdB, nous avons noté $\mu_{\text{Ag}} = 0,006\mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{Gd}} = 6,954 \mu_{\text{B}}$; $\mu_{\text{B}} = -0,051 \text{ B}$, $\mu_{\text{int}} = 0,113 \mu_{\text{B}}$ avec approximation GGA et $\mu_{\text{Ag}} = -0,003 \text{ B}$, $\mu_{\text{Gd}} = 7,077 \mu_{\text{B}}$; $\mu_{\text{B}} = -0,066 \mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{int}} = 0,118 \mu_{\text{B}}$ avec approximation GGA + U.

- En conclusion, pour le calcul des propriétés magnétiques, on peut noter les points importants suivants :

1 • La transition du composé Ag₂NdB d'un comportement métallique (FM) avec une approximation GGA à un comportement presque semi-métallique (FM) avec une approximation GGA + U.

2 • Avec les deux approximations GGA et GGA + U, le composé Ag₂SmB conserve son comportement métallique (FM).

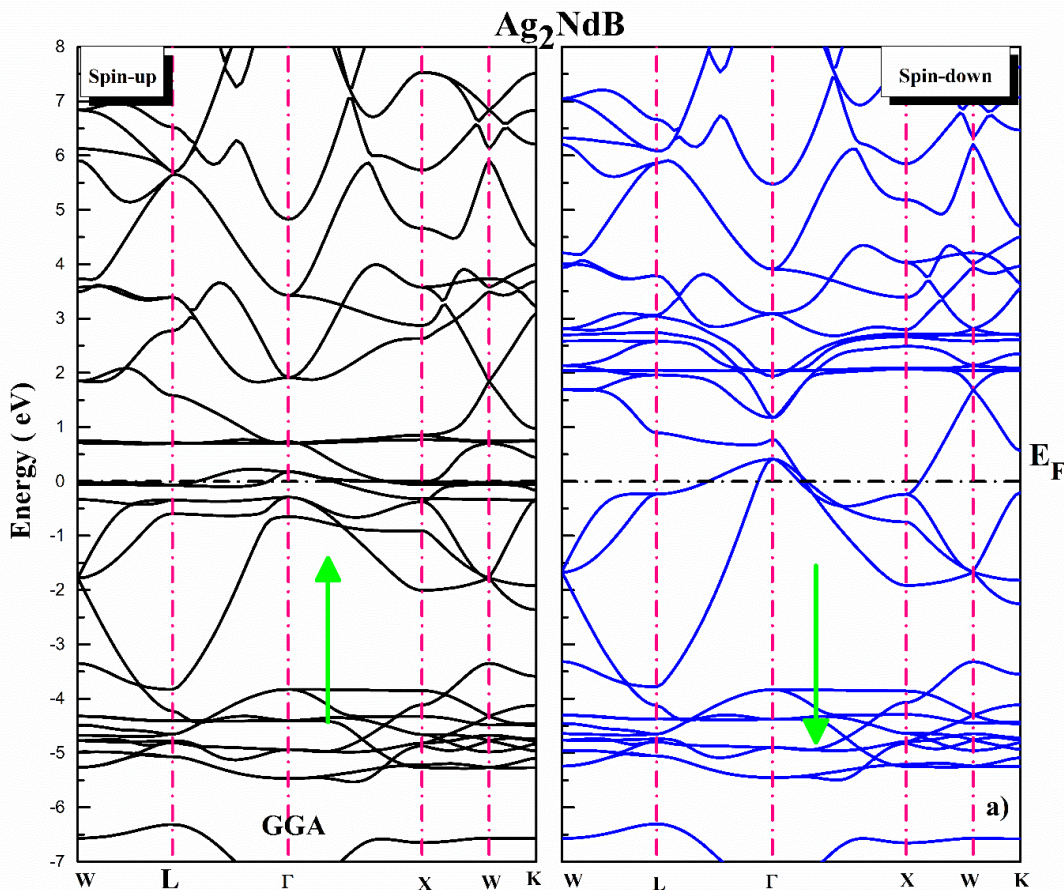
3 • Le full-Heusler Ag₂GdB qui se caractérise par un comportement proche de la moitié métallique (FM) avec l'approximation GGA, caractérisé par un comportement métallique (FM) avec l'approximation GGA + U .

- Pour les trois composés et avec deux approximations, il existe une forte concentration de moment magnétique autour du terre rare ; par contre, autour de l'atome d'argent, de l'atome de Bohr et de la région interstitielle, le moment magnétique est trop faible. La valeur du moment magnétique devient plus importante avec la valeur croissante du numéro atomique Z de

l'élément des terres rares. La valeur choisie pour le potentiel Hubbard n'affecte pas la valeur du moment magnétique de manière considérable, il y a une légère variation des moments magnétiques totaux et partiels pour chaque composé, et cependant, leur comportement ferromagnétique reste invariable. Cependant, le choix de la valeur appropriée du potentiel U joue un rôle important dans la détermination de son comportement.

III.5.2 Propriétés électroniques :

- **Structure des bandes** : Nous avons calculé les bandes d'énergie pour les composés Ag_2YB ($\text{Y} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) ainsi que les lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin en utilisant les approximations GGA et GGA + U . Les tracés des structures de bandes calculées sont illustrés sur les Fig. III.3 et III.4. Les structures de bandes correspondant au composé Ag_2NdB avec deux approximations GGA et GGA + U sont représentées respectivement sur les figures III.3a et III.4a. Pour le composé Ag_2SmB , ces courbes sont illustrées sur la figure III.3b et la figure III.3b avec deux approximations GGA et GGA + U , respectivement. Les courbes représentent les structures de bande avec deux approximations GGA et GGA + U pour Ag_2GdB qui sont montrées sur la Fig. III.3c et la Fig. III.4c.



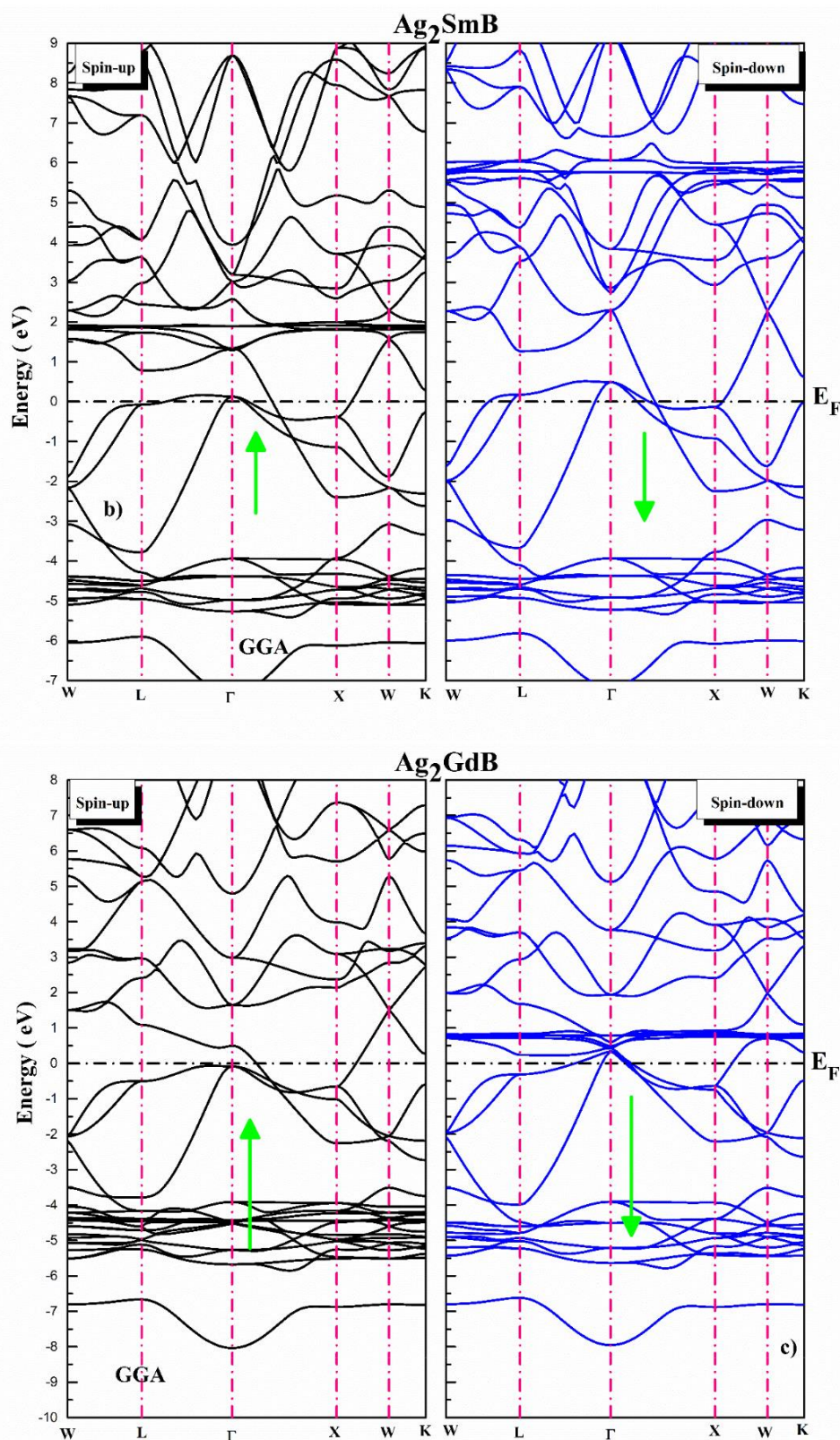
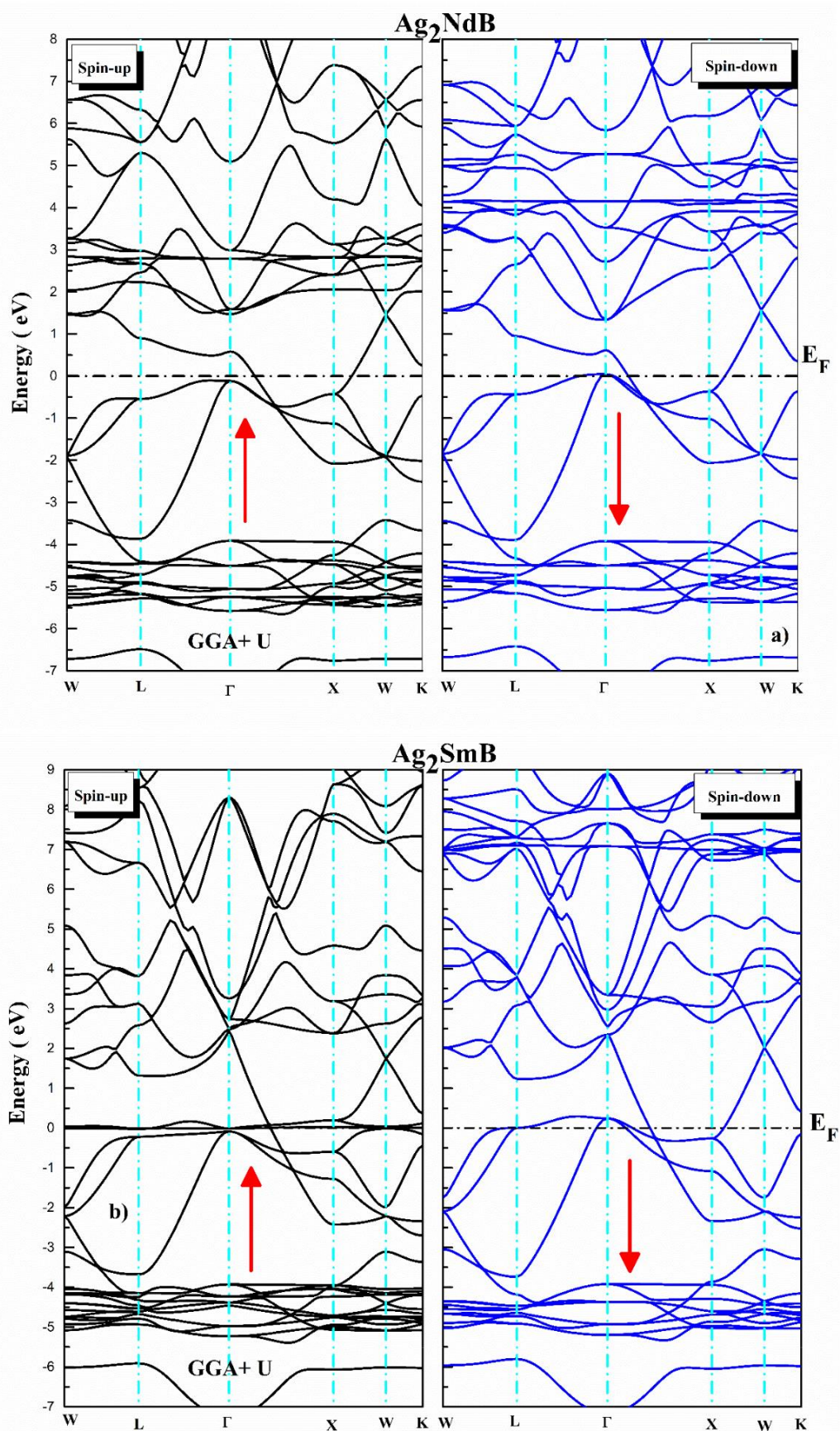


Figure III.3 : Structure de bande de a) Ag_2NdB , b) Ag_2SmB , c) Ag_2GdB dans la structure de type AlCu_2Mn , états (FM) avec approximation GGA



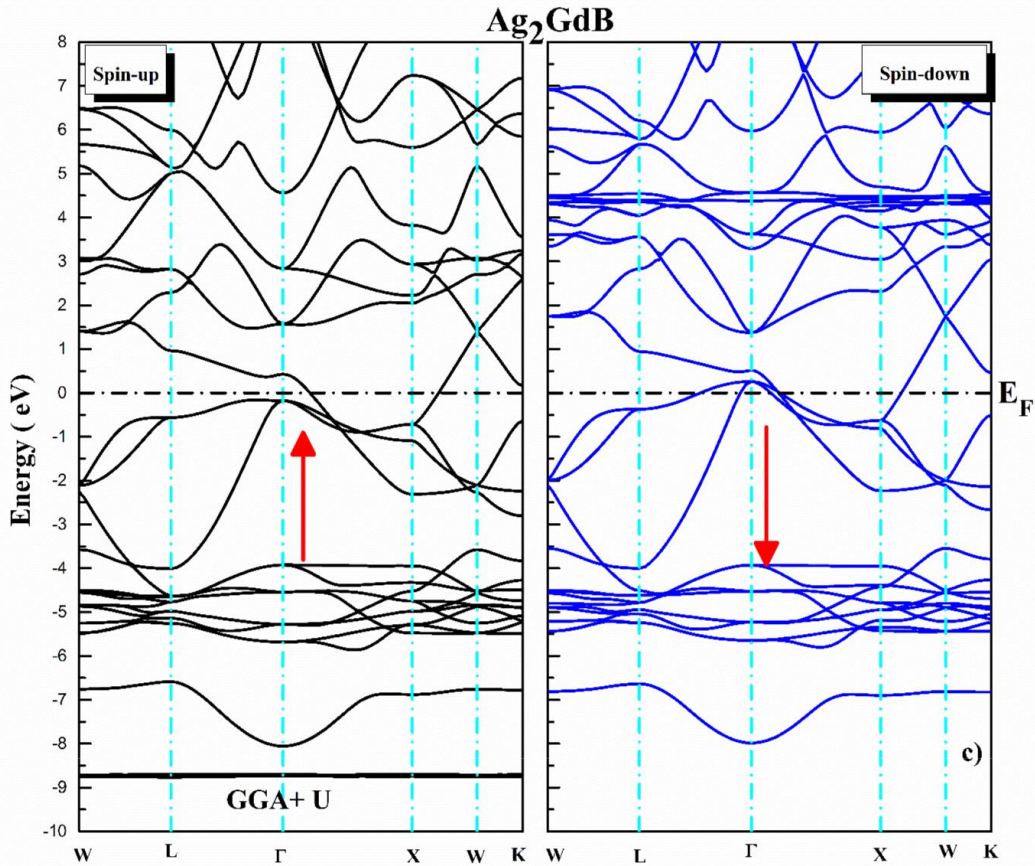


Figure III.4 : Structure de bande de a) Ag₂NdB, b) Ag₂SmB, c) Ag₂GdB dans la structure de type AlCu₂Mn, états (FM) avec approximation GGA + U .

- Comme on le voit pour différentes courbes et avec deux approximations GGA et GGA + U, il existe une intersection entre les bandes d'énergie et le niveau de Fermi pour l'état de spin majoritaire et l'état de spin minoritaire. L'absence de gap énergétique dans la structure de bande de ces trois matériaux permet de déterminer le comportement métallique (FM) de chacun d'eux. En utilisant différents résultats obtenus à partir du calcul de la structure de bande de trois Ag₂NdB, Ag₂SmB et Ag₂GdB full-Heusler dans une structure de type AlCu₂Mn, avec deux approximations GGA et GGA + U, nous pouvons prédire un comportement métallique (FM) pour eux.

- **Densité d'états :** Pour expliquer la nature de la structure de bande électronique pour chaque composé, nous avons calculé les densités d'états totale et partielle avec deux approximations GGA et GGA + U à l'état d'équilibre. Pour le composé Ag₂NdB, la représentation des densités totales et partielles est montrée sur la Fig. III.5 a et la Fig. III.6 a avec GGA et GGA + U. La figure III.5 b et la Fig. III.6 b décrivent les densités totales et partielles du composé

Chapitre III : Résultats et discussions

Ag₂SmB avec GGA et GGA + U Les densités totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé Ag₂GdB sont représentées sur la figure 4c et la figure 5c avec GGA et GGA + U. Chaque courbe de densité d'états est constituée d'une partie supérieure désignant le tracé de majorités de spin et une partie inférieure représentant le tracé des minorités de spin. Dans ce qui suit, une description détaillée des figures représente les densités d'état correspondant à chaque composé et à chaque approximation.

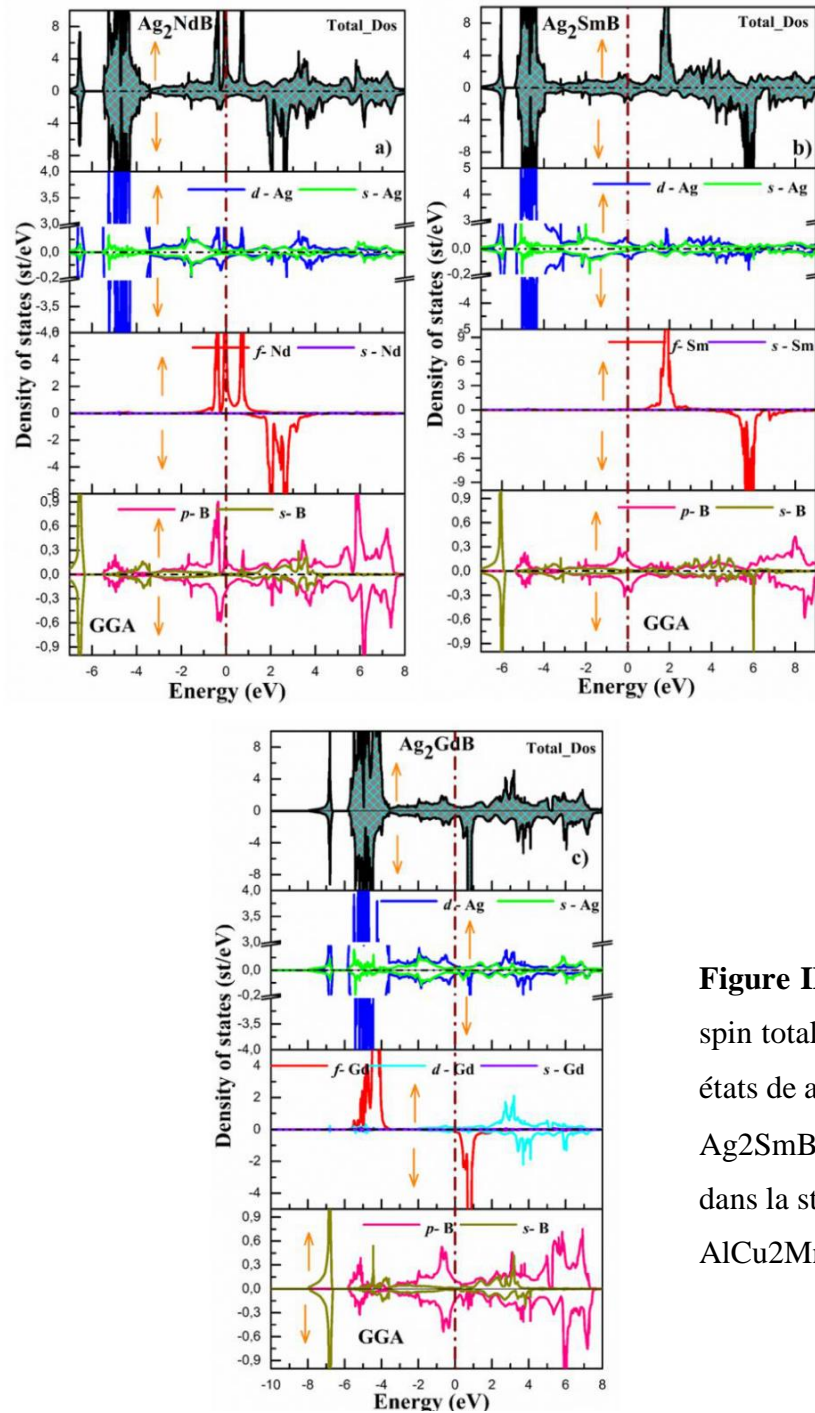


Figure III.5 : Densité de spin totale et partielle des états de a) Ag₂NdB, b) Ag₂SmB, c) Ag₂GdB dans la structure de type AlCu₂Mn, états (FM) avec

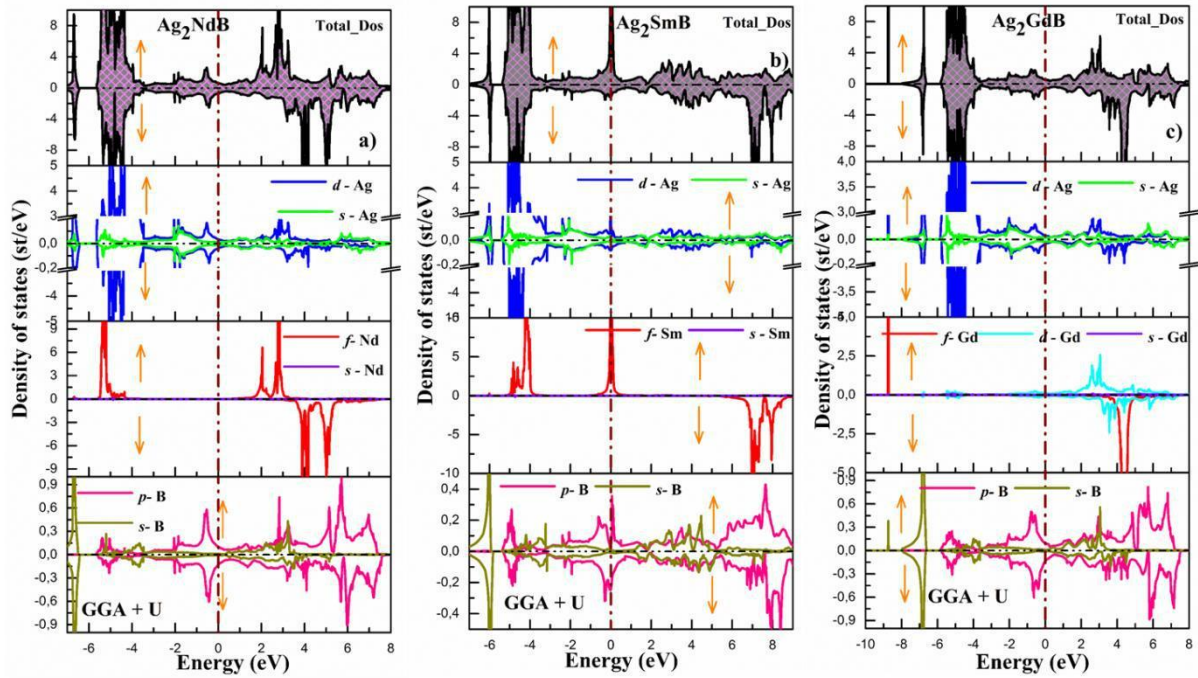


Figure III.6: Densité de spin totale et partielle des états la structure de type Ag_2NdB , Ag_2SmB , Ag_2GdB in AlCu_2Mn , états (FM) avec approximation GGA .

- Le composé Ag_2NdB , sur la partie supérieure de la figure III.5 a, représente le TDOS du spin majoritaire avec GGA. Plusieurs pics aigus sont observés dans la bande de conduction et dans l'intervalle $[- 5,49, - 3,73]$ eV qui sont dus à l'hybridation entre les états s-Ag, d-Ag, f-Nd, s-B et p-B. Sur l'intervalle $[- 5,49, - 0,64]$, eV étend une région de faible intensité due aux états électroniques s-Ag, d-Ag, s-B et p-B. Au point $- 0,38$ eV, un pic pointu apparaît, qui est dû à l'hybridation entre les états f-Nd, d-Ag et p-B.

- Le niveau de Fermi pour les états de spin majoritaires est occupé par un pic très pointu dû à l'hybridation avec une forte contribution des états f-Nd et une faible contribution des états pB, un pic similaire à celui-ci est observé dans la bande de conduction, au point $0,73$ eV. Après ce pic pointu et sur une large zone comprise dans l'intervalle d'énergie $[0,73, 6]$, l'eV est principalement dû à l'hybridation entre les états s-Ag, d-Ag, s-B et p-B. Avec GGA + U, comme le montre la figure III.6.a, nous observons un changement dans la disposition des pics de la densité partielle des états f-Nd. En effet, le pic aigu qui occupait le niveau de Fermi est déplacé vers le point d'énergie $- 5,28$ eV. Le petit pic qui se trouve dans la bande de valence est déplacé dans la bande de conduction au point $2,01$ eV. Le pic pointu, qui se situe près du niveau de Fermi côté conduction, se situe désormais à $2,85$ eV.

Chapitre III : Résultats et discussions

Ce déplacement des pics f-Nd vers les hautes énergies de la bande de conduction et les basses énergies de la bande de valence affecte la distribution des états électroniques de densité totale pour les états de spin majoritaires. Pour la description de la densité d'états avec GGA pour spin minoritaire, dans la partie basse énergie de valence, on note une grande ressemblance de la densité totale avec celle de la bande de conduction. En voyant les détails des densités partielles, on remarque l'absence de pic f-Nd ; d'autre part, les états s-Ag d-Ag, s-B et p-B restent inchangés. En TDOS de la conduction p, deux pics pointus apparaissent ; le premier au point 1,96 eV et le second au point 2,66 eV, et comme on peut le voir, ces pics sont dus à l'hybridation entre les états f-Nd avec une forte contribution et une faible contribution de s-Ag d Ag, sB , et les états pB.

- Avec l'approximation GGA + U, le seul changement constaté dans la densité totale est le déplacement des deux pics de la bande de conduction vers les hautes énergies. Ce déplacement est directement lié à celui enregistré sur les deux pics f-Nd et cela s'est produit suite à la correction de Hubbard ajoutée aux états f-Nd fortement corrélés. A partir des résultats collectés sur la densité totale et partielle d'états à l'aide de deux GGA et GGA + U, on peut conclure que :

-1) Le choix de la correction $U = 7$ eV attribuée aux états f-Nd pour le plein Heusler Ag₂NdB est bon puisqu'il permet d'écarter les niveaux f-Nd fortement corrélés du niveau de Fermi.

- Pour Ag₂SmB, avec GGA, comme le montre la figure III.5.b, la description des états de spin minoritaire et majoritaire pour la bande de valence est identique. Pics aigus répartis sur l'intervalle d'énergie $[- 5,44, - 4,20]$ eV ; ils sont dus à l'hybridation entre les états s-Ag, d-Ag, s-B et p-B. Les états s-Ag, d-Ag, s-B et p-B occupent alors l'intervalle $[- 4,20, 0]$ eV. Dans la région de conduction pour TDOS, un grand pic pointu est situé dans l'intervalle $[1,51, 2,22]$ eV dans la région de spin majoritaire. Un ensemble de pics occupent l'intervalle $[5.30, 6.12]$ eV dans la région de spin minoritaire. L'hybridation entre les états f-Sm et les états s-B et p-B est à l'origine des pics qui apparaissent dans les deux régions. Pour l'approximation GGA + U : comme le montre la figure 5a, le changement de b a lieu dans la région de spin minoritaire et majoritaire de la densité d'état partielle correspondant à l'élément de terre rare Sm. Pour la région de spin majoritaire, un grand pic est détecté sur l'intervalle $[- 4,99, - 3,91]$ eV de la bande de valence et un autre pic aigu occupe le niveau de Fermi. En revanche, dans la région de spin minoritaire, des pics aigus sont positionnés dans l'intervalle $[6.64, 8.48]$ eV. Les pics dus à l'hybridation entre les états f-Sm, s-B, p-B, s-Ag et d-Ag se trouvent aux

Chapitre III : Résultats et discussions

mêmes positions dans l'état de densité totale. A partir des résultats obtenus sur TDOS et PDOS et en utilisant deux GGA et GGA + U, on peut conclure que :

a) Le choix de la correction $U = 7$ eV attribuée aux états f-Sm pour le plein Heusler Ag₂SmB n'est pas le plus adapté pour supprimer les effets de corrélation forts des niveaux f-Sm du niveau de Fermi .

b) Le full-Heusler Ag₂SmB conserve son comportement métallique (FM) avec une approximation GGA + U.

- Pour le composé Ag₂GdB, avec GGA, comme le montre la figure III.5.c dans la région de valence de spin majoritaire, un ensemble de pics est situé dans l'intervalle [-5,84, - 3,71] eV et provient de l'hybridation entre le d-Ag, f -Gd et pB états. Sur le même intervalle situé dans la région de valence du spin minoritaire, ces pics proviennent de l'hybridation entre les états d-Ag et p-B. Pour la bande de conduction située dans la partie du spin majoritaire, elle est occupée par les états p-B et d-Gd tandis que celle située dans la partie du spin minoritaire, fait apparaître près du niveau de Fermi un pic pointu au point 0,71 eV. Ce pic provient de l'hybridation qui a lieu entre les états f-Gd et p-B. Avec GGA + U, sur la figure III.5.c, le pic f-Gd situé dans la bande de valence des spins majoritaires est loin du niveau de Fermi et occupe le point - 8,73 eV ; l'autre pic f-Gd situé dans la bande de conduction de spin minoritaire est situé au point 4,35 eV. Sur les mêmes positions, on retrouve des pics nets dans le TDOS. De ces résultats et découvertes, nous pouvons conclure que : Le choix de la correction $U = 7$ eV attribuée aux états f-Gd pour le plein Heusler Ag₂GdB est adapté pour supprimer les effets de corrélation forts des niveaux f-Gd du niveau de Fermi .

III.6 Propriétés Thermodynamiques :

- L'étude des propriétés thermodynamiques permet de comprendre le comportement d'un matériau sous l'effet de la température et de la pression. La détermination de la capacité calorifique C_v et du coefficient de dilatation thermique (α) sous température fournit des informations importantes sur la stabilité chimique, nécessaires à l'identification de ce matériau afin de bien l'utiliser dans le secteur industriel.

- Dans cette partie de notre travail, nous avons essayé de prédire le comportement de trois alliages full-Heusler Ag₂YB (Y = Nd, Sm, Gd) lorsqu'ils sont soumis à l'effet de haute température et à $P = 0$ GPa en appliquant le Debye quasi harmonique l'approximation a mis en

Chapitre III : Résultats et discussions

œuvre le programme GIBBS [27] qui est bien décrit dans les références [28-31]. La fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V; P, T)$ est calculée en utilisant :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + [\dots] \quad (16)$$

- L'énergie totale se réfère à $E(V)$, la pression hydrostatique se réfère à PV , la température de Debye se réfère à $\theta_D(V)$ et l'énergie libre de Helmholtz de vibration se réfère à A_{vib} . En utilisant le modèle de densité d'états de phonons de Debye, A_{vib} est donné par [28-31] :

$$A_{vib} = [\dots] \quad (17)$$

où le nombre d'atomes par formule se réfère à n , la constante de Boltzmann se réfère à K_B , et l'intégrale de Debye se réfère à $D(\theta/T)$ qui est formulée [28-31] par :

$$D(\theta/T) = \frac{h}{k_B T} [6 \pi^2]^{1/3} \dots \quad (18)$$

Où M est la masse moléculaire par cellule unitaire, BS est le module de masse adiabatique qui est exprimé par la compressibilité statique [27-28] :

$$BS = [\dots] \quad (19)$$

et $f(\sigma)$ est donnée [28-31] :

$$f(\sigma) = [\dots] \quad (20)$$

où σ est un coefficient de Poisson, pris égal à 0,25. Ainsi, la fonction de Gibbs hors d'équilibre $G^*(V; P, T)$ en fonction de V , P et T peut être minimisée par rapport au volume (V) :

$$\left[\frac{\partial G^*}{\partial V} \right] = 0 \quad (21)$$

On peut obtenir l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$. La capacité calorifique à volume constant (C_V) et le coefficient de dilatation thermique (α) sont donnés par [28-31] :

$$C_V = [\dots] \quad (22)$$

$$\alpha = [\dots] \quad (23)$$

- La figure III.7.a présente la variation des capacités calorifiques à volume constant en fonction de la température. La plage de température est de 0 1000 K, à une pression de 0 GPa pour les trois pleins Heusler Ag_2YB ($Y = Nd, Sm, Gd$). Nous avons constaté que lorsque la température T est inférieure à 400 K, la capacité calorifique de chaque matériau augmente

Chapitre III : Résultats et discussions

linéairement et rapidement en fonction de la température. Ceci est dû à des approximations anharmoniques. Cependant, à des températures plus élevées, l'effet anharmonique sur la capacité calorifique est négligé et sa valeur tend vers la limite de Dulong-Petit [71], qui est une caractéristique commune à tous les matériaux solides. La variation des coefficients de dilatation thermique α dans la plage de température 0–1000 K à 0 GPa est illustrée à la Fig. 6b. Nous avons noté qu'à basse température, le coefficient de dilatation thermique (T) varie avec T^3 et à haute température $\alpha(T)$, la variation devient constante pour les composés Ag_2NdB , Ag_2SmB et Ag_2GdB .

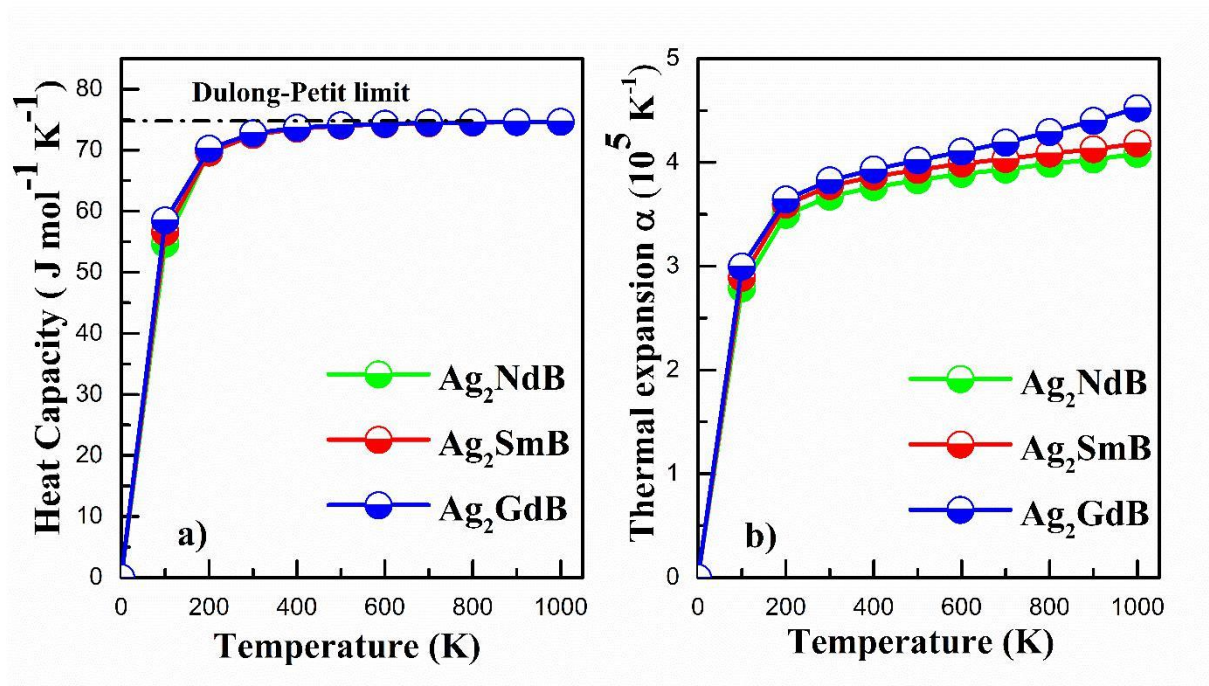


Figure III.7 : Variation de a) Capacité thermique et b) Dilatation thermique en fonction de la température pour Ag_2YB ($\text{Y} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) dans une structure de type AlCu_2Mn , états (FM).

BIBLIOGRAPHIE :

- [] : R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [] : P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane wave + local Orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria), (2001).
- [] : P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [] : P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001). [] : G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992).
- [6] : A. Zupan, P. Blaha, K. Schwarz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266 (1998).
- 7** : O. Amrich, Mohammed El Amine, Baltach H. Monir, S. Bin Omran, Xiaotian Wang, Y. AlDouri, A. Bouhemadou, R. Khenata, Half-metallic ferrimagnetic characteristics of Co₂YZ (Z = P, As, Sb, and Bi) new full Heusler alloys: A DFT study. J. Supercond. Nov. Magn. 31(1), 241-250 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4206-2>
- 8** : P.K. Kamlesh, R. Gautam, S. Kumari, A.S. Verma, Investigation of inherent properties of XScZ (X = Li, Na, K; Z = C, Si, Ge) half-Heusler compounds: Appropriate for photovoltaic and thermoelectric applications. Phys. B: Condens. Matter 412536(2020). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412536>
- 9** M.K. Hussain, O.T. Hassan, A.M. Alqubili, Investigations of the electronic and magnetic structures of Zr₂NiZ (Z = Ga, In, B) Heusler compounds: First principles study. J. Electron. Mater. 47, 6221–6228 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6512-2>
- 10** : M.J. Besnus, J.P. Kappler, M.F. Ravet, A. Meyer, R. Lahiouel, J. Pierre, J. Sereni, Structural and magnetic properties of the ternary rare earth (RE) compound series REInAu₂ (RE = La to Lu, Y). J. Less Common Metals 120, 101–112 (1986). [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90632-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90632-6)

Chapitre III : Résultats et discussions

- 11** : R.M. Galera, J. Pierre, E. Siaud, A.P. Murani, Magnetic and electrical properties of heusler alloys with rare earths: RInAg₂. *J. Less Common Metals* 97, 151–161 (1984). [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90019-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90019-5)
- 12** : S. Berri, D. Maouche, F. Zerarga, Y. Medkour, Ab initio study of the structural, electronic, elastic and magnetic properties of Cu₂GdIn, Ag₂GdIn and Au₂GdIn. *Phys. B Condens. Matter.* 407,3328–3334 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.012>
- [13]** :E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic constants and their measurements. McGraw-Hill, New York 42, 747–748 (1975). <https://doi.org/10.1115/1.3423687>
- [14]**: M.J. Mehl, Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds. *Phys. Rev. B Condes. Matter.* 47, 2493–2500 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.2493>
- [15]** Wallace D.C, Thermodynamics of crystals, *Acta Crystallographica Section, A* 1973, 582–583 <https://doi.org/10.1107/S0365110X5500279X>
- [16]**: Born .M on the stability of crystal lattices IV, *Proc Cambridge Philosophical Society.* 36 (1940) 466 – 478. <https://doi.org/10.1017/S0305004100017515>
- [17]** : M. Born, K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices. *Acta Crystallogr. A* 9, 837–838 (1956). <https://doi.org/10.1107/S0365110X56002370>
- [18]** : A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Maamache, Structural phase stability and elastic properties of lanthanum monochalcogenides at high pressure. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 777(1–3), 5–10 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2006.08.031>
- [19]** : Born M, Huang K, Dynamical theory of crystal lattices, Clarendon press 9 (1954), <https://doi.org/10.4236/oalib.1100648>
- [20]** D.G. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Mater. Sci. Technol.* 18, 345–349 (1992). <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>
- [21]** : R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. Sect. A* 65, 349–354 (1952). <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
- [22]** H. Hayat Ullah, F.S. Kayani, R. Khenata, Insight into the mechanical, thermal, electronic and magnetic properties of cubic lanthanide built perovskites oxides PrXO₃ (X=Al, Ga). *J. Mater. Res. Express* 6, 126105 (2019)
- [23]** : S. Singh, R. Kumar, Ab-initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of LuAuPb and YAuPb half-heusler compounds. *J. Alloy. Compd.* 722, 544–548 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.131>
- [24]** : J.F. Nye, Propriétés physiques des matériaux. *J. Alloys Compd.* 44, 41108808 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08>

077

[25] : S. Yalameha, A. Vaez, Structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of $\text{Al}_{1-x}\text{Z}_x\text{Ni}$ ($\text{Z}=\text{Cr}, \text{V}$ and $x= 0, 0.125, 0.25$) alloys: First-principle calculations. *J. Comput. Condens. Matter* 21, e00415 (2019). [https:// doi. org/ 10.1 016/j.c ocom. 2019.e00415](https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00415)

[26] : D. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Mater. Sci. Technol.* 8, 345–349 (1992). [https:// doi. org/ 10. 1179/ mst. 1992.8. 4. 345](https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345)

[27] : M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, GIBBS : isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasiharmonic Debye model. *Comput. Phys. Commun.* 158, 57–72 (2004). [https:// doi. org/ 10. 1016/j. comphy. 2003. 12. 001](https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001)

[28] : I. Jum'ah, S. Sâadessaoud, H. Baaziz, Z. Charifi, A. Telfah, Electronic and magnetic structure and elastic and thermal properties of Mn₂-based full Heusler alloys. *J. Supercond. Nov. Magn.* 32, 3915–3926 (2019). [https:// doi. org/ 10. 1007/ s10948- 019- 5095-3](https://doi.org/10.1007/s10948-019-5095-3)

[29] : V. Srivastava, N. Kaur, R. Khenata, S.A. Dar, Investigation of the electronic, magnetic, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of Mn₂CoCr Heusler compound: A DFT-based simulation. *J. Magn. Magn. Mater.* 513, 167107 (2020). [https:// doi. org/ 10. 1016/j. jmmm. 2020. 167107](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167107)

[30] : S.F. Pugh, XCII, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos. Mag. J. Sci.* 45, 823–843 (1954). [https:// doi. org/ 10. 1080/ 14786 44080 85204 96](https://doi.org/10.1080/14786440808520496)

[31] : M. Ameri et al., Ab initio calculations of structural, elastic and thermodynamic properties of HoX ($\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{S}$ and Se). *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26, 205–207 (2014). [https:// doi. org/ 10. 1016/j. mssp. 2014. 03. 042](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.03.042)

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

- **L'objectif de cette thèse est de présenter une étude théorique des propriétés** structurales, thermodynamiques, élastiques, électroniques et magnétiques des composés Full-Heusler à base de terres rares $Ag_2 YB$ ($Y = Nd, Sm, Gd$) en se basant **sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des ondes planes** augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec les deux approches GGA-PBE et GGA-PBE+ U **pour le terme d'échange** et de corrélation.
- **Tout d'abord, notre étude a porté en premier lieu sur la stabilité magnétique des** composés Full-Heuslers, où nous avons pris en considération les deux états : ferromagnétiques (FM), non magnétique (NM). **Moyennant le calcul de l'énergie totale, on a trouvé que l'état la plus stable est l'état ferromagnétique (FM). Le calcul** est effectué pour chaque composé avec les deux types de structures; $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2 Ti$. **Avec l'approximation GGA + U, les paramètres des mailles à l'équilibre** (A_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée (B_p) ont été déterminé. Les paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les travaux expérimentaux. Nous avons également constaté que pour chaque type de structure et chaque composé, le paramètre de réseau augmente et le module de compressibilité diminue sous l'effet du paramètre U . En l'absence de résultats expérimentaux ou théoriques concernant nos trois composés, nos résultats **sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux et** théoriques qui sont plutôt en bon accord avec ces derniers.
- **L'étude des propriétés élastiques nous a permis de conclure que nos composés sont** caractérisés par une anisotropie. En plus, les valeurs des constantes élastiques monocristallines, calculées à 0 GPa obéissent aux conditions de stabilité mécanique de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure seulement dans la structure $Cu_2 MnAl$. Plusieurs paramètres élastiques ont été ainsi calculés, comme le **module d'élasticité isotrope, le module de compressibilité B , le module de cisaillement** G **et le coefficient de poisson (ν). En calculant les rapports B/G et en se basant sur la**

Conclusion générale

suggestion de Pugh, on a montré que les trois composés sont classés comme des matériaux ductiles

- Nous avons également effectué des calculs sur la structure électronique en **déterminant la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques**

totales (TDOS) et partielles (PDOS) qui ont montré l'effet de la correction U sur le comportement de chaque composé ainsi que la nature métallique des trois composés Full-Heusler Ag_2NdB , Ag_2SmB , et Ag_2GdB dans la structure de type AlCu_2Mn . Ces derniers peuvent être utilisés dans le secteur industriel en raison de leurs propriétés magnétiques remarquables

Résumé :

- Une série de full-Heusler à base de terres rares Ag_2YB ($Y = Nd, Sm, Gd$) sont étudiés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Nous avons étudié les propriétés structurales et élastiques avec une approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant la paramétrisation Perdew–Burke–Ernzerhof pour l'échange d'électrons et la corrélation. Nous avons trouvé que nos trois composés sont stables dans des états de structure de type $AlCu_2Mn$ (FM) qui sont ductiles et anisotropes à l'équilibre. Les paramètres du réseau, les constantes élastiques et leurs paramètres associés sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Les propriétés électroniques et magnétiques sont étudiées avec des approximations GGA et GGA + U. Sur la base du modèle de Debye quasi-harmonique, nous avons étudié la variation de la capacité calorifique et du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température.

Abstract :

- A series of full-Heusler based on rare earth Ag_2YB ($Y = Nd, Sm, Gd$) are studied by linearized augmented plane waves with total potential (FP-LAPW) method. We have investigated the structural and elastic properties with generalized gradient approximation (GGA) using Perdew–Burke–Ernzerhof parameterization for electron exchange and correlation. We have found that our three compounds are stable in $AlCu_2Mn$ - type structure (FM) states that are ductile and anisotropic at equilibrium state. The lattice parameters, elastic constants, and their associated parameters are compared with other available experimental and theoretical results. The electronic and magnetic properties are studied with GGA and GGA + U approximations. Based on the quasi-harmonic Debye model, we have studied the variation of heat capacity and coefficient of thermal expansion as a function of temperature.

صخلم

- سلسلة من الهسل الكاملة تعتمد على تربة نادرة تمت دراستها بواسطة طريقة الموجات المستوية الكلية المعززة الخطية GGA و $GGA+U$. لقد وجدنا أن مركباتنا الثلاثة مستقرة في الحالات الهيكلية للنوع $AlCu_2Mn$ (FM) وهي مطيلة ومتباينة الخواص عند التوازن . تمت مقارنة المعلمات الشبكية والثوابت المرنة والمعلمات المرتبطة بها مع النتائج التجريبية والنظرية الأخرى المتاحة. تمت دراسة الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية بتقريب GGA و $GGA+U$. على أساس النموذج شبه التوافقي ، درسنا تباين السعة الحرارية ومعامل التمدد الحراري كدالة لدرجة الحرارة .