REPUBLIQUEALGERIENNEDEMOCRATIQUEETPOPULAIRE
MINISTEREDEL'ENSEIGNEMENTSUPERIEURETDELARECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITEYAHIAFARESDE MEDEA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés et l'environnement

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Propriétés multifonctionnelles des alliages de Heusler MnZrTi : Potentiel pour les applications magnétiques, électroniques.

Présenté par :

- SAADI Sihem
- ZERKAOUI Hania

Soutenu le : 19/06/2025

Devant le jury :

Dr. DIDI Faouzi	MCA	Président	Univ. Médéa
Dr. SAIDOUNE Fatma Zohra	MCA	Examinatrice	Univ. Médéa
Dr. IBRIR ABDELLAH	MCB	Examinateur	Univ. Blida
Dr. AMARI Malika	MCA	Encadreur	Univ. Médéa
CHELLALI Abdelhamid		Co-Encadreur	Univ. Médéa



Remerciements



Tout d'abord, nous tenons à remercier ALLAH Tout-Puissant qui nous a donné le courage, la patience et la persévérance pour accomplir cette humble œuvre. Grâce à lui nous avons pu atteindre notre objectif.

À ma source de force et d'inspiration, à ***mes parents*** *qui n'ont ménagé aucun effort pour offrir tout ce qu'ils ont en ce moment à toi seul, c'est à toi que je dois mes sincères remerciements et ma gratitude.*

Nous exprimons nos profondes gratitudes et respectueuses reconnaissances à notre encadrante Madame ***Dr. AMARI Malika*** *Pour son encadrement, conseils et sacrifices afin de donner le meilleur et pour son suivi durant la période de préparation de notre mémoire.*

Et ne devons pas oublier de remercie Co-encadreur Monsieur ***CHELLALI Abdelhamid*** *pour ses efforts et son aide envers vous.*

Nos remerciements vont aux membres du jury ***Dr. Faouzi DIDI, Mme SAIDOUNE Fatma Zohra, Dr. IBRIR ABDELLAH.***

Nous adressons nos sincère remerciements à tous les professeurs qui par leurs conseils et leurs efforts durant tous les années passées nous sommes là, vraiment un grand remerciement pour leurs qualités.

Dédicace

À celui dont le front était couvert de sueur, et qui m'a appris que le succès ne vient que par la patience et la persévérance, à la lumière qui a illuminé mon chemin et à la lampe dont la lumière ne s'éteint jamais dans mon cœur, du sacrifice de ce qui est précieux et cher, et de qui j'ai tiré ma force et mon estime de moi-même, à l'être cher dont je porte fièrement le nom. À mon premier professeur, l'homme qui s'est efforcé toute sa vie pour que nous soyons les meilleurs, ***mon père***.

À celui qui a été le premier à me soutenir dans la réalisation de mon ambition, à celui qui a été mon refuge et mon bras droit dans cette étape, à celui qui m'a montré le chemin de ma vie et ma fierté en moi-même... au cœur compatissant, à celui dont les prières m'ont entouré et qui ne m'a jamais laissé tomber un seul jour***, mon mère***

À mes chères sœurs :" Ahlem" et "Samira" et "Souâad"

Je voudrais vous exprimer mes sincères remerciements et ma gratitude. Tu es la lumière qui illumine ma vie et le soutien dont j'ai besoin à chaque étape du chemin. Grâce à votre amour et à vos encouragements, je suis devenu plus fort et meilleur.

À mon cher frère « Youssef »

Merci d'être là pour moi tout le temps, et pour les beaux moments que nous partageons ensemble.

À mes petits frères, « Abd El Rahman », « Mahmoud » et « Ruaya ».

À mon amie et collègue qui a partagé mon parcours universitaire ***Hania***

À mes camarades d'armes qui m'ont soutenu constamment à chaque étape de ma vie :

《 ***Inaam,Mariem,Houda,Riheb,Khawla,Kaouthar*** 》

Une dédicace spéciale à une personne chère qui m'a été d'un grand soutien en toutes circonstances.

À ma chère professeure * **ZIRARI Yasmina***

À toute ma famille, chacun par son nom et son poste, et à tous ceux qui m'ont aidé à chaque étape.

SIHEM.....

Dédicace

À mon père décédé

Ce mémoire vous est dédié pour commémorer ce que vous avez fait pour moi durant votre vie. que ALLAH ait pitié de vous et fasse de vous l'un des gens du Paradis.

À ma mère

À ma bien-aimée, la lumière de mes yeux, au cœur qui bat et à la chose la plus précieuse que je possède, au sourire de la vie et au secret de l'existence, ses prières sincères sont le secret de ma réussite et sa tendresse est le baume pour mes blessures, à paradis de mon cœur qui m'a accompagné et guidé dans tous les voyages de ma vie.

Que dieu, le tout puissant, vous préserve et vous procure santé et longue vie afin.

A mes très chères sœurs

« *Kenza , Sara , Sadjia et Ikam* »

Merci d'être toujours à mes côtés dans chaque moment de joie et de tristesse. Grâce à toi, la vie est devenue pleine d'amour.

À mes frères

« *Tarek, Abdul Wahab, Adlen, Akram, Samir et Mohammed* »

Merci pour vos encouragements et votre soutien dans mon parcours académique

A mon binome ***Saàdi Sihem*** et collègue qui a partagé mon parcours universitaire

À mes amis « selma et hadjer et kaouthar » vous êtes mes compagnons. Merci pour vos conseils.

À tous les distingués professeurs qui nous ont aidés, merci.

HANIA....

Table des matières

Introduction générale.....13

***Chapitre I* Théorie fonctionnelle de la densité(DFT)**

Introduction 16

I.1. L'équation de Schrödinger : 17

I.2. L'approximation de BORN et OPPENHEIMER : 18

I.3. Approximation de HARTREE : 18

I.4. L'approximation de HARTREE-FOCK : 19

I.5. Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) : 20

I.5.1. Modèle de Thomas-Fermi : 21

I.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn : 21

I.5.3. Équations de Kohn-Sham : 23

I.5.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation 25

I.6. Approximation de la densité locale (LDA) : 26

I.7. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) : 27

I.8. Approximation du Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ : 28

Conclusion : .....**Error! Bookmark not defined.**

***Chapitre II* Généralités Sur Les heuslers**

Introduction 32

II.1. Les alliages Half-heuslers : 33

II.2. Les alliages Full-Heusler : 34

II.3. Les composés Heuslers inverses : 35

II.4. Les alliages Heuslers quaternaires : 36

II.5. Propriétés structurales et phénomènes ordre-désordre : 37

II.6. Les applications des alliages heuslers : 37

I. 6.1. La magnétorésistance tunnel (TMR) : 37

I.6.2. La magnétorésistance géante GMR : 38

II.7. Les demi-métaux : 38

II.8. Les demi-métallicité : 38

Conclusion : 39

Référence de chapitre II: 40

Chapitre III Méthode de calcul FP-LMTO

Introduction 43

III.1. Instruction de base : 44

III.2. Fonctions de base : 44

III.2.1 Sphères muffin-tin : 45

III.2.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTO : 46

III.3. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions) : 48
III.3.1. Propriétés de base : 48
III.3.2. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :....50
III.3.3. Les caractéristiques communes aux méthodes LAPW incluent : 50
III.4. Matrices du chevauchement et Hamiltonien :....51
III.5. La contribution d'échange et de corrélation :....51
III.6. Les fonctions d'ondes : 52
III.7. Calcul de la densité de charge : 52
III.8. L'harmonique sphérique :....53
III.9. Augmentation LAPW et LMTO : 53
CHAPITRE 4 Résultat et discussion
IV.1. Introduction 58
IV.2. Détail de calcul …… 62
IV.3. Propriétés structurales : 60
IV.4. Propriétés électroniques:……..…65
IV.5. Propriétés Magnétiques : 65
IV.6. Propriétés thermodynamiques : 65
IV.7. Propriétés optiques : 71
IV.7.1. Fonction diélectrique.....71
CONCLUSION GENERALE....75

Liste des Abréviations :

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité.

LDA : Approximation de la densité électronique locale (Local Density Approximation).

GGA : Approximation du Gradient Généralisée (Generalized Gradient Approximation).

PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof.

LSDA : L'approximation de la densité locale de spin.

Gap: Géga pascal.

TP-mBJ: TP: Taran-Blaha, mBJ: modified Becke Johnson Potentiel.

MRAM : Mémoire à accés aléatiore magnétique.

MTJ : Jonctions tunnels magnétique.

TMR : Magnétorésistance tunnel.

GMR : Magnétorésistance géante.

FP-LMTO: Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital (La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total).

Liste des tableaux :

Tableau II.1. : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

Tableau.IV.1.les positions des atomes, la configuration électronique et le nombre atomique.

Tableau IV-2 : Constante de maille, groupe d'espace MnZrTi

Tableau IV.3 : Paramètres utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

Tableau IV.4 : les résultats de calculs effectués

Tableau IV.5 : Le moment magnétique pour alliage MnZrTi.

Liste de figures

Figure.I.1 : Organigramme du cycle auto-cohérent destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.	**25**
Figure.II.1 :Tout les alliages de heusler.	**33**
FigureII.2: Tableau des alliages demi-Heusler XYZ.	**34**
Figure.II.3 : Tableau des alliages full-Heusler X_2YZ.	**35**
Figure.II.4 : Les alliages full-Heusler X2YZ sont généralement cristallisés en deux structures cubiques Structure cubique régulière de Heusler (Type-Cu2MnAl) et La structure cubique inverse de Heusler (Type-Hg2CuTi)	**36**
Figure II.5 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn dépendant de la position de l'élément Y.	**36**
Figure II.6 : Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes X=•, X'= •, Y= • et Z= • sont en coordonnées Wyckoff.	**39**
Figure II.7 : Représentation schématique de la densité d'états d'un métal, d'un semiconducteur et d'un demi-métal.	**49**
Figure III.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour l = 0.	**54**
Figure III.2: Représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.	**60**
Figure. IV.1. Structure cristalline de composé MnZrTi mailles conventionnelle Tell que X=Mn, Y=Zr, Z=Ti.	**61**
Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage MnZrTi (LDA).	**62**
Figure IV.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage MnZrTi (LSDA).	**63**
Figure.IV.4 : Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi**.**	**63**
Figure IV.5 : Structure de band électronique de MnZrTi (spin up). Et structure de band électronique de MnZrTi (spin dn).	**64**
Figure IV.6 : Le spin-up et le spin-down en utilisant l'approximation LSDA.	**66**
Figure IV.7 : Variation de la capacité calorifique Cp en fonction de la température à différentes pressions pour MnZrTi	**67**
Figure (IV.8) : Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour MnZrTi.	**68**
Figure **(IV.9)** Variation du module de compressibilité *B* en fonction de la température à différentes pressions pour MnZrTi.	**69**
Figure **(IV.10) :** Variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions de MnZrTi.	**70**
Figure (IV.11) : Variation de l'énergie interne U en fonction de la température à différentes pressions de MnZrTi.	**72**
Figure.IV.12 : La fonction diélectrique d'imaginaires.	**72**
Figure IV.13 : La fonction diélectrique réelle.	**73**
Figure.IV.14 : la variation de la fonction de perte en énergie	**73**

ملخص

موضوع هذه المذكرة هو دراسة مبدئية للخواص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية والحرارية والبصرية لسبائك الهيسلر تعتمد هذه الطريقة على نظرية الكثافة الوظيفية.تم وصف طاقة التبادل والارتباط في استخدام الطريقة الخطية للمدارات الخصائص المحسوبة تتفق بشكل جيد مع البيانات التجريبية المتوفرة . وبحسب استخدام معلمات تقريب الكثافة المحلية نتائج الخواص المحسوبة وجد أن هذه المادة هو معدن

الكلمات المفتاحية: المغناطيسية،التأثيرالمغناطيسي الحراري. مواد شبه معدنية، مواد متعددة الوظائف

Abstract :

The subject of this memo is a preliminary study of the structural, electronic, magnetic, thermal and optical properties of the Heusler MnZrTi alloy using the linear orbital method (FP-LMTO). This method is based on the density functional theory (DFT). The exchange and correlation energy are described in the local density approximation (LDA) and (LSDA) using the Perdew parameters. The calculated properties are in good agreement with the available experimental data. According to the results of the calculated properties, it was found that this MnZTi material is a metal. Keywords: MnZrTi, magnetism, magnetothermal effect. Semi metallic materials, multifunctional materials.

Résume :

Le sujet de cette mémoire est une étude préliminaire des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermiques et optiques de l'alliage Heusler MnZrTi en utilisant la méthode orbitale linéaire (FP-LMTO). Cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de densité locale (LDA) et (LSDA) en utilisant les paramètres de Perdew. Les propriétés calculées sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. D'après les résultats des propriétés calculées, il a été constaté que ce matériau MnZrTi est un métal. Mots clés : MnZrTi, magnétisme, effet magnéto-calorique. Matériaux semi-métalliques, matériaux multifonctionnels.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Aujourd'hui, on constate une explosion des articles scientifiques sur ces nouveaux matériaux heuslers dans le domaine de la physique des matériaux, mais il reste encore des combinaisons de sous famille inexplorées. C'est principalement cette raison qui a influencé notre choix pour la famille des alliages heuslers qui consiste à étudier certaines sous-familles pour exploiter d'autres propriétés et proposer de nouvelles phases et nouvelles sous famille dans le but d'ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine de la spintronique.

La spintronique exploite à la fois les propriétés électriques et magnétiques des électrons, elle utilise les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique dans les opérations de transfert d'information dans les circuits, elle est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, les deux effets principaux de la spintronique sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin.

Une des classes prometteuses parmi ces matériaux sont les composés Half-Heusler. Ces composés Half-Heusler sont décrits par la formule XYZ, où X, et Y sont des métaux de transition et Z est un élément principal du groupe sp. Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire, l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique.

La demi-métallicité a été prédite pour la première fois par de Groot et ses collaborateurs en 1983 lors de l'étude de la structure de bande d'un demi-alliage heusler NiMnSb. Ensuite, les ferromagnétiques demi-métalliques sont devenus l'une des classes de matériaux les plus étudiées. L'existence d'un gap dans la structure de la bande de spin-minoritaire conduit à une polarisation de spin de 100% des états électroniques au niveau de Fermi et rend ces systèmes attractifs pour des applications dans le domaine émergent de la spintronique.

Dans ce travail, nous allons étudier les aspects structuraux, électroniques et Magnétiques et thermodynamiques de matériaux heusler MnZrTi. En utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce mémoire se compose de quatre chapitres. Dans le premier nous présentons les bases du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange.

Dans le deuxième chapitre nous corrélation présentons en général les différents matériaux heuslers

Le troisième chapitre est appliquée par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW).

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et discussions : nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques ainsi qu'une étude sur la robustesse de la demi-métallicité.

Enfin une conclusion générale résumant nos résultats est présentée, tout en proposant des voies d'explorations futures.



Chapitre 1



Théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

Introduction

DFT est l'acronyme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. C'est une méthode de calcul ab-initio en physique quantique qui permet d'expliquer et de prédire les structures électroniques et les propriétés de la matière, de l'échelle atomique jusqu'au solide, telles que : Les structures moléculaires, les propriétés optiques, magnétiques, électriques……etc. Elle est largement utilisée dans les domaines de la chimie et de la physique des matériaux ainsi que les sciences des surfaces. Elle repose sur l'approximation de Kohn et Sham, qui permet de relier l'énergie électronique totale d'un système à une densité électronique, plutôt qu'à la fonction d'onde électronique. Cette densité électronique est déterminée par la résolution d'une équation fonctionnelle, laquelle dépend de la distribution des noyaux atomiques dans le système étudié.

Afin de mettre en pratique les méthodes des premiers principes, comme celles basées sur la DFT, des méthodes numériques et des ressources informatiques adéquates sont nécessaires. Ces méthodes sont considérées comme relevant de la physique numérique, elles ont été développées et améliorées de manière continue, ce qui les a rendues de plus en plus performantes et applicables dans de nombreux domaines. Grâce à cette modélisation numérique, la DFT est maintenant capable de calculer avec précision les propriétés de l'état fondamental pour plusieurs types de matériaux, et elle produit des résultats proches de ceux obtenus expérimentalement.

I.1. L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger mise au point en 1925 par Erwin Schrödinger est pour la mécanique quantique ce que la relation fondamentale de la dynamique est pour la mécanique classique. Le but de la DFT est de résoudre cette équation sans introduire de paramètre lié à l'expérience. Ce qui se résume à déterminer l'énergie et la fonction d'onde, respectivement *E* et Ψ, de l'équation suivante :

$H\hat{}\Psi(\mathbf{R}I, \mathbf{r}i) = E\Psi$ **(*I-1*)**

Avec

E : l'énergie totale du système.

Ψ: la fonction d'onde.

H: l'Hamiltonien de ce système .

Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_i^n \sum_{i\neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_k^N \frac{1}{M_k}\nabla_k^2 + \frac{1}{2}\sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{kl}} \quad \textbf{(I-2)}$$

Où

m : est la masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j.

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l.

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l.

D'une façon condensée,H s'écrit :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad \textbf{(I-3)}$$

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux.

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

V_{ne} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

V_{nn} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

La résolution de l'équation (I.1) constitue un problème à N corps et demeure impossible sans approximations.

I.2. L'approximation de BORN et OPPENHEIMER :

Cette approximation de Born et Oppenheimer **[1]** simplifier l'équation de Schrödinger par supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Et les noyaux sont très lourds comparés aux électrons. Par conséquent, leur vitesse est plus faible.

On négliger le mouvement des noyaux par rapport le mouvement des électrons et on prend compte juste les électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique $T_n$des noyaux et l'énergie potentielle de noyaux-noyaux v_{nn}devient une constante.

Donc on écrire les électrons comme bougeant dans le champ des noyaux fixes

$$H_{total}=T_e+V_{ne}+V_{ee} \qquad (I\text{-}4)$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ des noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions. Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

I.3. Approximation de HARTREE :

L'approximation de Hartree **[2],** dite de champ moyen, permet de ramener le problème d'interaction à N-corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans un champ moyen produit par le restant des électrons. C'est la séparation des variables électroniques.

Dans ce cas, la fonction d'onde totale Ψ est le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques φ_i

$$\Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2},\dots,\vec{r_N})=\varphi_1(\vec{r_1})\varphi_2(\vec{r_2})\dots\varphi_N(\vec{r_N}) \qquad (I\text{-}5)$$

Alors une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde.

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_i(\vec{r})+V_{eff}\varphi_i(\vec{r})=\varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \qquad (I\text{-}6)$$

Ce sont les équations de Hartree et (ε_i) représente le niveau électronique correspondant à $(\varphi_i(\vec{r}))$. Le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron Et le deuxième

terme exprime le potentiel effectif que subit l'électron sous l'influence du noyau ainsi que celui des autres électrons.

Ce dernier doit prendre en compte l'interaction électron noyau décrite par l'équation :

$$V_N(\vec{r}) = Z e^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \qquad (I\text{-}7)$$

On considère pour l'interaction électron-électron que l'électron se déplace dans un potentiel moyen produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree qui s'exprime par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{2\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} d^3\vec{r'} \qquad (I\text{-}8)$$

Ce potentiel décrit l'interaction d'un électron soumis aux autres électrons représentés par une densité de charge$\rho(\vec{r})$

Ainsi l'électron est soumis à ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \qquad (I\text{-}9)$$

Les fonctions propres de la solution de l'équation (I.10) permettent de calculer la nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ} \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) \qquad (I\text{-}10)$$

L'équation (I.11) exprime l'équation de Poisson qui permet de faire le lien entre la densité électronique et le potentiel de Hartree v_H

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -4\pi \rho(\vec{r}) \qquad (I\text{-}11)$$

La solution donnée par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité. En effet, les électrons sont des particules. De ce fait, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons.

Alors, une correction supplémentaire à l'approximation de Hartree est nécessaire.

I.4. L'approximation de HARTREE-FOCK :

Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater construit sur les états mono-électroniques :

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1,\dots,\vec{r}_N\vec{\sigma}_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2)\dots\dots\dots & \varphi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N)\\ \varphi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2)\dots\dots\dots & \varphi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N)\\ \varphi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2)\dots\dots\dots & \varphi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N)\end{vmatrix}$$

(***I-12***)

Avec et sont les variables d'espace et de spin respectivement. Cette fonction est calculée en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques. La nouvelle équation d'onde mono-électronique totale qui est une généralisation de l'équation de Hartree, Antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_i(\vec{r})+V_{eff}\varphi_i(\vec{r})-\sum_J\left[\int\frac{d^3\vec{r}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\varphi_j(\vec{r}')^*\bullet\varphi_j(\vec{r}')\right]\varphi_i(\vec{r})=\epsilon_i\varphi_i(\vec{r})$$

(***I-13***)

Donc les équations de Hartree-Fock présentent un troisième terme qui exprime le potentiel d'échange. Ce potentiel d'échange correspond à la considération de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Ces équations forment un système d'équations intégrons-différentielles couplées et leur résolution ne se fait que de manière auto- cohérente. À cause du potentiel d'échange qui est non-local, les équations de Hartree- Fock sont beaucoup plus difficiles à résoudre que les équations de Hartree. Une autre alternative a été développée : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.5. Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve son origine dans un modèle développé en 1927 par Llewellyn Thomas **[3**] et Enrico Fermi **[4],** qui a permis d'établir une relation simple entre la densité électronique d'un système atomique ou moléculaire et son énergie totale. Ce modèle a été complété par Paul Dirac **[5],** qui a introduit l'effet d'échange et de corrélation et a proposé l'approximation d'échange local en 1930. La DFT a réellement émergé en 1964 grâce aux travaux de Pierre Hohenberg et Walter Kohn **[6]** et l'année suivante Walter Kohn et Lu Scham **[7]** ont proposé la forme mathématique précise des théorèmes. Depuis, la DFT est Devenue une méthode courante en physique théorique pour étudier les propriétés électroniques de la matière (des systèmes atomique et solides). Elle est devenue un outil essentiel dans la simulation et la conception de nouveaux matériaux.

Le principe fondamental de la DFT consiste à remplacer la fonction d'onde, qui décrit l'état quantique d'un système électronique, par la densité électronique, qui est une fonction de position de l'espace. Ainsi, l'énergie totale du système peut être exprimée comme une

fonctionnelle de la densité électronique. Cela permet d'obtenir une description plus pratique et plus efficace de la structure électronique de la matière.

I.5.1. Modèle de Thomas-Fermi :

En 1927, Llewellyn Thomas **[3]** et Enrico Fermi **[4]** ont développé le modèle de Thomas-Fermi, qui utilise la statistique de Fermi-Dirac pour calculer la distribution électronique et le champ électrique autour des noyaux lourds. Ce modèle suppose que les électrons sont uniformément répartis dans l'espace des phases. Cette approche permet d'exprimer le nombre d'électrons en fonction des coordonnées spatiales dans cet espace des phases par :

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{3h^3} P_f^3(r) \qquad (I\text{-}14)$$

La résolution de cette équation pour *Pf* et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduisent directement à l'obtention d'une énergie cinétique, qui peut être représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique.

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}}\, dr^3 \qquad (I\text{-}15)$$

En utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron on obtient l'expression de l'énergie d'un atome en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}}\, dr^3 + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \qquad (I\text{-}16)$$

I.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [9] ont postulé les deux théorèmes suivants :

Théorème 1 :

Pour un système de N électrons se déplaçant sous l'influence d'un certain potentiel externe v_{ext}(r). Ce potentiel est alors déterminé de façon unique, à constante additive près par la densité électronique de l'état fondamental ρ0(r). L'énergie total du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique :

E= E[ρ(r)]

Pour explication, si deux systèmes électroniques sont respectivement soumis à des potentiels v_{ext1} et v_{ext2} respectivement et possèdent la même densité ρ(r), alors

$$V_{ext1} - V_{ext2} = C^{te}. \qquad (I\text{-}17)$$

Il en résulte que la densité électronique de l'état fondamental détermine toutes les propriétés du système.

Théorème 2 :

> Il existe une fonctionnelle de l'énergie, notée E[ρ(r)], qui exprime l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique ρ(r). Cette fonctionnelle admet une valeur minimale correspondant à l'énergie de l'état fondamental du système, qui est atteinte pour la densité exacte de l'état fondamental ρ0(r).

Ce théorème affirme que la minimisation de la fonctionnelle E[ρ(r)] permet de trouver l'énergie de l'état fondamental. De plus la densité minimisant l'énergie total est la densité de l'état fondamental, autrement dit l'énergie totale du système obéit au principe variationnel appliqué à la densité électronique :

$$\begin{aligned} E_0[\rho(r)] &= \min_{\rho} E[\rho(r)] \\ &= \min_{\rho} \{\langle \Psi(\rho)|\hat{H}|\Psi(\rho)\rangle\} \\ &= \min_{\rho} \{\langle \Psi(\rho)|\hat{T}_e + \hat{v}_{e-e} + \textstyle\sum_{i=1}^{N} V_{ext}(\rho_i)\,|\Psi(\rho)\rangle\} \\ &= \min_{\rho} \left\{\{\langle \Psi(\rho)|\hat{T}_e + \hat{v}_{e-e}|\Psi(\rho)\rangle\} + \int V_{ext}(r)\rho(r)\,dr\right\} \\ &= \min_{\rho}\{F_{HK}[\rho(r)] + \textstyle\int V_{ext}(r)\rho(r)dr\} \end{aligned} \qquad (I\text{-}18)$$

Où :

$$F_{Hk}\,[\rho(r)] = \{\langle(\rho)|T^{\wedge} e + \hat{v}_{e-e}|\Psi(\rho)\rangle\} \qquad (I\text{-}19)$$

$$[\rho(r)] = \{F_{Hk}\,[(r)] + \textstyle\int v_{ext}(r)\rho(r)dr\} \qquad (I\text{-}20)$$

F_{Hk} [ρ(r)] : La fonctionnelle universelle du système à N électron

E[ρ(r)] : La fonctionnelle de l'énergie totale du système à N électrons.

Malheureusement, l'expression analytique de la fonctionnelle universelle F_{Hk} [ρ(r)] est inconnu, il est donc impossible d'appliquer directement ce théorème. Il faut procéder alors à d'autres approximations.

I.5.3. Équations de Kohn-Sham :

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham **[7]** ont considéré l'équivalence entre un système de N électrons interagissant et un système fictif à N électrons sans interactions de même densité électronique que le système réel. Sa fonction d'onde donnée par le déterminant de Slater Φ_{ks} construit par des spin orbitales $\varphi_i$et les électrons qui se déplacent dans un potentiel effectif $v_{e_{ff}}$(r). L'hamiltonien de ce système fictif à N électrons indépendants est donné par :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(i)\right] = \sum_{i=1}^{N} h_{KS}(i)$$

(***I-21***)

L'équations de Schrödinger mono-électroniques s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r)$$

$$V_{eff}(r) = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}(\rho(r))$$

(***I-22***)

Où :

ϕ_i(r) : Les orbitales de Kohn-Sham.

ε_i: Les énergies des orbitales ou les énergies de Kohn-Sham.

$v_{e_{ff}}$(r) : Le potentiel effectif v_{xc}(ρ(r)) : Le potentiel d'échange et de corrélation qui s'exprime sous la forme suivante :

$$V_{XC}(n) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)}$$

(***I-23***)

V Hartree(r) : le potentiel de Hartree définie par :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')\,dr'}{|r-r'|}$$

(***I-24***)

v_{n-e} (r) : le potentiel d'interaction électron-noyau ou le potentiel externe.

Les deux équations (I-22) sont nommées les équations de Kohn-Sham. Dans cette approche les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour le système fictif sans interaction sont connues et la fonctionnelle de l'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + E_{Hartree}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int V_{e-n}(r)\,\rho(r)\,dr \qquad (\textbf{\textit{I-25}})$$

Tel que :

Tκs[ρ(r)] : La fonctionnelle de l'énergie cinétique du système des électrons sans interaction.

E_{xc}[ρ(r)] : La fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation électronique.

E Hartree[ρ(r)] : La fonctionnelle de l'énergie d'interaction coulombienne répulsive entre les électrons (Terme de Hartree).

La troisième équation proposée par Kohn et Sham représente la densité électronique du système à N électrons non-interagissant qui est défini comme une somme sur l'ensemble des orbitales occupées.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(r)|^2 \qquad (\textbf{\textit{I-26}})$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière itérative et auto-cohérente. Pour commencer, nous devons créer une densité électronique initiale, notée ρ0(r). À partir de cette densité, nous construisons le potentiel effectif v_{eff}et donc l'hamiltonien du système. En résolvant ensuite les N équations de Schrödinger "mono électroniques", nous obtenons les énergies $\epsilon_i$et les états propres ϕ_i de Kohn-Sham. Une fois que nous avons obtenu ces fonctions d'onde, nous pouvons construire une nouvelle densité électronique ρ(r) en prenant le carré du module de ces fonctions d'onde pour tous les états occupés (conformément à l'équation (26)).

Nous calculons ensuite l'énergie totale associée à cette densité. Si le critère de convergence est atteint pour cette énergie, le calcul s'arrête et nous avons alors les propriétés calculées.

Cependant, si le critère de convergence n'est pas atteint, nous mélangeons la densité ρ(r) avec ρ0(r) et la réintroduisons dans le cycle de convergence. Cette opération est répétée jusqu'à ce que nous obtenions une densité auto-cohérente. Le principe de ce cycle itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham est décrit dans la figure 1.

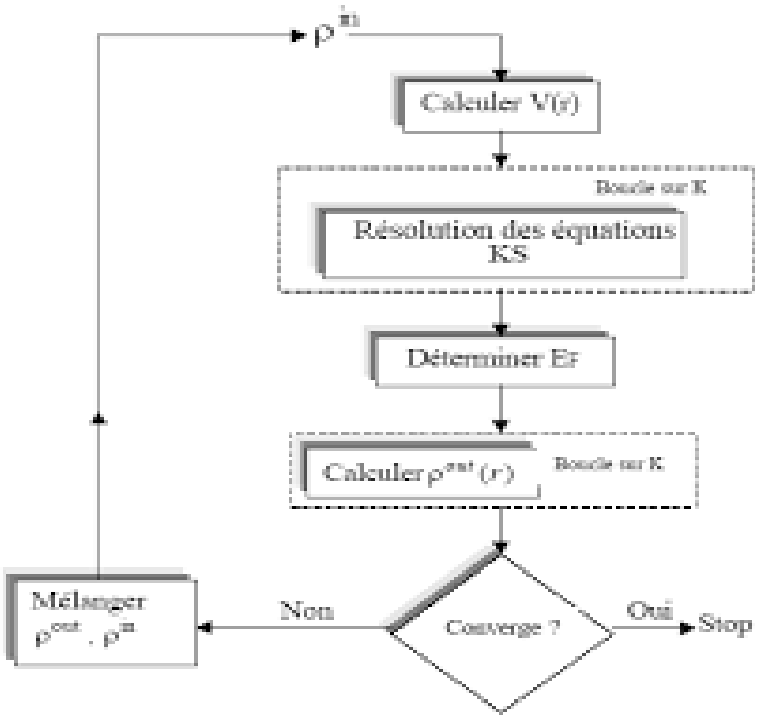


Figure 1 : Organigramme du cycle auto-cohérent destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

I.5.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'approche de Kohn-Sham ne fournit pas d'information sur la forme analytique de la fonctionnelle d'échange-corrélation (r). Cette fonctionnelle est nécessaire pour résoudre l'équation de Schrödinger mono-électronique et déterminer la densité électronique exacte d'un système à plusieurs électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation regroupe tous les effets des interactions entre les électrons, qui peuvent être classés dans les deux catégories suivantes

I 5.4.1. L'effet d'échange :

En raison de la nature des électrons en tant que fermions, la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons doit être antisymétrique. Cette propriété implique qu'il est impossible de trouver deux électrons de même spin au même endroit de l'espace. Ce principe est connu sous le nom d'exclusion de Pauli ou corrélation de Fermi.

I.5.4.2. L'effet de corrélation :

La corrélation électronique décrit l'interaction répulsive coulombienne entre les électrons dans un système quantique. Cet effet de corrélation est principalement attribué à la charge de l'électron. Cependant, dans l'approximation de Hartree-Fock, cet effet de corrélation est négligé. Étant donné l'absence d'une expression analytique exacte pour la fonctionnelle

d'échange corrélation, des approximations doivent être introduites. Parmi celles-ci, on trouve l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ces approximations, telles que la LDA et la GGA, permettent de modéliser et d'estimer l'effet de corrélation dans le cadre de la méthode de Kohn-Sham. Elles fournissent une approximation fonctionnelle qui permet de calculer la densité électronique et d'obtenir des résultats numériques pour les systèmes à plusieurs électrons.

I.6. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) repose sur l'idée que certains systèmes, tels que les solides, peuvent souvent être considérés comme des gaz homogènes d'électrons, pour lesquels les effets d'échange et de corrélation sont locaux. Cette approximation suppose que la densité électronique est localement uniforme et varie donc lentement en fonction de la position (r). Elle est donnée par :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\, \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]dr \qquad (I\text{-}27)$$

$\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]$: Est l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité totale uniforme (r), elle est subdivisée en contributions d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] = \varepsilon_{X}^{hom}[\rho(r)] + \varepsilon_{C}^{hom}[\rho(r)] \qquad (I\text{-}28)$$

$\varepsilon_{X}^{hom}[\rho(r)]$ Représente l'énergie d'échange par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité (r), a été calculée par la fonctionnelle d'échange formulée par Dirac **[5]**

$$\varepsilon_{X}^{hom}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi}[3\pi^2\rho(r)]^{\frac{1}{3}} \qquad (I\text{-}29)$$

$\varepsilon_{C}^{hom}[\rho(r)]$ Représente l'énergie de corrélation, elle peut être obtenue avec une grande précision à partir de calculs Monte Carlo quantique du gaz homogène d'électrons de

Ceperly et Alder (1980). Par conséquent, le potentiel d'échange et de corrélation correspondant devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \qquad (I\text{-}30)$$

Alors les équations de Kohn-Sham s'écrivent :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')\,dr'}{|r-r'|} + V_{XC}^{LDA}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \qquad (I\text{-}31)$$

Pour les systèmes polarisés, la fonctionnelle d'échange-corrélation est modifiée pour tenir compte la contribution du spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA qui fut proposée, initialement par John Clarke Slater. Son expression devient alors :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\uparrow(r) + \rho_\downarrow(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_\uparrow(r) + \rho_\downarrow(r)]dr \qquad (I\text{-}32)$$

I.7. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

LDA présente plusieurs limitations car elle repose sur l'hypothèse d'homogénéité de la densité électronique. Cependant, dans la réalité, les systèmes atomiques et moléculaires sont caractérisés par une densité électronique inhomogène, c'est-à-dire qu'elle présente une variation spatiale. Afin de prendre en compte cette variation, l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été proposée. Dans ce cas la fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime en fonction de la densité et son gradient (la dérivée première) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr \qquad (I\text{-}33)$$

$f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$: Est la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique ρ(r) et son gradient (r).

Pour les systèmes polarisés la fonctionnelle $E_{xc}^{GGA}[\rho(r)]$ s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r), \nabla\rho_\uparrow(r), \nabla\rho_\downarrow(r)]dr \qquad (I\text{-}34)$$

Comme $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]$ en LDA et LSDA est paramétrée sous forme analytique, il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (GGA-PW) **[8]** et Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE**) [9]**.

I.8. Approximation du Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :

En général, les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur de l'énergie du Gap comparée à celle trouvée expérimentalement surtout pour le cas des semiconducteurs, cette sous-estimation peut atteindre jusqu'à 50%. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel d'échange proposé pour la première fois par Becke et Johnson en 2006 **[10],** qui devient une nouvelle version nommé le potentiel TP-mBJ « TP : Taran-Blaha, mBJ : modified Becke Johnson Potentiel » publiée en 2009 **[11]**, il prend la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \qquad (\textit{I-35})$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$ Le potentiel d'échange de Becke-Roussel (BR) **[12]**, donnée par :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\vec{r})}\left(1 - e^{-x_\sigma(\vec{r})} - \frac{1}{2}x_\sigma(\vec{r})e^{-x_\sigma(\vec{r})}\right) \qquad (\textit{I-36})$$

$t_\sigma(\vec{r})$: La densité d'énergie cinétique.

$\rho_\sigma(\vec{r})$: La densité électronique dépendante du spin.

Le paramètre **c** a été proposé pour être déterminé de manière auto-cohérent à partir de la densité ρ(r) par la relation suivante :

$$c = \alpha + \left[\beta\frac{1}{V_{cell}}\int\frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})}\,d^3r\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (\textit{I-37})$$

Les paramètres ajustables $\alpha\ et\ \beta$ ont été fixé en expérimentant avec un grand nombre de solides, tandis que v_{Cell}est le volume de la cellule unitaire. Le potentiel de Becke et Johnson modifié TP-mBJ a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calcules les plus souvent utilisés tel que LDA et GGA-PBE.

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger, après nous introduisons les concepts de base de la DFT, débutant par les deux théorèmes de Hünenberg et Kohn pour étudier les propriétés de l'état fondamental des atomes, molécules et solides à l'aide d'une seule connaissance de la densité électronique.

Les transformations de Kohn-Sham sont la base de tous les formalismes du DFT qui peut évaluer tous les termes de l'énergie et de potentiel, sauf celui d'échange- corrélation qui n'est pas connu exactement et qui a engendré plusieurs types d'approximations comme l'approximation du la densité locale la LDA et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Références de chapitre 1 :

[1] M. Born, j. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.

[2] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non- coulomb central field.Part i. Theory and methods. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.

[3] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23(05), 542.

[4] Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. Rend. Accad. Naz. Lincei, 32(6), 602.

[5] Dirac, P. A. M. (1930). Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 26(3), 376.

[6] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B), B864.

[7] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A), A1133.

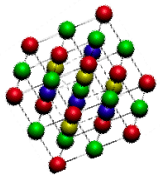
[8] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical Review B, 45(23), 13244.

[9] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1998). Perdew, burke, and ernzerhof reply. Physical Review Letters, 80(4), 891.

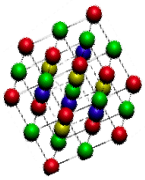
[10] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange. The Journal of chemical physics, 124(22), 221101.

[11] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. Physical reviewletters, 102(22), 226401.

[12] Becke, A. D., & Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. Physical Review A, 39(8), 3761.



Chapitre II



Généralités Sur Les heuslers

Introduction

A l'heure actuelle le défi de recherche et de découvert de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie moderne, et ces dernières années une classe de matériaux qui a suscité un intérêt considérable en raison de ses propriétés magnétiques exceptionnelles sont les alliages de type « Heusler », leurs propriétés magnétiques peuvent être relativement facilement contrôlées par la composition et la stœchiométrie [**1-2**], ce qui les rend intéressants en tant que matériaux fonctionnels pour différentes applications telles que les alliages à mémoire de forme magnétique (MRAM) **[3,4],** les jonctions tunnels magnétique (MTJ) **[5-6**], dispositifs magnétocaloriques **[7, 8]** et isolants topologiques **[9].**

Dans ce premier, nous exposons certaines notions liées aux alliages d'Heuslers en donnant leurs principales caractéristiques qui font d'eux de bons candidats pour des dispositifs de spintronique.

Avec la découverte du ferromagnétisme demi-métallique dans NiMnSb et l'observation de l'effet de mémoire de forme dans le composé Ni2MnGa, les alliages Heusler ont suscité un immense intérêt expérimental et théorique. Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu général avec une description détaillée de toutes les règles de base connues des alliages heusler, les principales propriétés et les diverses applications possibles.

Tout a commencé en 1903 avec l'historique découvert de Fritz Heusler, où un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl est trouvé comme un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique **[10].** C'est la naissance d'une nouvelle classe des matériaux des plus passionnants. Cette classe de matériaux comprend actuellement une grande collection avec plus de 1000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages heusler, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres.

Ils se divisent en deux groupes : les demi-heuslers avec une formule chimique ***XYZ*** et les alliages heusler complets avec une composition $\boldsymbol{X_2YZ}$, ou X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. Ces deux familles sont caractérisées par les structures $L2_1$ et $C1_b$.

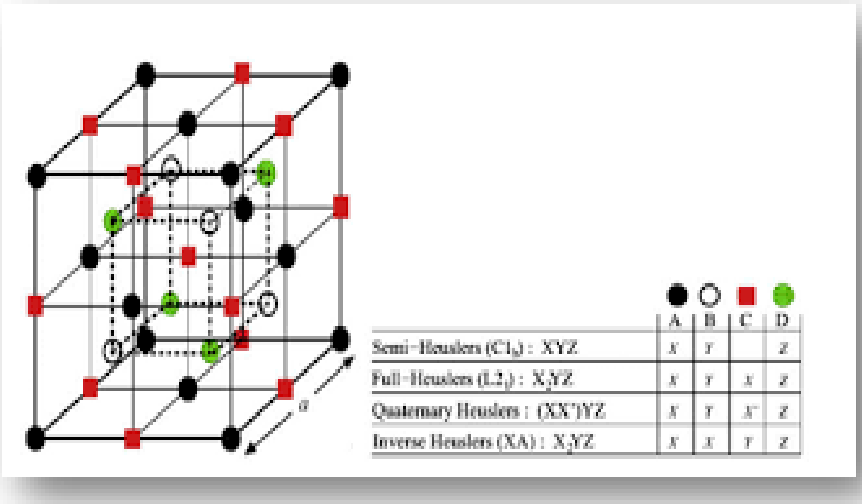
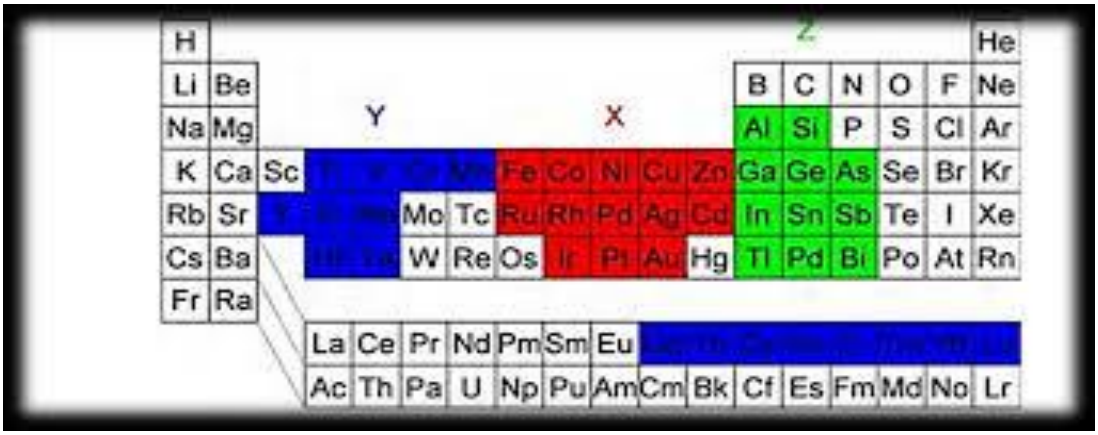


Figure.II.1 : Touts les alliages de heusler

II.1. Les alliages Half-heuslers :

Un alliage demi-heusler a la formule chimique XYZ et se compose de deux parties : une partie ionique et une partie covalente. Un caractère cationique est associé à X et Y, alors qu'un caractère anionique peut être associé à Z, on peut donc procéder au tri des éléments en fonction de leur électronégativité.



FigureII.2 : Tableau des alliages demi-heusler ont la formule de base XYZ

Tous les alliages demi-heusler ont la formule de base XYZ et existent sous forme de structures cubiques (groupe d'espace 216, F-43m, C1b) qui peuvent être construites en peuplant les sites octaédriques du réseau.

Chaque sous-réseau de cette structure semi-heusler est occupé par trois atomes X, Y et Z **[11],** et est interpénétré par trois autres sous-réseaux cubiques. Les positions occupées sont

4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Comme illustré dans le Tableau II.1, ce type de structure peut contenir trois arrangements atomiques qui ne sont pas équivalents.

Tableau II.1. : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

Arrangement	*4a*	*4b*	*4c*
Type1	X	Y	Z
Type2	Z	X	Y
Type3	Y	Z	X

II.2. Les alliages Full-Heusler :

Les alliages Full-Heusler sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stœchiométrique X_2YZ. Cu2MnAl a été le premier alliage Heusler découvert par Heusler **[12].** Par la suite, un grand nombre d'alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques.

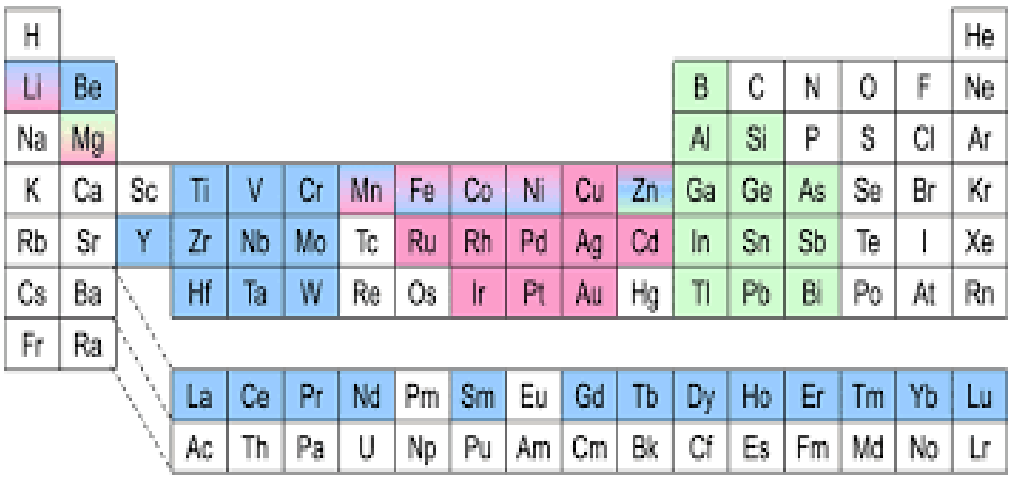


Figure.II.3 : tableau des alliages full-Heusler X_2YZ.

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

- Structure cubique régulière de Heusler (Type-Cu_2MnAl) avec groupe spatial Fm3m (N° 225), **[13].** Si le nombre atomique de X est supérieur à Y (Z (X) > Z (Y)), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les

emplacements (0,0, 0) et (1/2, 1/2, 1/2), tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions (1/4, 1/4, 1/4) pour les atomes Y et (3/4, 3/4, 3/4) pour les atomes Z, **Figure.5 (a).**

- La structure cubique inverse de Heusler (Type-Hg_2CuTi) avec le groupe spatial F43m (N^o 216) [14]. Si Z (Y) > Z (X) Les atomes X sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 3d (3/4, 3/4, 3/4) alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement, **Figure. 5 (b).**

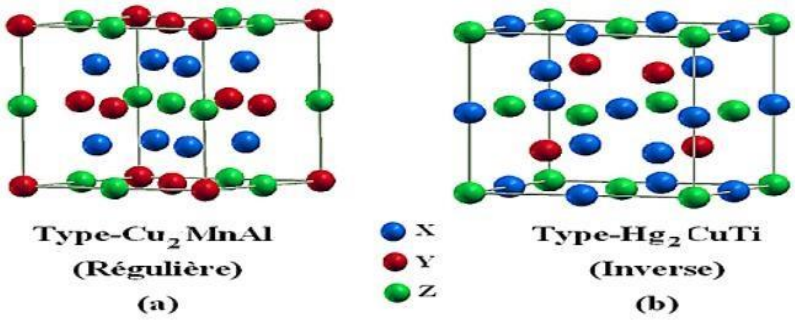


Figure.II.4 : Les alliages full-Heusler X_2YZ sont généralement cristallisés en deux structures cubiques Structure cubique régulière de Heusler (Type-Cu2MnAl) et La structure cubique inverse de Heusler (Type-Hg2CuTi)

II.3. Les composés Heuslers inverses :

La structure L21 reste la structure la plus favorable fréquemment observée dans la plupart des alliages Heusler, mais dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieu r à celui de l'élément X (Z(Y)> Z(X)), une structure inverse et différente est observée **[13].** Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par XA avec le prototype CuHg2Ti. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N°216).

Notons que l'élément X est plus électropositif que l'élément Y. Par conséquent, X et Z forment une structure NaCl avec une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux CFC qui s'interpénètrent. Mais, les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont alors placés dans les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés dans les positions 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement **[14].**

Il est possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule (XY) X'Z, souvent observés pour les matériaux à base de Mn avec Z(Y)ℴ Z(Mn) comme illustré dans la figure I.4. Un exemple bien étudié est le Mn2CoSn ou (MnCo) MnSn **[15, 16]**.

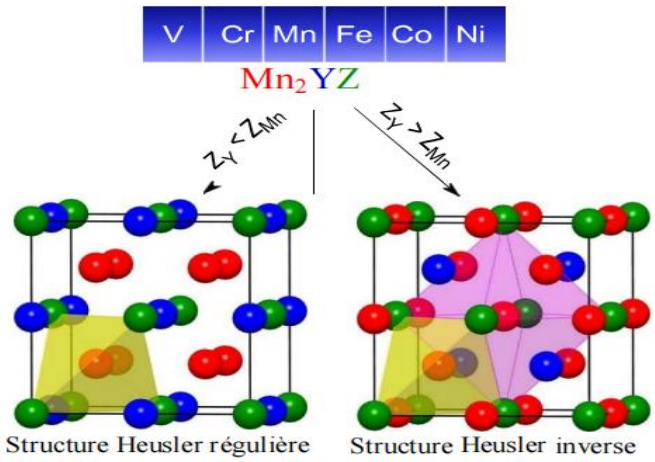


Figure II.5 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn dépendant de la position de l'élément Y.

II.4. Les alliages Heuslers quaternaires :

Dans une structure full-Heusler X_2YZ, où chaque site de sous-réseau est occupé par un élément différent c'est-à-dire l'un des éléments *X* est substitué par un autre élément de métal de transition *X'*. L'alliage Heusler formé est un quaternaire avec la formule chimique *XX'YZ*. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn (Space group N° 216 ; F43m) **[17].** Dans cette optique, les deux éléments différents *X* et *X'* situent dans les positions 4*a* et 4*d*, respectivement, *Y* est placé sur les positions 4*b* et *Z* sur les positions 4*c* comme illustrer la Figure **2.3**.

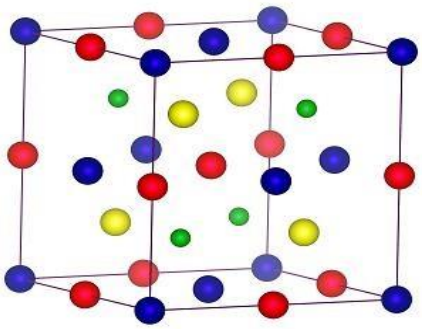


Figure II.6 : Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes X=•, X'= •, Y= • et Z= • sont en coordonnées Wyckoff.

II.5. Propriétés structurales et phénomènes ordre-désordre :

Les propriétés des alliages Heuslers sont décrites par leurs arrangements atomiques, dont une modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Les alliages demi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies, et de même ils sont liés aux semi-conducteurs binaires à une certaine limite. L'interaction de liaison covalente est importante dans ces composés, et leur ordre cristallin est conservé à la température de composition **[18]**. Il est très rare qu'un composé demi-Heusler ait un désordre structural qui conduit à une occupation des sites de réseau vacants. Les alliages full-Heusler X_2YZ présentent souvent des désordres atomiques.

II.6. Les applications des alliages heuslers :

Les alliages Heuslers ont fait l'objet d'une attention considérable au cours des dernières décennies, ce qui s'explique par leurs diverses propriétés, qui les rendent adaptés aux applications dans les appareils. En raison de la nature demi-métallique de ces alliages, de nombreux travaux ont été réalisés sur ceux-ci. Les propriétés semi-métalliques font partie des propriétés qui ont conduit à une multiplication des recherches sur ces alliages. Pour les Half-Heusler, De Groot et al. Ont prédit ce trait en 1983.Et plus tard en 2002, la même attente par Galanakis et al. Par conséquent, ils sont des candidats idéaux pour les électrodes dans les jonctions tunnel magnétiques car ils possèdent ce trait.

I. 6.1. La magnétorésistance tunnel (TMR) :

La nouvelle technologie spintronique tire parti du spin de l'électron et plus précisément du courant polarisé en spin. La spintronique a commencé avec la découverte de la magnétorésistance tunnel (TMR), qui a été découverte en 1975 **[19]**, l'insertion de courant polarisé en spin à partir de matériaux ferrimagnétiques dans la matière non magnétique,

La magnétorésistance tunnel observée dans des jonctions tunnel (métal/isolant/métal) avec deux électrodes magnétiques. Des comportements similaires sont observés et la forte variation de magnétorésistance à température ambiante est trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, proche à 50% associée à l'impédance élevée (de 0.1 à 100 kW), aussi proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels. Il apparait que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spins, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.

I.6.2. La magnétorésistance géante GMR :

En 1988, la magnétorésistance géante a été découverte dans des couches monocristallines par deux équipes indépendantes : celle d'Albert Fert, de l'Université de Paris SudOrsay, et celle menée par Peter Grünberg du centre de recherche de Jülich (Rhénanie-Du-Nord Westphalie, Allemagne). Le 09 Octobre 2007, Albert Fert et Peter Grunberg ont reçu conjointement le prix Nobel de physique pour leur découverte.

La GMR est observée dans un empilement de type Ferro-Métal-Ferro. Ellles manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles.

II.7. Les demi-métaux :

La terme « demi-métal » apparait en début des années 1980 **[21].** Dans un demi-métal, d'après **Degroote**, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque la contribution des électrons autour du niveau de Fermi existe dans une seule direction de spin (up ou down).

II.8. Les demi-métallicité :

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par **Groot** et al **[22]**. Les matériaux demi-métalliques sont métalliques pour une direction de spin (up ou down) et en même temps semi-conducteurs pour l'autre direction de spin, le matériau ferromagnétique conventionnel présente une densité d'états électroniques au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : N EF ↑) et de spin minoritaires (down : N EF ↓). On peut alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression :

$$p = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \qquad \textbf{(II-38)}$$

Les matériaux demi-métalliques ont une polarisation en spin de 100% et des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Le décalage des bandes se traduit par un plus grand nombre de moments magnétiques électroniques dans une direction et donc par une aimantation spontanée. Il en résulte aussi que

les électrons de spin majoritaire et ceux de spin minoritaire conduisent le courant en parallèle avec des mobilités différentes, c'est la base générale des effets d'électronique de spin. Une représentation schématique de la densité d'états d'un demi-métal par rapport à un métal et un semi-conducteur est représentée sur **la figure II.8.**

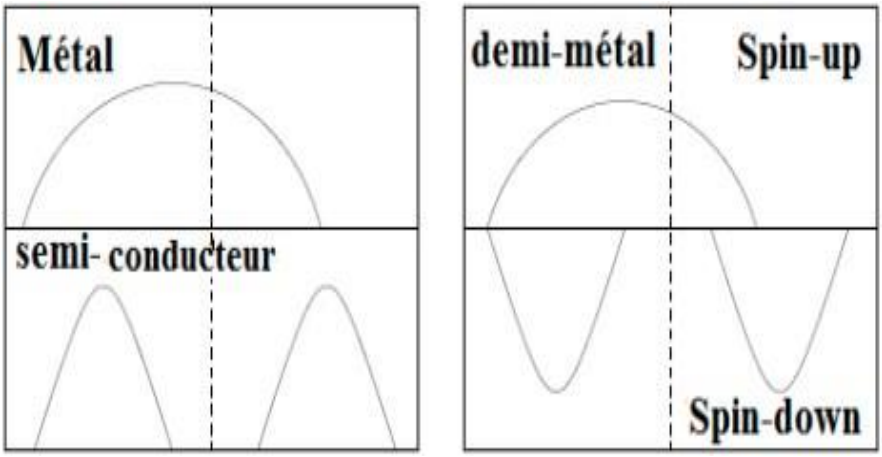


Figure II.7. Représentation schématique de la densité d'états d'un métal, d'un semiconducteur et d'un demi-métal **[23].**

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les alliages Heusler y compris (Full Heusler de formule X_2YZ, Half Heusler de formule XYZ et les Heusler quaternaires) et nous avons expliqué ses propriétés et structures cristallines et même l'application de ces matériaux à la spintronique.

Il ne fait aucun doute que ces alliages constituent une classe importante de matériaux magnétiques qui présentent de nombreux avantages et sont bien adaptés aux technologies actuelles, notamment au domaine de spintronique après la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) et des tunnels de magnétorésistance (TMR).

Référence de chapitre II:

[1] P. Klaer, M. Kallmayer, C.G.F. Blum, T. Graf, J. Barth, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, H.J. Elmers, Phys. Rev. B **80**, 144405 (2009).

[2] G. Wu, C. Yu, L. Meng, J. Chen, F. Yang, S. Qi, W. Zhan, Z. Wang, Y. Zheng, C. Zhao, Appl. Phys. Lett. **75**, 2990 (1999).

[3] P. Entel, M.E. Gruner, A. Dannenberg, M. Siewert, S.K. Nayak, H.C. Herper, V.D. Buchelnikov, Mater. Sci. Forum **635**, 3 (2010).

[4] A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani, Phys. Rev. B **59**, 1113 (1999).

[5] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi, Y. Ando, Appl. Phys. Lett. **93**,112506 (2008).

[6] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, N. Tezuka, M. Wojcik, E. Jedryka, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 816 (2006).

[7] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E.F. Wassermann, T. Krenke, Phys.Rev. B **75**, 184412 (2007)

[8] J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, B. Matínez, J. Phys.IV France **115**, 105 (2004).

[9] S. Chadov, X.L. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, S.C. Zhang, Nat. Mater. **9**,541(2010).

[10] G.Q. Yu, L. Chen, S. Rizwan, J.H. Zhao, K. Xu, X.F. Han, Appl. Phys. Lett. **98**, 262501(2011).

[11] F.Heusler. Verh. d. DPG, 5: 219 (1903).

[12] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J.Buschow. Phys. Rev. Lett, 50 (1983)2024.

[13] M. Puselj and Z. Ban.Croat.Chem. Acta, 41 (1969)79.

[14] H. ABBASSA, Contribution à L'étude des Propriétés PhysicoChimiques des Alliages Heusler, Université de Mostaganem, Thèse (2015).

[15] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59(1990) 469.

[16] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25 (2002) 309

[17] Ashis. Kundu, Srikrishna. Ghosh, Rudra. Banerjee, Subhradip. Ghosh, and Biplab. Sanyal. *"New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures"*. ***Scientific Reports***, **7**: 1803 (1–14), May 2017.

[18] Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, Dalton Trans 39 (2010) 10154.

[19] M. Johnson and R. H. Silsbee Phys. Rev. Lett., 55 :1790–1793, Oct1985.

[20] B. Dieny et al., Phys. Rev. B 43 (1991) 1297.

[21] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. Physics today, 58 (1995).

[22] R. A. de Groot and F. M. Mueller, Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, (1983).

[23] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B, vol. 66, no. 17, (2002).

Chapitre III

Méthode de calcul

FP-LMTO

Introduction

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est l'une des techniques qui joue un rôle très important dans la résolution des équations fonctionnelles de densité des systèmes de matière condensée. Cette méthode a deux caractéristiques :

• Utiliser une fonction de base atomique centrale définie par le moment cinétique, construite en plus de la fonction de Hankel.

• Utiliser l'augmentation pour introduire des détails atomiques dans les fonctions de base près de chaque noyau.

En général, le raisonnement derrière cette approche est de construire des fonctions de base qui ressemblent beaucoup à la fonction d'onde en premier lieu. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre doit être positif si l'approximation de la sphère atomique est utilisée. Le potentiel des électrons est modélisé par la superposition des potentiels des sphères dans les sphères qui se chevauchent. Lorsque cette approximation est vraie, la méthode (LMTO- ASA) est probablement le moyen le plus efficace de résoudre l'équation fonctionnelle de densité avec une précision raisonnablement élevée. Cependant, le plein potentiel dépasse (ASA) ; cela est dû aux changements de l'énergie totale associés à la déformation des phonons et à la relaxation atomique, en particulier autour des surfaces ou des impuretés, et aussi parce que la méthode (LMTO-ASA) Cas invalide pour la faible symétrie.

Enfin, l'énergie associée à cette déformation n'étant pas fiable, le problème du calcul de la force sur l'atome ne se pose même pas. Cependant, la force est une condition nécessaire dans le calcul. Pour améliorer l'efficacité, la fonction de base (LMTO) du procédé est modifiée afin que l'ensemble de base puisse être plus petit et que la charge de travail d'intégration numérique des éléments de matrice latente soit réduite. Dans le même temps, étant donné que l'expansion des constantes structurelles ne peut pas être utilisée pour la fonction modifiée, la méthode d'expansion doit être reformulée.

Par exemple, Methfessel **[1]** a développé la méthode (FP-LMTO), qui agit comme la fonction enveloppe de la méthode (LMTO) en considérant le lissage de la fonction de Hankel « Enhanced Smoothing Hankel function », une autre D'une part, Savrasov a considéré la fonction de Hankel et a introduit la transformée de Fourier pour effectuer des calculs dans la région de l'écart. Typiquement, ces standards sont utilisés pour améliorer et développer des méthodes (LMTO) ; nous décrirons ces développements et montrerons les différences avec d'autres méthodes telles que la méthode (FP-LAPW).

III.1. Instruction de base :

L'espace cristallin est supposé être divisé en sphères et régions centrées sur l'atome ce qui reste est la zone d'écart. La densité de charge et le potentiel effectif sont améliorés par des harmoniques sphériques dans une sphère :

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_\tau) i^1 Y_L(r)$$

$$V_\tau(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}(r_\tau) i^1 Y_L(r) \qquad \text{(III.1)}$$

L'équation de Schrödinger est résolue selon le principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A^{k\lambda}{}_{LK\tau} \chi^{k\lambda}{}_{LK\tau}(r) \qquad \text{(III.2)}$$

Et le problème aux valeurs propres est :

$$\sum_{LK\tau} \langle \chi_{L'k'\tau'} | -\nabla^2 + V | \chi^k{}_{LK\tau} \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi^k{}_{L'K'\tau'} | \chi^k{}_{LK\tau} \rangle A^{k\lambda}{}_{LK\tau} = 0 \qquad \text{(III.3)}$$

III.2. Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères de moules à muffins qui ne se chevauchent pas (légèrement se chevauchent) le SR entourant chaque atome, et les régions restantes sont des régions interstitielles Ω_{int}. A l'intérieur de la sphère, les fonctions de base sont représentées par la solution valeur numérique de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie potentielle dans les parties sphériques multiplier par les harmoniques sphériques et leurs dérivés énergétiques un certain niveau d'énergie $\mathcal{E}v$. Dans la zone d'écart, le potentiel est essentiellement constant, la fonction de base est l'onde sphérique extraite de la solution de l'équation Helmholtz :

$$(-\nabla^2 - \mathcal{E}) f(r, \mathcal{E}) = 0$$

Une valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\mathcal{E}_v = K_v^2$.En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), valeur choisie de

$$K_v^2 = 0$$

Développement de la méthode LMTO pour toute forme de potentiel (plein potentiel), plusieurs ensembles de base kappa souvent utilisé pour augmenter les degrés de liberté

variationnel des fonctions de base une nouvelle technologie LMTO récemment développée évite ce problème.

Exister le calcul utilise le principe variationnel. Dans le cadre de l'approche LMTO, quelques techniques différentes ont été développées pour tenir compte des corrections asphériques. Ils comprennent les transformées de Fourier dans la région interstitielle, l'expansion des harmoniques sphériques au centre en unités atomiques, l'interpolation des fonctions de Hankel et le calcul direct des densités de charge dans les représentations à liaison étroite. Dans les deux arrangements, la manipulation des structures ouvertes, telles que les structures en diamant, est complexe et les sphères interstitielles sont généralement placées entre les sphères atomiques Par conséquent, la technique a été développée en utilisant la représentation d'une onde plane de Fourier (Linear Response LMTO) Onde plane partielle ou piste de moule à muffins définie dans l'espace tous :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \mathbf{\Phi}^{H}{}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \qquad \boldsymbol{r_{\tau<s_\tau}}$$

et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \qquad \boldsymbol{r_{\tau>s_\tau}} \qquad \text{(III.4)}$$

Où $\Phi H\ L(r\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕvet $\phi v^{\cdot}$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

III.2.1 Sphères muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO sont données par BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi^{k}{}_{LK\tau}(r) = \sum_R e^{iKR}\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}-\mathrm{R}-\tau) = \Phi^{H}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{iKR}H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-\mathrm{R}-\tau) \qquad \text{(III.5)}$$

L'utilisation du théorème d'addition donne la relation suivante :

$$\sum_R e^{iKR}H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-\mathrm{R}-\tau) = -\sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})Y_{l'\tau'}S^{k}{}_{L'\tau'L\tau}(k) \qquad \text{(III.6)}$$

Une constante telle que la structure $SL'\tau L\acute{\tau}$ (K) est stable et la valeur :

$$\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)} \qquad \text{(III.7)}$$

Alors la relation devient :

$$\chi^{k}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi^{H}{}_{LK\tau}\{(\mathbf{r}_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}{}_{L'\tau'L\tau}(k) \qquad \text{(III.8)}$$

L'utilisation de l'augmentation dans la sphère MT montre que $J_{lk\tau}(r\tau) \rightarrow \Phi^{J}_{Lk\tau}(\mathbf{r}\tau)$, Où $\Phi^{J}_{LK\tau}$ est une combinaison linéaire de $\phi_v$et $\dot{\phi}_v$conditionnée par l'ajout de lissage à la sphère. Les fonctions de base du champ sont réécrites comme suit :

$$\chi^{k}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi^{H}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}{}_{L'\tau'L\tau}(k) \quad \text{(III.9)}$$

Dans la région d'écart, les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi^{k}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = H_{lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}{}_{L'\tau'L\tau}(k) \quad \text{(III.10)}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi^{k}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = a^{H}{}_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, \mathbf{E}_{v}) + b^{H}{}_{lk\tau}\dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, \mathbf{E}_{v})$$

$$\Phi^{J}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = a^{J}{}_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, \mathbf{E}_{v}) + b^{J}{}_{lk\tau}\dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, \mathbf{E}_{v}) \quad \text{(III.11)}$$

Où

$$a^{H}{}_{lk\tau} = +w\{\dot{\phi}_{vlk\tau}H_{lk\tau}\}$$

$$b^{H}{}_{lk\tau} = -w\{\phi_{vlk\tau}H_{lk\tau}\}$$

$$a^{J}{}_{lk\tau} = +w\{\dot{\phi}_{vlk\tau}J_{lk\tau}\}$$

$$b^{J}{}_{lk\tau} = -w\{\phi_{vlk\tau}J_{lk\tau}\} \quad \text{(III.12)}$$

Avec

$$W_{f.g} = S^{2}(f'g - fg') \quad \text{(III.13)}$$

Et les coefficients $a_{IK\tau}$ et $b_{IK\tau}$ fournissent un lissage similaire avec ϕ_{lk}. Les propriétés d'ortho normalisation sont :

$$\int_{0}^{S_{\tau}} \phi^{2}{}_{vlK\tau}(r)r^{2}{}_{\tau}dr_{\tau} = W\{\dot{\phi}_{vlk\tau}\phi_{vlk\tau}\} = 1 \quad \text{(III.14)}$$

III.2.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTO :

Cette représentation ne sera utilisée que pour décrire les fonctionnalités de base dans la région d'écart Ω_{int}. La partie divergente de la fonction de Hankel est remplacee $rR < SR$. Par une fonction de lissage. Cette fonction régulière sera notée $\tilde{H}_{KRL}$. La représentation du pseudo LMTO $|\chi^{\sim K}{}_{KRL}^{K}\rangle$ Sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\chi^{\tilde{}K}{}_{KRL}(\mathrm{r}) = \sum_{\mathrm{R}} \mathrm{e}^{\mathrm{iKR}}\, \mathrm{H}^{\tilde{}}{}_{\mathrm{LK\tau}}(\mathbf{r}_{\boldsymbol{\tau}} - R) = \sum_{G} \chi^{\tilde{}}{}_{\mathrm{lk\tau}}\,(k+G) e^{i(K+G)r} \qquad \text{(III.15)}$$

Cette représentation est la même que la vraie somme dans la région de l'écart. La fonction de Hankel considérée est $H_{KL}(r) = H_{LK}\,(r)\; i^1 Y_{1m}(r)$, et l'énergie k² est singulière à l'origine. La transformée de Fourier tridimensionnelle de cette fonction $H_{KL}(r)$ est connue, elle se comporte donc comme K^{1-2} pour les grandes valeurs.

La partie divergente de H_{KL} doit être remplacée par une fonction régulière mais lisse dans une certaine sphère s. Cette fonction a été choisie pour la convergence rapide de la transformée de Fourier. Dans la méthode de Weyrich (plein potentiel LMTO**) [2],** la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{KL}et la dérivée de son énergie J_{KL}et sa dérivée la radiale du premier ordre correspond à la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge enK^{-4}, y compris la dérivée de l'énergie $J_{KL}^{(n)}$, pour Avoir la même régularité à la limite de la sphère, jusqu'à l'ordre n. Ceci est fait pour le problème de résolution de l'équation de Poisson. Ici la transformée de Fourier converge vers la valeur $K^{-(3+n)}$ mais la valeur augmente de (2l+2n+3) !! Cela démontre clairement l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n. La même procédure est utilisée dans la méthode LMTO de Wills **[3].** D'autre part, S. Savrasov **[4]** a utilisé une approche différente basée sur la méthode d'Ewald. Methfessel et Mark Schilfgaard **[5]** ont également mis en œuvre la même idée. Au lieu de remplacer la partie divergente par juste r<s, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)H^{\tilde{}}{}_{kL}(r) = a_l(\tfrac{r}{s})^l e^{-r^2\eta^2 + \frac{k^2}{\eta^2}} i^l Y_{lm}(r)$$

La fonction du côté droit de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne Réduire.

Le paramètre le plus important est η. Il est choisi pour que pour r>s la fonction gaussienne soit approximativement égale à 0, et η dépende de l et du rayon s de la sphère. Par conséquent, la solution $\mathrm{K}^{\tilde{}}{}_{KL}(\boldsymbol{r})$ est une fonction de Hankel pour les grandes valeurs de r, c'est une fonction régulière pour les petites valeurs de r, et elle est aussi lisse que ces dérivées radiales quel que soit r. La fonction $\mathrm{H}^{\tilde{}}{}_{KL}(\boldsymbol{r})$ peut être calculée comme l'erreur du contour intégral comme suit :

$$H^{\tilde{}}{}_{kl}(\boldsymbol{r}) = \frac{(2\mathrm{S})^{\mathrm{l}+1}}{\sqrt{\pi}(2\mathrm{l}-1)!!}\,\mathrm{r}^{\mathrm{l}} \int_{0+}^{\eta} \boldsymbol{\xi}^{2\mathrm{l}}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{r}^2\xi^2 + \mathrm{k}^2/4\xi^2}\, \mathrm{d}\xi \qquad \text{(III.16)}$$

Lorsque $\eta \to \infty$ l'intégrale est appelée intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier à décroissance exponentielle$\mathrm{H}^{\tilde{}}{}_{KL}\,(\boldsymbol{r})$ dont l'équation est donne :

$$\tilde{H_{kl}}(\boldsymbol{r}) = \frac{2}{\pi}\frac{S^{l+1}}{(2l-1)!!}\int_0^{\infty} k^2\, dk\, j_l(kr)\frac{k^l e^{(k^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2-k^2}. \quad \text{(III.17)}$$

Le pseudo LMTO $\tilde{x}_{KRL}(\boldsymbol{r})$ est l'onde de Bloch du vecteur d'onde k avec les coefficients de Fourier $\tilde{x}_{KRL}(k+G)$ donnés par :

$$\tilde{x}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi}{\Omega_c}\frac{S^{l+1}{}_R}{(2L-1)!!}\frac{|K+G|^l}{|K+G|^2-K^2} \times e^{\left(k^2-|K+G|^2\right)/4\eta_{Rl}{}^2} Y_L(k+G)e^{-i(k+G)R} \quad \text{(III.18)}$$

Où Ω_c est le volume de la cellule unitaire. En calcul réel, le paramètre η_{R1} peut être Choisie parmi le rapport entre la fonction de Hankel sur la sphère et la solution, c'est-à-dire :

$$\widetilde{H}_{kl}(S_R)\,/\widetilde{H}_{kl}(S_R) = 1+\boldsymbol{\delta} \quad \text{(III.19)}$$

L'erreur |δ| prend une valeur n'excédant pas 0,03, ce qui fait varier le nombre d'onde plan par atome entre 150 et 250 lorsque l = 2, ce qui est nécessaire à la convergence. Pour les orbitales s et p, ce nombre est 2 à 3 fois plus petit. Détermination des potentiels d'échange et de corrélation à l'aide des transformées de Fourier. Les éléments de la matrice de potentiel rapide et d'écart sont explicitement évalués.

III.3. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions) :

La fonction enveloppe de la méthode standard (LMTO) est la fonction de Hankel, qui le paramètre d'énergie est nul ou négatif, multiplié par l'harmonique sphérique. Cette fonction est représentée par (fonction de Hankel du solide). Résous l'équation le potentiel constant de Schrodinger diminue de façon exponentielle à grande distance si le paramètre est un nombre négatif multiplié par l'harmonique sphérique et est en n'est centré.

L'essence de la modification est de supprimer la singularité. Ces fonctions de Hankel sont fluides et analytiques dans toutes les parties de l'espace. Quand donc les fonctions servent à construire la base et peuvent (ou doivent) choisir des paramètres faire de la fonction une variante non lisse en dehors de la gamme atomique central. Cela accélère le calcul pour deux raisons :

1. La base peut être plus petite.
2. L'intégration numérique peut être effectuée à l'aide d'une grille plus grossière.

III.3.1. Propriétés de base :

Informations appropriées dans le cadre de la réalisation ou de l'exploitation de calculs A propos de la fonction de Hankel lisse **[6,7]** peut être obtenue à partir de la figure (II.1).

Pour certains pour les grands rayons, la fonction de lissage pour chaque moment cinétique est égale à la fonction de Hankel le critère correspondant, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $exp^{(-ikr)}$ spécifiée par le paramètre d'énergie négative $\varepsilon - k^2$ Pour les petits rayons, la fonction est courbe et la dépasse progressivement jusqu'à ce qu'elle approche éventuellement r^1 autour de r = 0. Lorsqu'il est multiplié par la fonction harmonique sphérique $Y_l(\hat{r})$, le résultat est une analyse de toutes les parties de l'espace.

Tout aussi important est le R_{sm}, spécifié comme rayon de lissage associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard. Lorsque la gaussien $\left[\exp^{(-r2/R2sm)}\right]$ est négligeable, Hankel et sa variante lisse sont égaux, c'est-à-dire r > $3R_{sm}$.

Lorsque R_{sm}augmente, dériver des fonctions standard en commençant par des valeurs r plus grandes, la fonction résultante est fortement lissée.

Généralement, deux paramètres différents déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie rend les grands rayons plus petits, les rayons lisses déterminent comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser les bases d'un type d'atome donné, ces deux paramètres doivent être ajustés. En tant qu'ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussienne. Grâce au comportement de l'autre fonction d'onde exponentielle pour les grandes valeurs de r, leur application montre que les calculs sont plus stables que ceux utilisant des fonctions gaussiennes. Près de l'origine, Il a une forme lisse non singulière. Plusieurs grandeurs importantes peuvent être évaluées pour analyser ces fonctions.

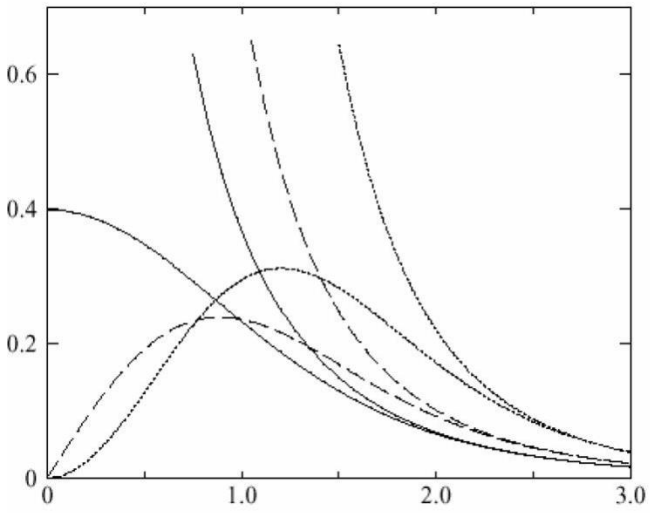


Figure III.1 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour l = 0 (lignes continues), l = 1 (tiret) et l = 2 (lignes pointillées). L'énergie ε = -1 et le rayon lisse R_{sm}=1.0. Pour des grands rayons, les fonctions lisses et standard coïncident. Près de l'origine, la

fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r 1 tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{1+1}$ **[8-9-10-11]**.

III.3.2. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

L'intérêt de définir la fonction de base de la méthode LMTO comme une fonction de Hankel augmentée n'est pas évident. Cela conduit à un formalisme complexe et à beaucoup d'efforts de programmation. Par conséquent, les avantages de la méthode LMTO.

✓ La fonction LMTO est construite pour ressembler à la fonction d'onde réelle d'un cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximativement sous la forme d'un muffin-tin, c'est-à-dire sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la vraie fonction d'onde du cristal devient une somme finie de fonctions LMTO.

✓ En raison de la petite base, le calcul devrait être rapide. Plus précisément, couper la base en deux permet d'économiser sept huitièmes de temps informatique.

✓ Une autre conséquence des petites bases de données est la réduction de la mémoire requise, ce qui est également important pour gagner du temps machine lors du calcul de grands systèmes**.**

✓ La fonction enveloppe de la méthode LMTO, c'est-à-dire la fonction de Hankel solide, plus simple analytiquement. Cela permet d'effectuer différentes étapes Doit être complétée. En fin de compte, de nombreuses propriétés utiles ont émergé parce que la fonction c'est la fonction caractéristique de l'opérateur d'énergie cinétique.

$\Delta H_L(r) = \mathcal{E}\, H_L(r)$ où $\mathcal{E} = -k^2$ est l'énergie caractérisant la localisation de la fonction.

✓ Sélectionnez le groupe de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peu utiliser La base, que peut être soit conçue en fonction du problème, en option chaque atome est séparé, parfois les résultats peuvent être expliqués plus simplement aux fonctions de base orientées vers les atomes.

III.3.3. Les caractéristiques communes aux méthodes LAPW incluent :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le cas de la résolution d'équations Schrödinger. Aussi, parce que chaque fonction individuelle est déjà une solution à l'équation.
- L'ensemble de base des méthodes LMTO fonctionne aussi bien pour tous atomes dans le tableau périodique des éléments. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est requis nécessaire pour construire et vérifier les pseudo potentiels appropriés.
- Comme avec d'autres approches entièrement électroniques, les données sur l'état du cœur est valide et ne peut pas être fourni directement dans la formulation du pseudo potentiel. Les grandeurs relatives sont la densité du noyau et le gradient du champ électrique. En améliorant

pour un électron central, l'énergie au niveau nucléaire de la liaison peut être directement calculée comme la différence de l'énergie totale. Comme inconvénient majeur, cette approche doit être soulignée. En plus d'une plus grande exécution, il y a deux conséquences principalement comme suit :

- En appliquant des méthodes utilisant un ensemble de méthodes LMTO de base, un nombre raisonnable de paramètres doit être choisi. C'est de la part de lorsque les rayons de la sphère atomique sont définis et choisis pour diviser l'espace paramètres de base. Après cela, l'un des paramètres de convergence (par exemple le moment coupure d'angle) doit être spécifié.
- Apporter des changements est extrêmement difficile. Par exemple, considérez l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire la valeur de l'opérateur le gradient i entre les deux fonctions d'onde. Dans l'ensemble d'ondes planes fondamentales, cela peut être c'est fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base des méthodes LMTO, cette coloration est grands projets de programmation.

III.4. Matrices du chevauchement et Hamiltonien :

La première entrée dans la matrice H représente la contribution de la portion de moule à muffins l'Hamiltonien de l'électron, le deuxième terme est la correction d'étain non muffin dans l'espace (MT). Le troisième terme est l'élément de la matrice d'énergie cinétique dans la région interstitiel le quatrième terme est l'élément de la matrice potentielle interstitielle. Cette matrice O est également divisée en contributions dans la sphère et la région interstitielle. La partie moule à muffins de la matrice qui se chevauche et l'Hamiltonien sont donnés par l'équation suivante :

$$H^{K,MT}{}_{L'k'\tau'Lk\tau} = \langle x^{K}{}_{L'k'\tau'} | -\nabla^2 + V^{MT} | x^{K}{}_{Lk\tau} \rangle \Omega_{MT} \qquad \text{(III.20)}$$

$$O^{K,MT}{}_{L'k'\tau'Lk\tau} = \langle x^{K}{}_{L'k'\tau'} || x^{K}{}_{Lk\tau} \rangle \Omega_{MT} \qquad \text{(III.21)}$$

III.5. La contribution d'échange et de corrélation :

Les potentiels d'échange et de corrélation utilisant l'approximation (L.D.A) sont différents de potentiel de Coulomb car il n'est pas linéaire. Il faut donc supposer que la partie la densité de charge non sphérique est faible, c'est-à-dire :

$$\rho_\tau(r_\tau) = \rho_{L=0\tau}(r_\tau) Y_{00} + \sum_{L\neq 0} \rho_{L\tau}\left(r_\psi\right) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) = \rho_\tau{}^{sph}(r_\tau) + \delta\rho_\tau(r_\tau) \qquad \text{(III.22)}$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_\tau(r_\tau)] = V^{xc}[\rho_\tau{}^{sph}] + \frac{dV^{xc}}{d\rho}|_{\rho=\rho^{sph}}\delta\rho_\tau(r_\tau) + \frac{1}{2}\frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}|_{\rho=\rho^{sph}}[\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 \quad \text{(III.23)}$$

$$[\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 = \delta^2\rho_\tau(r_\tau) = \sum_l \delta^2\,\rho_{L\tau}(r_\tau)i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \quad \text{(III.24)}$$

Du fait de la contribution de la dérivée radiale et de la partie sphérique, le potentiel d'échange et la corrélation est donnée par la relation suivante :

$$V_\tau{}^{xc}(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}{}^{xc}(r_\tau)i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \quad \text{(III.25)}$$

Utilisez la notation suivante pour les différentes dérivées de la formule Approximation de la densité locale :

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}\ ;\ \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}\ ;\ \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad \text{(III.26)}$$

III.6. Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (2.34) est donnée comme une extension de la méthode (LMTO). La fonction est représentée par deux régions, l'intra-sphère et la région d'écart. A l'intérieur de la sphère MT, il est représenté par développez jusqu'à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A^{K\lambda}{}_{Lk\tau}\phi^H{}_{LK\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S^{K\lambda}{}_{Lk\tau}\gamma_{l\tau}\phi^J{}_{LK\tau}(\mathrm{r}_\tau) \quad \text{(III.27)}$$

Et dans la région de l'écart, la fonction d'onde a la forme :

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A^{K\lambda}{}_{Lk\tau}H_{Lk\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S^{K\lambda}{}_{Lk\tau}\gamma_{l\tau}J_{Lk\tau}(\mathrm{r}_\tau) \quad \text{(III.28)}$$

Où $A\ K\lambda\ Lk\tau$ sont les coefficients de variation du problème aux valeurs propres de la méthode (LMTO) et $S\ K\lambda\ Lk\tau$ sont leurs convolutions avec des constantes structurelles, à savoir :

$$S^{K\lambda}{}_{Lk\tau} = \sum_{L'\tau'} S^K{}_{L\tau L'\tau'}(k)A^{K\lambda}{}_{L'k\tau'} \quad \text{(III.29)}$$

III.7. Calcul de la densité de charge :

La densité de charge se compose de deux composants, la densité de charge totale, la sphère (M.T) et densité de charge extra-sphère (M.T).

La densité de charge dans la sphère (M.T) est donnée comme le développement harmonique sphérique.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau)i^{l''}Y_{L''}(\hat{r}_\tau) \quad \text{(III.30)}$$

Il en est de même pour la densité de charge (M.T) en dehors de la sphère. Pour calculer la densité de charge, il faut calculer l'intégrale selon la zone de Brillouin $T\ (i)\ L'k'L$k, en

utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels ,ces par exemple, l'intégrale se réduit à l'intégrale irréductible de la zone de Brillouin,

Par exemple.

$$T^{\tau(i)}{}_{L'k'Lk} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A^{K\lambda *}{}_{L'k'\tau} B^{K\lambda}{}_{Lk\tau} \quad \text{(III.31)}$$

Ils sont ensuite symétrisés selon le groupe cristallographique selon l'équation suivante :

$$T^{\tau(i)}{}_{lm'k'lk} = \sum_{\gamma} \sum_{m\,1m\,2} U^{l'*}{}_{m'ml}(\gamma) T^{g-1(i)}{}_{l'm1k'lm2k} U^{l}{}_{mm2}(\gamma) \quad \text{(III.32)}$$

III.8. L'harmonique sphérique :

La fonction harmonique sphérique Y est la vraie fonction de la partie angulaire de l'équation de La place et est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{m+\frac{|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad \text{(III.33)}$$

L'ortho normalisation est effectuée dans la sphère S.

$$\int_s Y^*{}_{l'm'}(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\,\hat{r} = \delta_{l'l}\delta_{m'm} \quad \text{(III.34)}$$

P m l est le polynôme de Legendre augmenté et αlm est le coefficient standardisation. Le développement des deux harmoniques sphériques est donné par :

$$Y^*{}_{L'}(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C^{L''}{}_{L'L} Y_{L''}(\hat{r})$$

$$C^{L''}{}_{L'L} = \int_s Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r})\, Y^*{}_L(\hat{r}) d\,\hat{r} \quad \text{(III.35)}$$

III.9. Augmentation LAPW et LMTO :

Amélioré en coupant l'espace en sphères de muffins centrées sur divers noyaux et une zone d'espace, qui est la zone qui se forme entre les sphères. Dans chaque sphère atomique, la fonction d'enveloppe analytique est remplacée par solution numérique de l'équation de Schrodinger, qui devient lisse sur la surface sphère. Cette solution peut être facilement calculée car l'énergie potentielle est à peu près sphérique, permettant différentes solutions à l'équation radiale de Schrödinger plus précisément, dans le cadre de la définition de l'ensemble de base, les potentiels proches du noyau sont considérés comme sphériques, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard.

La différence entre l'utilisation des méthodes entièrement électroniques améliorées est l'ensemble des fonctions d'enveloppe qu'elles utilisent. Cette sélection est limitée par la tâche. D'autre part, toutes les demandes doivent être calculées, y compris les intégrales qui se

chevauchent et les éléments de la matrice Hamiltonienne, ainsi que la norme au carré de la fonction d'onde de densité de sortie. D'autre part, l'ensemble de base doit être aussi simple que possible pour permettre d'effectuer des calculs dans un temps court et limité. La méthode LAPW (Linear Augmented Plane Wave) utilise une onde plane comme fonction d'enveloppe. Chaque fonction d'enveloppe est uniformément répartie sur la cellule unitaire et est indépendante du site. Le principal avantage de cette option est la simplicité. L'inconvénient est que, selon le système, de nombreuses fonctions de base souvent nécessaire. La méthode Linéare Muffin Tin Orbit (LMTO) est plus compliqué. La fonction d'enveloppe est la "fonction de Hankel solide".

$$H_L(\hat{\mathrm{r}}) = h_i(kr)Y_L(\hat{\mathrm{r}}) \qquad \text{(III.36)}$$

Ils consistent en des fonctions de Hankel radiales multipliées par des harmoniques sphériques d'angles. Le moment cinétique est bien défini L= (l, m) et il est centré sur un atome particulier dans le cristal où il y a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont illustrées à la Figure 2.2

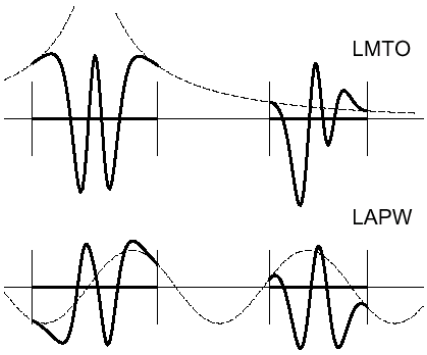


Figure III.2: une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.

III.10. Avantages de la méthode (LMTO) :

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

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

- Une conséquence de petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

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

$$-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r) \text{ ou } \varepsilon = -k^2 \quad \text{(III.37)}$$

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

L'ensemble de base de la méthode (LMTO) peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour contruire et examiner un pseudo-potentiel approprié.

❖ **Les inconvénients principaux :**

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

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode (LMTO), un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, Donc, la valeur de l'opérateur du gradient entre deux fonctions d'onde.

Références de chapitre III :

[1] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).

[2] K.H.Weyrich and al.Phys Rev B.38, 2 p(1392-1396)(1988)

[3] J.M. Wills, O.Eriksson,M.Alouani et D.L. Price in elecronique structure and physical properties of solids.edited by H.dreyss´e (springer verlag ,berlin 2000) pp 148,147.

[4] S. Savrasov and D. Savrasov.Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).

[5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).

[6] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).

[7] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).

[8] O. K. Andersen, Phys. Rev B12, 3060 (1975).

[9] G. B. Bachelet, D. R. Haman & M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

[10] Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).

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

CHAPITRE 4 :

Résultat et discussion

IV.1. Introduction

La détermination des propriétés structurales est l'étape la plus importante pour développer les autres propriétés Physiques (électronique magnétique, thermodynamique) d'un matériau. Les propriétés structurales consistent à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B'. C'est pourquoi, nous avons effectué un calcul de l'énergie totale pour des valeurs du paramètre du réseau au voisinage du paramètre expérimental.

IV.2. Détail de calcul :

Les calculs donner par le code **Mstudio Mindlab 5.0** qui utilise une base plus parfaite que celle d'autres programmes conçus pour la détermination des propriétés structurales des alliages. Ce code s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est une approche universelle de la mécanique quantique **[1],**

Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA paramétré par Perdew-Wang et l'approximation de la densité de spin locale LSDA développée par Perdew- Burke **[1,4, 5].** Les différents résultats, représentés dans ce chapitre, sont obtenus à l'aide d'un calcul DFT.

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation LDA paramétrée par Perdew et Wang **[6-7].**

IV.2.1. Données structurales :

Le composé MnZrTi Cristallise dans une structure cubique à faces centrée (CFC). Toutes les informations concernant ce alliage est présentée dans les tableaux (Tableau.IV.1) et (Tableau IV-2).

Tableau.IV.1.les positions des atomes, la configuration électronique et le nombre atomique.

L'atome	Les positions des atomes	Nombre atomique	La configuration électronique
Mn	(0, 0, 0)	25	[Ar] $4s^2\ 3d^5$
Zr	(0.5, 0.5, 0.5)	40	[Kr] $5s^2\ 4d^2$
Ti	(0.75, 0.75, 0.75)	22	[Ar] $4s^2\ 3d^2$

Tableau IV-2 : Constante de maille, groupe d'espace MnZrTi

Matériaux	Par.de maille (A°)	Par.de maille $(u.a)^3$	Groupe d'espace
MnZrTi	5.80	10.96	216 (F-43m)

Remarque :

A $(u.a)^3$ = a (A°) /0.529177, Lineare mixing = 0.1, Nbre d'itérations=50

Rayon réciproque de MTS = 16.97056 2pi/a

Tableau IV.3 : les deux tableaux qui paramètres utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

Matériaux	RMTS (LSDA)		Nbre d'onde plane	Ecut-off (Ry)	Energie Total
MnZrTi	Mn	2.001	5064	143.863	-11207.554
	Zr	2.001			
	Ti	1.847			

L max	**R max**	**G max**	**S max**	**Volume $(u.a)^3$**
6	2.462	9.848	4.210	175.649

IV. 2.2. Structure de composé MnZrTi :

Les structures cristallines de ces composés sont très importantes dans l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques.

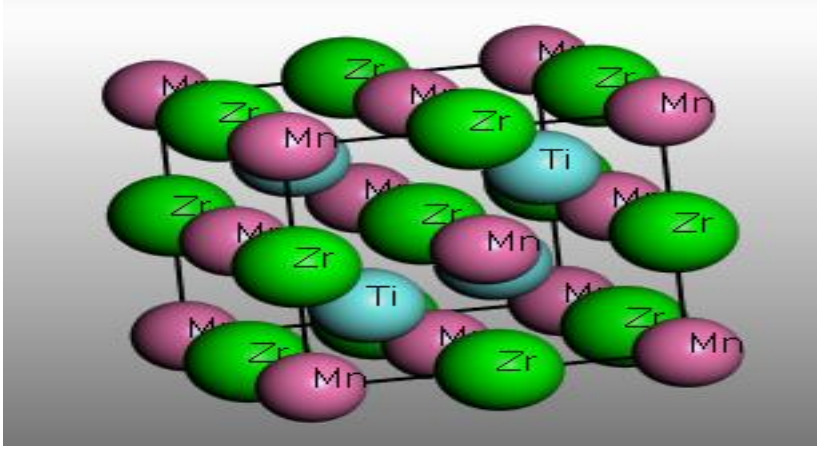


Figure. IV.1. Structure cristalline de composé MnZrTi mailles conventionnelle Tell que X=Mn, Y=Zr, Z=Ti.

IV.3. Propriétés structurales :

La DFT permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système atomique. Nous pouvons donc optimiser les paramètres géométriques de cet alliage, en calculant les énergies pour différents volumes. Le volume qui minimise l'énergie, est celui de l'état fondamental. Donc, il est primordial de calculer les propriétés structurales de nos composés afin de comprendre le comportement de ces matériaux du point de vue microscopique.

Pour déterminer le paramètre de réseau, le module de rigidité et sa dérivée par rapport à la pression, nous avons procédé au calcul de l'énergie totale dans un intervalle qui varie entre (-2%) et (+2%) au voisinage du paramètre expérimental en utilisant l'équation d'état de Murnaghan citée dans le chapitre précédent **[8].**

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

Les figures (Figure IV.2), (Figure IV.3) : représentent l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant Origin 5.0

Les courbes E = f(V) pour LDA et LSDA sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan :

Le tableau suivant reporte les résultats de calculs effectués :

$A_0\ (u.a)^3$	$V(u.a)^3$	LDA	LSDA
		E(Ry)	E(Ry)
9.51	215.021	-11207.091	-11207.090
9.71	228.875	-11207.207	-11207.204

9.91	243.310	-11207.309	-11207.297
10.11	258.341	-11207.374	-11207.372
10.32	273.987	-11207.431	-11207.432
10.53	291.894	-11207.476	-11207.474
10.74	309.708	-11207.506	-11207.503
10.96	326.133	-11207.530	-11207.520
11.18	349.354	-11207.531	-11207.524
11.40	370.386	-11207.524	-11207.519
11.64	393.260	-11207.509	-11207.506
11.86	417.056	-11207.487	-11207.493
12.10	442.890	-11207.457	-11207.457

A partir du tableau précédent, nous avons obtenu les deux courbes suivantes :

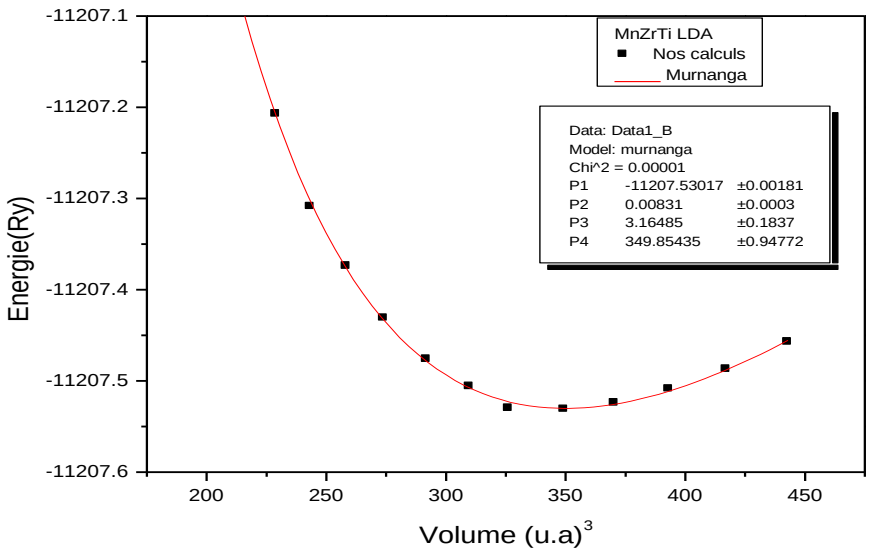


Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage MnZrTi (LDA).

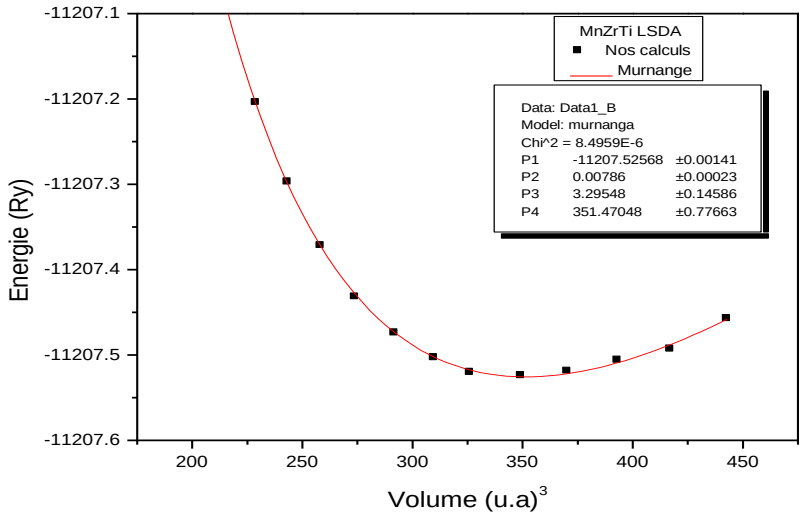


Figure IV.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage MnZrTi (LSDA).

On Remarque que le matériel est plus stable dans la phase ferromagnétique

Après la minimisation de l'énergie, les propriétés structurales sont affectées dans le tableau (IV.3). Ce tableau regroupe toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau a_0, le module de compression B_0 et sa dérivé B' qui sont calculées par la méthode FP-LMTO en utilisant l'approximation LSDA.

LDA			LSDA		
A0	B	B'	A0	B	B'
8.89 Exp : 10.96	122.173	3.296	8.89 Exp :10.96	115.566	3.296

IV.4. Propriétés électroniques :

La structure de bandes de *MnZrTi* a été étudiée en utilisant les paramètres de la maille à l'état d'équilibre obtenus dans la séquence « propriétés structurales ».

Les structures de bandes polarisées par spin, calculées selon les directions de haute symétrie dans la 1ère zone de Brillouin à la constante de réseau à l'état d'équilibre. Ces spectres sont calculés pour le spin-up et le spin-down en utilisant l'approximation LSDA.

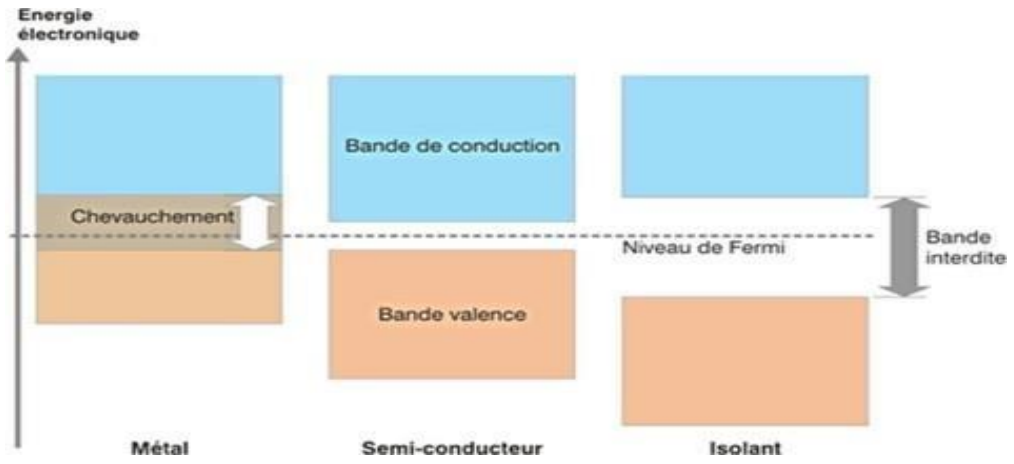


Figure.IV.4 : Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi**.[9]**

L'étude de la bande sur le composé MnZrTi comme suit :

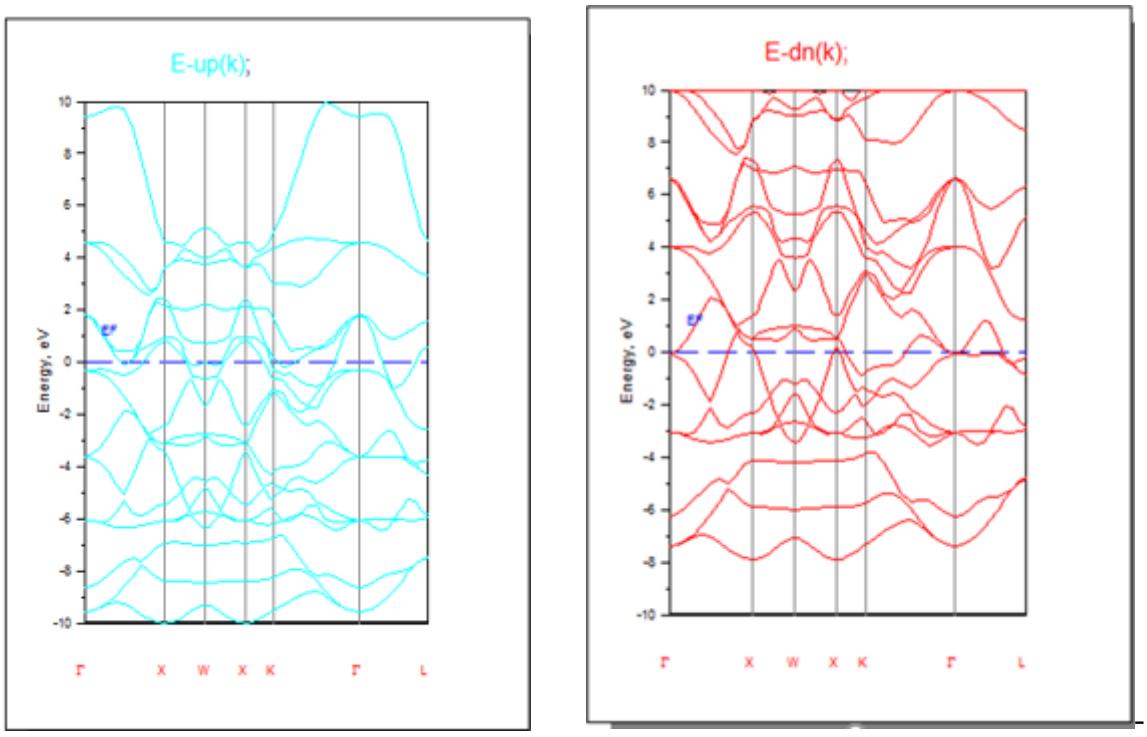


Figure IV.5 : Structure de band électronique de MnZrTi (spin up). -Structure de band électronique de MnZrTi (spin dn).

- la valeur de Energie de Fermi (EF):

  MnZrTi : E fermi= 25.715 (eV)

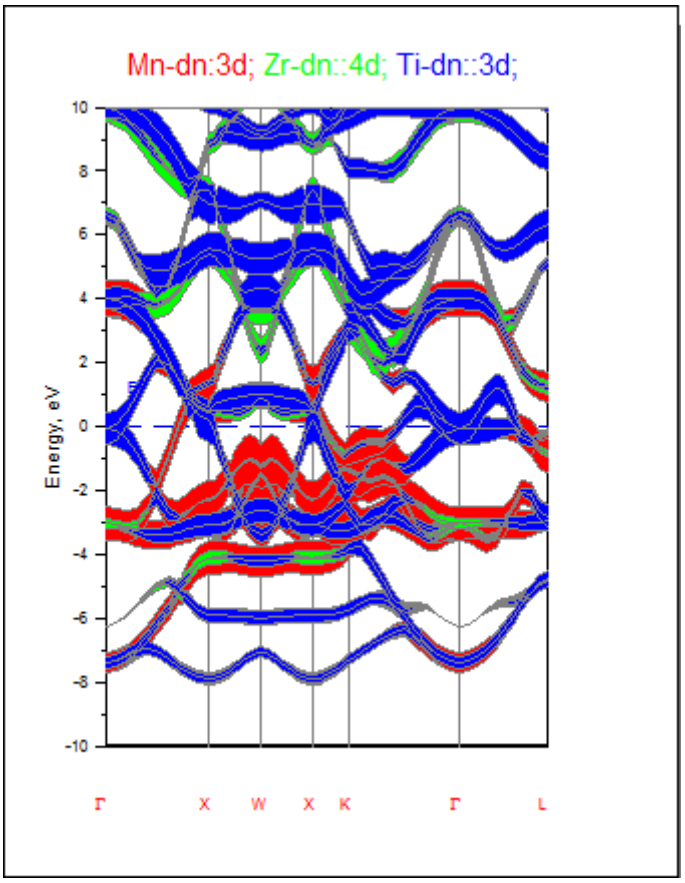


Figure IV.6 : Ces spectres sont calculés pour le spin-up et le spin-down en utilisant l'approximation LSDA

La structure de bandes de MnZrTi, a été étudiée en utilisant les paramètres de la maille à l'état d'équilibre obtenus dans la séquence « propriétés structurales » avec l'approximation LDA. Les structures de bandes polarisées par spin, calculées selon les directions de haute symétrie dans la 1ère zone de Brillouin à la constante de réseau à l'état d'équilibre, sont représentées dans la **figure (IV.6).** Ces spectres sont calculés pour le spin-up et le spin-down en utilisant l'approximation LSDA. Comme on le voit, les états de la bande de conduction et de la bande de valence sont superposés ou entassés et n'ont pas d'énergie interdite au niveau de Fermi dans les deux sens à la pression 0Gpa. Par conséquent, note matériau possède un comportement métallique. On observe pour le matériau *MnZrTi*, que la bande de valence est dominée par les états du métal de transition Ti-3d avec une faible contribution des états Zr-4d et Mn-3d. Au-dessus de l'énergie de Fermi, la contribution des états Ti-3d est considérable avec une très faible contribution des états Mn-3d et Zr-4d. Néanmoins, la bande de conduction est envahie par les états Ti-3d. Il est clair que la dominance des états de Mn-3d est moyenne avec une faible présence d'états de Zr-4d.

IV.5. Propriétés Magnétiques :

Le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminue du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau qui suit :

Tableau IV.5 : Le moment magnétique pour alliage MnZrTi :

Moment magnétique (μB)				
Matériaux	mMn	mZr	mTi	Mtotale
MnZrTi	0.2343184^-1	-0.1445666^-2	-0.7763123^-2	-45.237

Avec : $\mu B = 9.27400949 * 10^{-24}\ JT^{-1}$

Alors : -45.237 μB= -4.195 $JT-1$

Le moment magnétique =M(Mn)+M(Zr)+M(Ti)

Puisque :

m total (μB) > 2 les matériaux sont ferromagnétiques, cela confirme les résultats précédents

D'après les résultats, nous pouvons dire que le composé MnZrTi est magnétisme.

IV.6. Propriétés thermodynamiques :

IV.6.1. La capacité calorifique :

	-20	-10	0	10	30	40
0	0	0	0	0	0	0
100	26.174	22.616	19.784	17.492	14.014	12.671
200	55.081	52.251	49.687	47.352	43.220	41.374
300	65.384	63.699	62.119	60.636	57.897	56.618
400	69.768	68.666	67.625	66.645	64.814	63.947
500	72.050	71.249	70.498	69.788	68.480	67.863
600	73.425	72.789	72.197	71.652	70.653	70.184
700	74.359	73.822	73.320	72.866	72.057	71.683
800	75.046	74.566	74.118	73.723	73.035	72.723
900	75.591	75.148	74.728	74.365	73.755	73.484

1000	76.047	75.614	75.215	74.876	74.316	74.071
2000	78.951	78.569	78.055	77.640	77.063	76.850
3000	81.002	80.826	80.170	79.571	78.737	78.445

Cependant la capacité calorifique Cp représentée dans la figure (IV.7), augmente fortement avec l'augmentation de la température au dessous de 500 K. Au-delà de celle-ci, elle augmente faiblement avec l'augmentation de la température. On note bien que la capacité calorifique de notre alliage diminue avec l'augmentation de la pression.

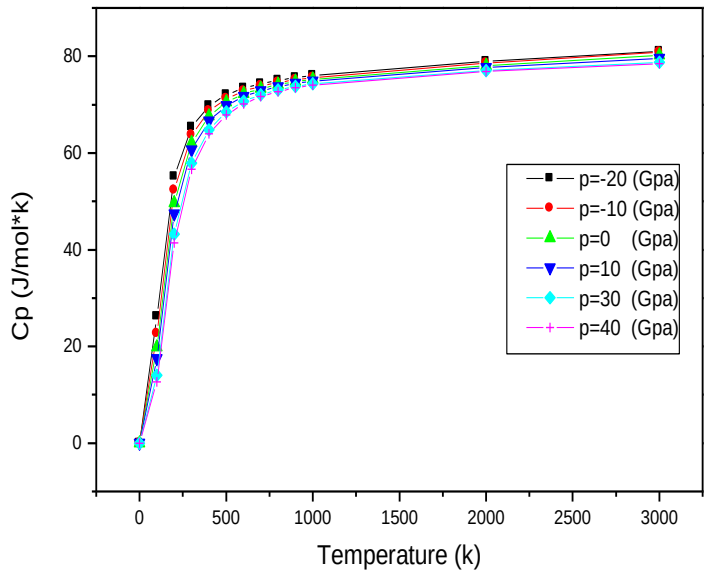


Figure (IV.7) : Variation de la capacité calorifique Cp en fonction de la température à différentes pressions pour MnZrTi

IV.6.2. Capacités calorifiques :

	-20	-10	0	10	30	40
0	0	0	0	0	0	0
100	26.147	22.599	19.772	17.483	14.010	12.668
200	54.845	52.065	49.538	47.230	43.133	41.299
300	64.890	63.286	61.770	60.336	57.662	56.407
400	69.019	68.028	67.076	66.162	64.422	63.590
500	71.056	70.391	69.749	69.129	67.936	67.361
600	72.193	71.721	71.264	70.819	69.958	69.540
700	72.891	72.540	72.197	71.863	71.217	70.902
800	73.347	73.076	72.811	72.553	72.051	71.805

900	73.662	73.446	73.235	73.029	72.629	72.433
1000	73.887	73.712	73.540	73.373	73.046	72.886
2000	74.606	74.563	74.519	74.477	74.394	74.353
3000	74.736	74.717	74.698	74.679	74.643	74.625

Les variations des capacités calorifiques C_V en fonction de la température à des pressions allant de -20 à 40 Gpa sont représentées sur la **figure (IV.8).** On note que les graphes contiennent deux parties : lorsque T <500 K, la capacité calorifique C_V est fonction de la température et de la pression de manière presque linéaire. A plus haute température (T> 500 K) C_V tend vers la limite Petit et Dulong **[18],** qui est caractéristique des matériaux solides à haute température.

Au-delà de 500 K C_v s'approche de 71 J/mol.k pour MnZrTi.

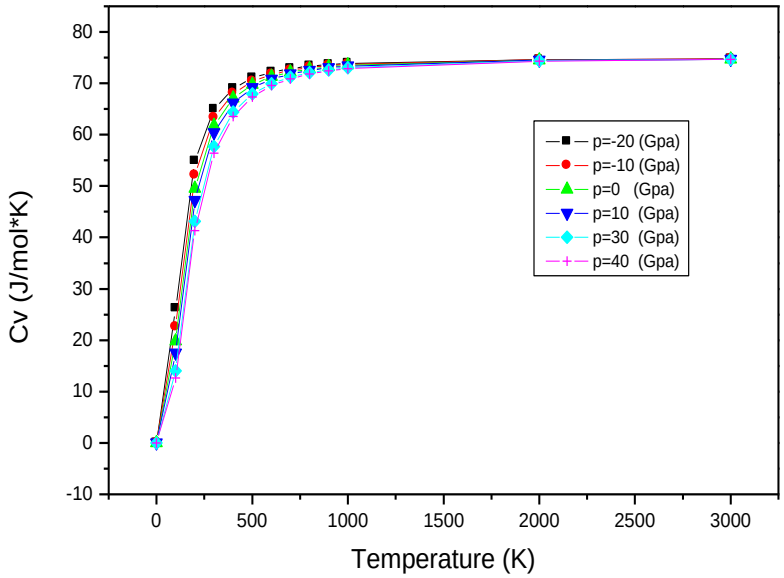


Figure (IV.8) : Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour *MnZrTi*.

IV.6.3. Module de compressibilité :

	-20	-10	0	10	30	40

0	164.71	197.46	230.52	263.50	329.29	362.14
100	164.60	197.56	230.50	263.34	329.01	361.87
200	163.82	196.85	229.88	262.76	328.36	361.17
300	163.22	195.72	228.74	261.79	327.67	360.52
400	162.59	195.06	227.93	260.85	326.62	359.49
500	161.73	193.92	227.03	260.18	326.03	358.74
600	161.23	193.87	226.45	259.06	324.59	357.45
700	161.12	192.51	225.11	258.17	324.17	357.00
800	160.17	191.84	224.49	257.36	323.12	355.92
900	159.54	190.63	223.53	256.68	322.52	355.25
1000	158.86	190.68	223.03	255.58	321.02	353.86
2000	155.02	182.68	214.49	247.26	312.74	345.32
3000	153.33	177.29	206.59	238.39	303.39	336.68

La **figure (IV.9)** représente la variation du module de compressibilité *B* en fonction de la température, à différentes pressions. On aperçoit que le module de compressibilité est presque constant de 0 à 500 K et décroît linéairement quand la température augmente au-delà de 500 K. La compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à pression constante et à *T* constante *B* augmente avec l'augmentation de la pression.

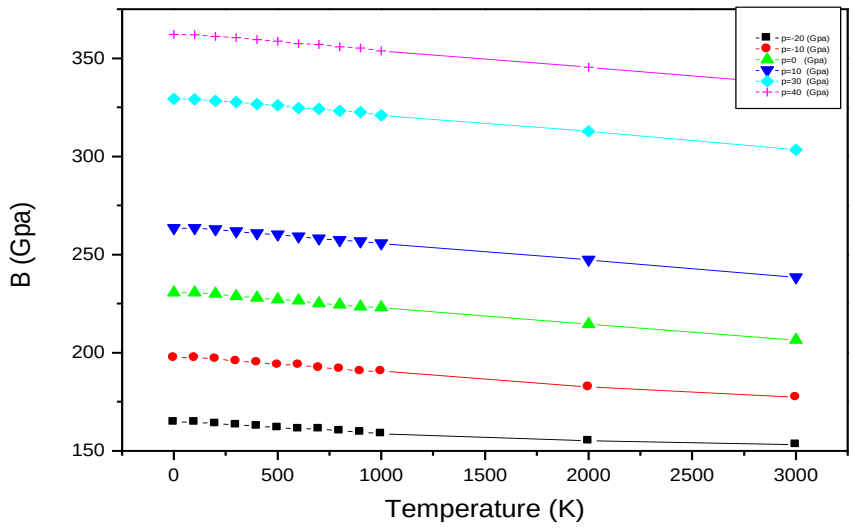


Figure (IV.9) Variation du module de compressibilité *B* en fonction de la température à différentes pressions pour MnZrTi.

IV.6.4. L'entropie :

	-20	-10	0	10	30	40
0	0	0	0	0	0	0
100	11.364	9.348	7.875	6.780	5.189	4.618
200	40.034	35.587	32.041	29.134	24.604	22.794
300	64.655	59.297	54.907	51.223	45.291	42.840
400	84.138	78.388	73.630	69.594	63.008	60.249
500	99.986	94.011	89.053	84.832	77.902	74.984
600	113.228	107.146	102.078	97.745	90.595	87.574
700	124.632	118.460	113.293	108.876	101.597	98.515
800	134.608	128.364	123.134	118.668	111.289	108.158
900	143.493	137.182	131.986	127.386	119.937	116.769
1000	151.456	145.119	139.808	135.261	127.737	124.538
2000	205.170	198.538	192.920	188.130	180.251	176.908
3000	237.566	230.825	224.985	219.985	211.817	208.377

L'entropie S est représentée par la **figure (IV.10)** pour *MnZrT ;* On voit que l'entropie S augmente fortement jusqu'à ce que la température atteigne 500K.

Au dessus de cette valeur S augmente de manière presque linéaire avec l'augmentation de la température. Toutefois, elle diminue avec l'augmentation de la pression.

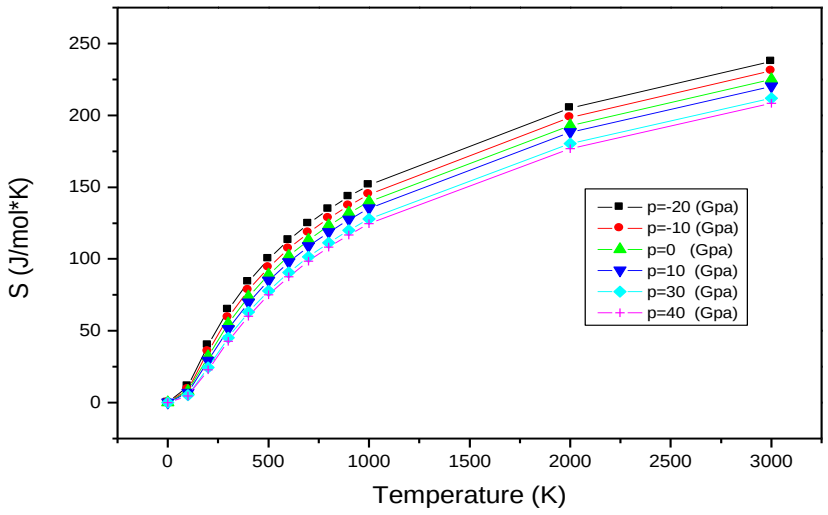


Figure (IV.10) : Variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions de *MnZrTi*

IV.6.5. L'énergie interne :

	-20	-10	0	10	30	40
0	14.50	15.75	16.88	17.93	19.81	20.65
100	15.32	16.43	17.46	18.42	20.19	21.02
200	19.59	20.36	21.10	21.80	23.15	23.79
300	25.65	26.20	26.74	27.26	28.27	28.76
400	32.35	32.78	33.20	33.61	34.40	34.79
500	39.35	39.70	40.04	40.38	41.02	41.34
600	46.51	46.80	47.09	47.37	47.92	48.19
700	53.76	54.01	54.26	54.50	54.97	55.20
800	61.06	61.28	61.50	61.71	62.13	62.33
900	68.41	68.60	68.80	68.99	69.36	69.54
1000	75.78	75.96	76.13	76.30	76.64	76.80
2000	150.11	150.20	150.28	150.37	150.54	150.62
3000	224.77	224.83	224.89	224.94	225.05	225.11

La **figure (IV.11)** représente la variation de l'énergie interne U en fonction de la température à différentes pressions. L'énergie interne augmente avec l'augmentation de la température.

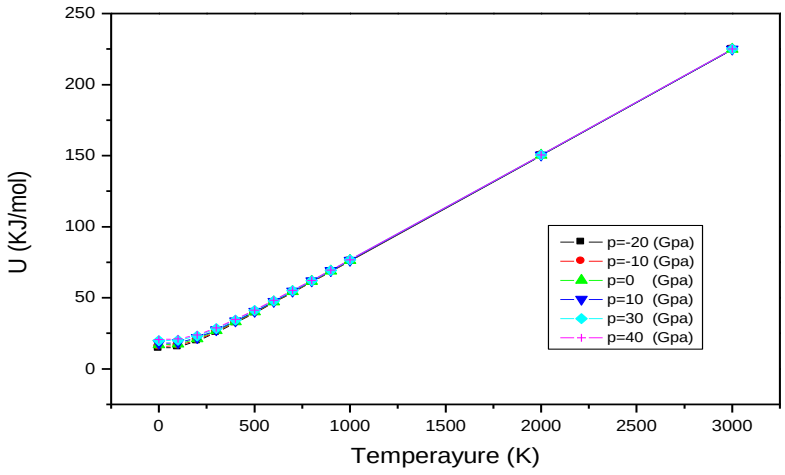


Figure (IV.11) : Variation de l'énergie interne U en fonction de la température à différentes pressions de *MnZrTi*.

IV.7. Propriétés optiques :

Propriétés optiques décrivent la façon dont un matériau interagit avec la lumière, englobant des caractéristiques telles que l'absorption, la transmission, la réflexion et l'émission. Ces propriétés indiquent comment un matériau interagit avec le rayonnement électromagnétique, offrant des informations précieuses pour diverses applications, notamment les panneaux photovoltaïques, les capteurs et les dispositifs optoélectroniques **[11].**

IV.7.1. Fonction diélectrique.

La fonction diélectrique, souvent désignée par le symbole ε(epsilon), est un concept fondamental dans l'étude de l'interaction des ondes électromagnétiques avec les matériaux. C'est une quantité complexe et est souvent représentée par E(0), où w est la fréquence angulaire de l'onde électromagnétique. Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont désignées respectivement par E1(0) et E2(0) **[12].**

La fonction diélectrique décrit comment un matériau réagit à un champ électrique appliqué et fournit des informations importantes sur les propriétés optiques du matériau, y compris sa capacité à transmettre, réfléchir ou absorber la lumière à différentes fréquences.

Les pics observés dans les composantes réelles ou imaginaires de la fonction diélectrique peuvent indiquer un comportement résonant. Ces résonances sont souvent liées à des transitions électroniques, à des modes vibrationnels ou à d'autres interactions au sein du matériau. La partie imaginaire $E_2(0)$ correspond à des bandes d'absorption, signifiant une absorption d'énergie au sein du matériau. La position et l'intensité de ces pics offrent des informations précieuses sur les propriétés électroniques et optiques du matériau. La partie réelle, &,(0), se rapporte à l'indice de réfraction du matériau et indique de combien la vitesse de la lumière est réduite dans le matériau par rapport au vide. Ceux-ci sont souvent associés à des transitions électroniques ou à des modes vibrationnels.

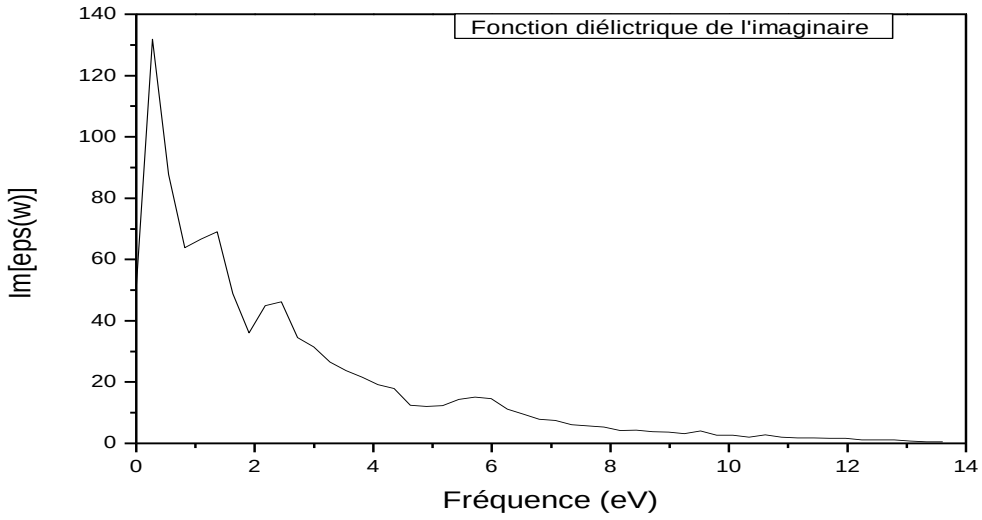


Figure.IV.12 : La fonction diélectrique d'imaginaires.

La figure montre la fonction tampon. Les valeurs maximales de $\varepsilon_1(0)$ atteignent 131,914 à 0,027 (eV), quatre pics significatifs sont observés entre 0 et 14 (eV).

L'apparition de pics multiples dans un isolant est souvent associée à des transitions entre différents états électroniques dans les matériaux à bande interdite indirecte. Dans de tels matériaux, les transitions impliquent des changements d'énergie et d'impulsion, ce qui entraîne une distribution plus large des pics.

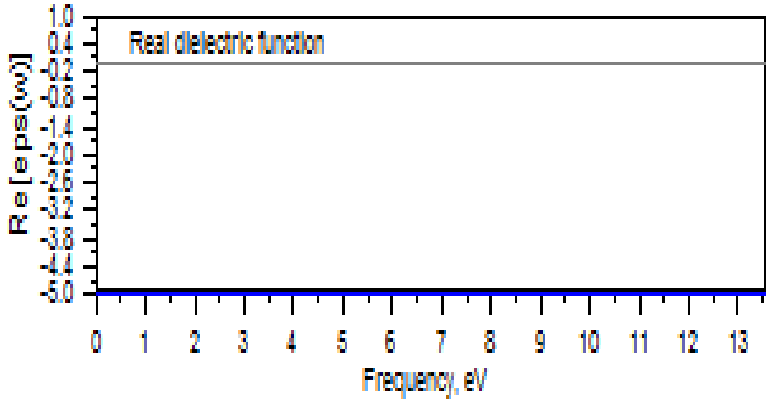


Figure IV.13 : La fonction diélectrique réelle.

L'indice de réfraction est constant dans les propriétés optiques des alliages, cela indique que l'alliage conserve des caractéristiques optiques stables sur une certaine plage de fréquences ou de longueurs d'onde de la lumière."

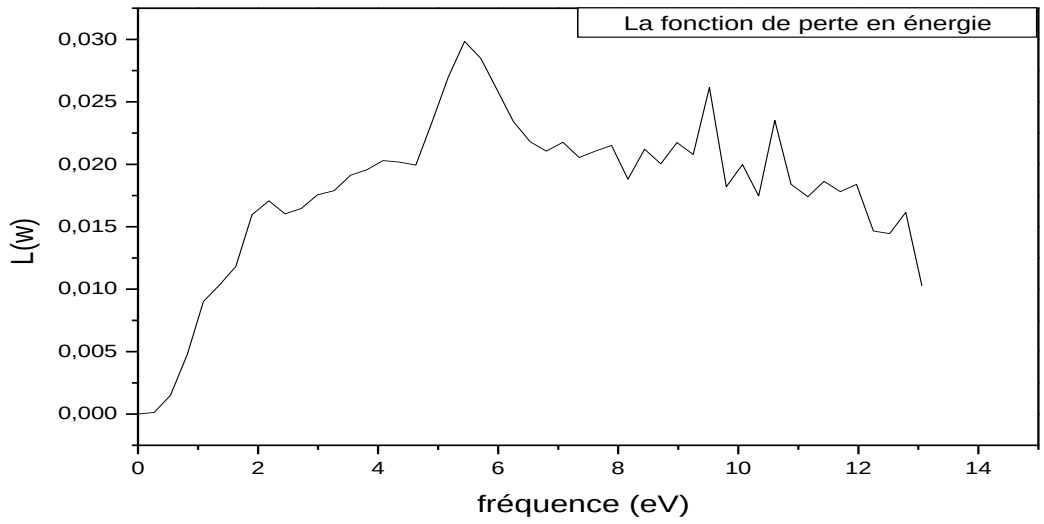


Figure.IV.14 : la variation de la fonction de perte en énergie

La figure représente la variation de la fonction de perte en énergie, qui est un paramètre optique important. Sept pics importants ont été trouvés, le plus important à 5,44 (eV), indiquant une diminution rapide de la réflectance.

Référence de chapitre 4

[1] [1] R. Parr & W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York, (1989).

[2] [2] Savrasov SY. Linear-response theory and lattice dynamics: a muffin-tin-orbital approach. Phys Rev B. 1996; 16470-16486

[3] [3] S. Savrasov, D. Savrasov. Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces. Phys. Rev. B 46 (1992) 12181-12195.

[4] [4] Perdew. J. P, Kurth. S, Zupan. A, Blaha. P., Phys. Rev. Lett., 82, (1999), 2544.

[5] [5] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, vol.77, (1996) 3865.

[6] [6] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).

[7] [7] J. P. Perdew, Physica B 1, 172 (1991).

[8] [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

[9] [9] T. Takabatake, E. Matsuoka, S. Narazu, K. Hayashi, S. Morimoto, T. Sasakawa, K. Umeo, M. Sera, Roles of spin fluctuations and rattling in magnetic and thermoelectric properties of AT4Sb12 (A= Ca, Sr, Ba,La; T=Fe, Ru, Os) Physica B:383 (2006) 93-102

[10] [10] Petit AT, Dulong PL Recherches sur quelques points important de la théorie de la chaleur. Ann Chim Phys. 1819; 10: 395-413.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

On a étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamique et optique pour le compose Half-Heusler MnZrTi par l'approximation LDA et LSDA à potentiel total (FP-LMTO) avec le code Mstudio Mindlab 5.0. Sous le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), pour le but d'exploiter ces caractéristiques.

Les résultats donner constante de la maille a_0, le module de compressibilité B et sa dérivée B' sont on accord avec les résultats théoriques. La structure de bandes montre un gap direct (spin-dn) et un chevauchement (spin-up).

A la niveau structural, possède une structure cubique à faces centrées (CFC), où les atomes (Mn), (Zr) et (Ti) occupent des positions spécifiques dans le réseau cristallin. Cette organisation spatiale précise influe sur les propriétés électroniques, magnétiques et thermodynamique de ces matériaux.

A la niveau électronique, présenter des propriétés de métal, en fonction des paramètres structuraux. Les calculs prédictifs basés sur des méthodes théoriques, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettent de déterminer les bandes d'énergie électroniques, les états de valence et de conduction, ainsi que les niveaux de Fermi de ce matérial.

A la niveau magnétiques , on calculer les moments magnétiques de composé. Ces résultats donner des informations sur les propriétés magnétiques des matériaux pour ces applications dans le domaine de la spintronique, les résultats nous ont montré que ce composé est magnétique.

A la niveau thermodynamique, Nous obtenons des informations sur les propriétés thermiques de ce composé MnZrTi telles que Cp, Cv, B, S et U, qui aident à comprendre l'effet de la chaleur sur le composé et comment il se comporte à différentes températures et pressions.

A la niveau optique, les propriétés optiques décrivent la façon dont un matériau interagit avec la lumière, englobant des caractéristiques telles que l'absorption, la transmission, la réflexion et l'émission. Ces propriétés indiquent comment un matériau interagit avec le rayonnement électromagnétique

De cette étude, nous concluons que ce composé MnZrTi est métal. Les résultats expérimentaux confirment les résultats de cette recherche

En conclusion, l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamique et optiques des Half-Heusler de composé MnZrTi à l'aide de la méthode FP

LMTO a donner des informations précieuses sur de matérial. Ces résultats peuvent contribuer à une bien compréhension de ce composé et à leur utilisation dans divers domaines technologique.