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

Thème

Etude prédictive des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des full Heusler de type Co2MnX tel que (x=As,Sb)

Présentés par :

- DJAZIRI DJIHAD
- BOUSSERIA HAKIMA

Soutenu le:18/06/2023

Devant le jury:

Dr. SAIDOUNE Fatma Zohra	MCB	Président	Univ. Médéa
Dr. DIDI Faouzi	MCB	Examinateur	Univ. Médéa
Dr.IBRIR ABDELLAH	MCB	Examinateur	Univ. Médéa
Dr. AMARI Malika	MCA	Encadreur	Univ. Médéa
Dr. GUEZMIR Ameur	MCB	Co-Encadreur	Univ. Médéa

Promotion2023

Remerciement

Tous d'abord nous tenons à remercie le bon ***Dieu*** *tout puissant et miséricordieux de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.*

Nous exprimons nos profondes gratitudes et respectueuses reconnaissances à notre encadrant 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 d'afin d'étude.*

Nos remerciements vont aux membres du jury ***M^{me} SAIDOUNE Fatma Zohra , Dr. Faouzi DIDI, Dr. IBRIR ABDELLAH*** *et* ***Dr. GUEZMIR Ameur,*** *qui m'ont fait l'honneur d'accepter de jurer notre travail.*

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 d'enseignement qui nous a été dispensé.

Dédicace

*Remercier **ALLAH** pour sa bénédiction. En tant que symbole d'amour et d'affection, je dédie fièrement cet humble travail à tous mes proches :*

** Ma chère maman**, YAMINA**, qui a travaillé pour mon succès avec son amour, son soutien, ses sacrifices et ses précieux conseils pour toute son aide et sa présence dans ma vie.*

** Mon cher père **BOUJEMAA** qui peut être fier et trouve ici le résultat de nombreuses années de sacrifice et de privation pour m'aider à avancer dans la vie.*

*** Que Dieu vous protège, et le succès est toujours à ma portée afin que je puisse vous réjouir.*

** Mes chers frères **OMAR** et **IBRAHIM**, et ma belle- sœur **NAIMA**, que Dieu vous accorde santé, bonheur et réussite.*

*A mon grand-père **ABD AL RAZZAQ** et ma grand-mère **TUNAS**, merci pour vos encouragements et vos prières.*

A mes grands-parents, que Dieu leur fasse miséricorde.

Je remercie sincèrement tous les membres de ma famille mes oncles et tantes,

A mes chers amis et collègues. A mon cher partenaire,

***DJAZIRI DJIHAD**, qui a toujours été à mes côtés*

Elle n'a jamais cessé de m'encourager

Merci à tous ceux qui me soutiennent

BOUSSERIA HAKIMA

Dédicace

*Remercier **ALLAH** pour sa bénédiction En tant que symbole d'amour et d'affection, je dédie fièrement cet humble travail à tous mes proches:*

** Ma chère maman**, HAMIDA**, qui a travaillé pour mon succès avec son amour, son soutien, ses sacrifices et ses précieux conseils pour toute son aide et sa présence dans ma vie.*

** Mon cher père **MANSOUR** qui peut être fier et trouve ici le résultat de nombreuses années de sacrifice et de privation pour m'aider à avancer dans la vie.*

*** Que Dieu vous protège, et le succès est toujours à ma portée afin que je puisse vous réjouir.*

** Mes chers frères, **ISLEM** et **ABD EL WAHAB***

*Et ma belle-sœur **HIND**, que Dieu vous accorde santé, bonheur et réussite.*

*A ma grand-mère **BAHIA**, merci pour vos encouragements et vos prières.*

A mes grands-parents, que Dieu leur fasse miséricorde.

Je remercie sincèrement tous les membres de ma famille mes oncles et tantes,

*A mes chers amis et collègues. A mon cher partenaire**,***

***BOUSSERIAHAKIMA**, qui a toujours été à mes côtés*

Elle n'a jamais cessé de m'encourager

Merci à tous ceux qui me soutiennent

DJAZIRI DJIHAD

ملخص:

يهتم موضوع هذه الأطروحة، في إطار دراسة أولية، بدراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية لسبائك Heusler للمركبات Co_2MnSbو Co_2MnAs باستخدام الطريقة الخطية لمدارات المافن والقصدير (FP-LMTO). تعتمد هذه الطريقة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يتم وصف طاقة التبادل والارتباط في تقريب الكثافة المحلية (LDA) و (LSDA) باستخدام معلمات Perdew.

تتوافق الخصائص المحسوبة جيدًا مع البيانات التجريبية المتوفرة في الأدبيات.

وفقًا لنتائج الخصائص المحسوبة، يمكن ملاحظة أن هذه المواد عبارة عن مواد شبه معادن لمركب Co_2MnAs وشبه موصل لمركب Co_2MnSb

الكلمات الدالة:

إلكتروني، بصري ; LSDA; LDA ;FP-LMTO ;DFT ;Heusler

Abstract :

The subject of this thesis is interested, within the framework of a first principal study, in the study of the structural, electronic, magnetic and optical properties of HeuslersCo_2MnSb and Co_2MnAs alloys using the linear method of muffin-tin orbitals (FP -LMTO). This method is based on density functional theory (DFT). The exchange and correlation energy are described in the local density approximation (LDA) and (LSDA) using Perdew parameters.

The calculated properties are in good agreement with the experimental data available in the literature.

According to the results of the calculated properties, it can be seen that these materials are semi-metals for the Co_2MnAs compound and semi-conductor for the Co_2MnSb compound.

Key words: Heusler; DFT; Electronics; Optics; FP-LMTO; LDA; LSDA;

Résumé :

Le sujet de ce mémoire s'intéresse, dans le cadre d'une étude de premier principe, à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optique des alliages Heusler Co_2MnSb et Co_2MnAs en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO). Cette méthode se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de la densité locale (LDA)et (LSDA) en utilisant les paramètres de Perdew.

Les propriétés calculées sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature.

D'après les résultats des propriétés calculées, on constate que ces matériaux sont semi-métaux pour le composé Co_2MnAs et semi-conducteur pour le composé Co_2MnSb

Mots clef:

Heusler ;DFT ;Électronique ;Optique ; FP-LMTO; LDA ;LSDA;

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1. Introduction 3
I.2 L'équation de Schrödinger 3
I.3 Approximation de Born-Oppenheimer 5
I .4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock 6
I.5.La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT(Density Functional Theory) 7
I.5.1. Formalisme mathématique 7
I.5.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 8
I.5.3Principe de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) 9
I.6 Méthodes d'approximation pour calcul d'énergie d'échange et décorrélation 10
I.6.1 Approximation de la densité locale (LDA) 10
I.6.2 Approximation du gradient généralisé(GGA) 11
I.7 Equations de Kohn et Sham 12
I.8Le théorème de Khon et Hohneberg 12
I.9 La self consistance dans les calculs de la DFT 13
Références de Chapitre I 15

Chapitre II : Méthode de calcul (FPLMTO)

II.1 Introduction 17
II.2 Approximation Muffin-tin 17
II.3.Instruction de base 19
II.4 Fonctions de base 19
II.4.1 Sphères muffin-tin 21
II.5. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions) 22
II.5.1 Propriétés de base 23
II.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées 24

II.5.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel 25
II.6 Augmentation dans la méthode 26
II.7 Matrices du chevauchement et Hamiltonien..... 27
II.8 La contribution d'échange et de corrélation 28
II.9 Les fonctions d'onde 28
II.10 Calcul de la densité de charge 29
II.11 Harmoniques sphériques..... 29
II.12 Avantages et inconvénients de la méthode (LMTO)..... 30
Références Chapitre II..... 32

Chapitre III : Les alliages d' Heusler

III.1.Introduction 34
III.2.Définition 35
III.2.1.Nomenclature des alliages Heusler 36
III.3.Classification des alliages d'Heusler..... 36
III.3.1.Les alliages d'Heusler 36
III.3.2.Les alliages demi-Heusler 37
III.3.3.Les composes Heusler inverses 38
III.3.4.Les composes Heusler quaternaires 39
III.4.Structure cristalline des composes Heusler 40
III.5.Proprietesstructurales et phénomènes ordre-désordre..... 41
III.5.1.les alliages demi-Heusler 41
III.5.2.Les alliages full-Heusler 44
III.6.Le comportement magnétique des alliages Heusler..... 46
III.6.1.Le ferromagnétisme demi-métallique 47
III.6.2.La règle Slater-Pauling..... 48
III.6.3.La dépendance de la polarisation en désordre..... 49
III.6.4.Les ferrimagnétiques compenses 50
III.6.5.Les oxydes métalliques ferromagnétiques (FMO) 52
III.7.Application des matériaux Heuslers..... 54
III.7.1.Matériaux magnétiques pour la spintronique 55
III.7.1.1.Définition de spintronique 55
III.7.2.Magnétorésistance géante (GMR) 56

III.7.3.Magnétorésistance tunnel (TMR)..... 59
Références de Chapitre III..... 60

Chapitre .IV. Résultat et discussions

IV.1.Introduction 65
IV.2. Détail de calcul 65
IV.2.1.Données structurales 66
IV.2.2.Test de convergence..... 66
IV. 2.3.Structure des composés Co_2MnX (x=As, Sb)..... 67
IV.3.Propriétés structurales 67
IV.4.Propriétés électroniques 74
IV.4.1.Structure de Bandes 74
IV.4.2. Densité d'états électroniques 77
IV.5.propriétés magnétiques 79
IV.6.propriétés optiques..... 79
IV.6.1.Propriétés optiques du composé Co_2MnSb..... 79
IV.6.2.Propriétés optiques de composé Co_2MnAs..... 81
Références de Chapitre IV 83
Conclusion générale 85

Liste des figures

Figure .I.1	*Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité (Méthode de Broyden schématisée)[25]*	*14*
Figure. II-1	*Potentiel de muffin-tin tracé dans les régions MTS et interstitielles. [2].*	*18*
Figure. II.2	*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^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.[17-18]*	*24*
Figure. III.1	*Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semi-conducteur [9]*	*36*
Figure III.2	*(a) la structure CsCl, (b) une structure Heusler $L2_1$ (Full-Heusler) décalée par 1/4 par rapport à la diagonale de la cellule pour rendre la superstructure de CsCl visible[13]*	*37*
Figure III.3	*Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un alliage d'Heusler (Full-Heusler) (gauche) et d'un demi-Heusler (Half- Heusler) (droite) [16].*	*38*
Figure III.4	*Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn dépendant de la position de l'élément Y.[13]*	*39*
Figure III.5	*Différents types de structures Heusler. Structures Full-Heusler (a), Half-Heusler (b), Inverse-Heusler (c) et Quaternaire-Heusler (d).[13]*	*40*
Figure III.6	*Structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler[22]*	*40*
Figure III.7	*Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure demi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2, (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu_2MnAl, (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.[13]*	*43*
FigureIII.8	*Arbre de Bärnighaus pour les composés de Heusler qui illustre les relations groupe-sous-groupe entre différentes variantes de classement. Ainsi que les transformations des cellules unitaires et les décalages d'origine sont donnés [13]*	*44*

Figure III.9	*Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure full-Heusler: (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF_3 de type (c) désordre de type NaTl, et (d) désordre de type tungstène.[13]*	*45*
Figure III.10	*(a) Alliages demi-Heusler de type XYZ (structure $C1_b$) avec un seul sous réseau magnétique, du fait que seulement les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Alliages full-Heusler de X_2YZ (structure $L2_1$) avec deux sous réseaux magnétiques d'où la possibilité d'un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.[13]*	*47*
Figure.III.11	*Une illustration schématique de la densité d'états (DOS).[46]*	*47*
Figure III.12	*La courbe de Slater-Pauling, (a) le moment magnétique total des alliages demi-Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence, (b) le moment magnétique total des alliages Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence [46, 47].*	*49*
Figure III.13	*(a) Composés demi-Heusler XYZ avec un seul sous-réseau magnétique. (b) composés Heusler X_2YZ avec deux sous-réseaux magnétiques et une possibilité de couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.[13]*	*51*
Figure. III.14	*La densité d'états d'un demi-métal, (a) type I_A avec seulement des électrons majoritaires à E_F et (b) type I_B avec seulement des électrons minoritaires à E_F. Dans les orbitales étroites d, les états peuvent être localisés au niveau de Fermi E_F (type II) [56].*	*53*
Figure. III.15	*Densité d'états du CrO_2 pour les spins majoritaires et minoritaires [59].*	*53*
Figure. III.16	*Système (GMR) Fe-Cr-Fe multicouche avec un couplage d'échange ferromagnétique (à gauche) ou antiferromagnétique (à droite) entre les couches de fer [67].*	*55*
Figure.III.17	*Concept d'applications des composants spintroniques [62].*	*56*
Figure.III.18	*Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.*	*57*
Figure. III.19	*Une configuration multicouche pour la mesure de la GMR. Les flèches rouges indiquent la direction du courant dans les configurations CIP et CPP. Les flèches blanches indiquent le couplage d'échange entre les couches magnétiques (en bleu) [67].*	*58*
Figure. III.20	*Un dispositif TMR constitué d'une couche magnétique épinglée (vert) et une couche magnétique libre (vert ou rose) séparées par une couche isolante (bleu) [67].*	*58*
Figure. IV. 1	*structure cristalline des composés Co_2MnX (X= As, Sb) mailles conventionnelles*	*67*

Figure. IV. 2	*Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co2MnSb (LDA)*	*70*
Figure. IV. 3	*Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co2MnSb (LSDA)*	*71*
Figure. IV. 4	*Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co2MnSb (LDA)et (LSDA)*	*71*
Figure. IV. 5	*Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co2MnAs (LDA)*	*72*
Figure. IV. 6	*Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co2MnAs (LSDA)*	*73*
Figure. IV. 7	*Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co2MnAs (LDA) et (LSDA)*	*73*
Figure. IV. 8	*Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi.[11]*	*75*
Figure. IV. 9	*Les deux spins du* composé *Co_2MnSb(a) et Co_2MnAs(b) de bande électronique*	*75*
Figure. IV. 10	*Structure de bande électronique du Co_2MnSb dans le cas spin up(a) et down(b).*	*76*
Figure. IV. 11	*Structure de bande électronique du Co_2MnAs dans le cas spin up(a) et down(b).*	*76*
Figure. IV. 12	*Densité d'états (DOS) partielle du projeter sur la structure de bande calculée par l'approximation LDA et LSDA de Co_2MnAs (a) et Co_2MnSb (b)*	*78*
Figure. IV. 13	*La fonction d'électrique imaginaire en (fréquence/Ry) deCo_2MnSb*	*79*
Figure. IV. 14	*La fonction diélectrique réelle en (fréquence/Ry) de Co_2MnSb*	*80*
Figure. IV. 15	*La fonction de perte d'énergie en (fréquence/Ry) de Co_2MnSb*	*80*
Figure. IV. 16	*La fonction diélectrique imaginaire en (fréquence/Ry) deCo_2MnAs*	*81*
Figure. IV. 17	*La fonction diélectrique réelle en (fréquence/Ry) de Co_2MnAs*	*81*
Figure. IV. 18	*La fonction de perte d'énergie en (fréquence/Ry) de Co_2MnAs*	*82*

Liste des tableaux

Tableau .III.1	*Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau. [5]*	35
Tableau III.2	*Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler. [27]*	42
Tableau .IV.1	*les positions des atomes, la configuration électronique et le nombre atomique.*	66
Tableau .IV.2	*Constante de maille, angles et groupe d'espace $Co_2MnX(x=As, Sb)$*	66
Tableau .IV.3	*Paramètres utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO..*	67
Tableau .IV.4	*Les résultats d'énergie (en Rydberg), avec le volume$(u.a)^3$ pour des variations de rayon atomique en version LDA et LSDA de composé Co_2MnSb*	68
Tableau .IV.5	*Les résultats d'énergie (en Rydberg), avec le volume$(u.a)^3$ pour des variations de rayon atomique en version LDA et LSDA de composé Co_2MnAs.*	69
Tableau .IV.6	*les résultats de l'analyse des calculs*	73
Tableau .IV.7	*Le moment magnétique pour chaque alliage $Co_2MnX(X=As, Sb)$*	79
Tableau .IV.8	*Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (λ) de chaque pic*	80
Tableau .IV.9	*Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (λ) de chaque pic*	80
Tableau .IV.10	*Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (λ) de chaque pic*	81
Tableau .IV.11	*Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (λ) de chaque pic*	81
Tableau .IV.12	*Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (λ) de chaque pic*	82
Tableau .IV.13	*Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (λ) de chaque pic*	82

Liste des Abréviations

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
FP-LMTO	Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals (La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total).
E_f	Niveau de Fermi (Fermi level)
a_0	Paramètre de maille (latticeparameter)
DOS	Densité d'états (density of states)
B	Module de compressibilité (Bulkmodulus)
B'	Le dérivé de Module de compressibilité
LDA	Local Density Approximation (l'approximation de la densité électronique locale)
LSDA	L’approximation de la densité locale de spin.

Introduction générale

Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications techniques, dans de nombreux domaines. La qualité doit être garantie avant que les matériaux (solides) puissent être utilisés industriellement leur structure, leurs propriétés électroniques, mécaniques, etc.

Les propriétés physiques des solides sont étroitement liées au comportement des électrons qui les constituent. Le but principal de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux et comme moyen de prédiction. Une compréhension de base de la structure électronique, donc propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles de: semi-empirique. Ces modèles contiennent généralement de nombreux paramètres qui peuvent être ajustés données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses, etc.

Le soi-disant FP-LMTO, basé sur la théorie quantique fondamentale, utilise uniquement constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour résoudre des équations de Schrödinger. Ces méthodes sont aujourd'hui devenues des outils fondamentaux de la nature de la recherche :structure moléculaire et matérielle, électronique, mécanique…etc. Ils sont aussi une option pour étudier certains effets difficiles ou impossibles à déterminer expérimentalement et prédire de nouveaux matériaux, qui peuvent parfois remplacer des expériences très coûteuses voire impossibles à réaliser en laboratoire. La puissance des calculs MindLab a pour origine le formalisme de la théorie de l'afonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de Corrélation : l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de fondement de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn(1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés : Co_2MnAs et Co_2MnSb. Nous avons appliqué la méthode FP-LMTO basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code M studio MindLab. Ce mémoire est organisé selon4 chapitres.

Dans le premier chapitre, nous introduisons en premier lieu la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le deuxième chapitre présente les méthodes de calculs utilisées dans nos calculs. Dans le troisième chapitre on présente les alliages d'Heusler. Et le dernier chapitre est

dédié à la discutions et les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques et optique respectivement des Composés Co_2MnAs et Co_2MnSb. Enfin, on termine toutes les étapes de notre travail par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus.[1]

Références

[1] Belacel Dalila et Yahia Mimouna, Étude de premier principe des propriétés structurales et électroniques et élastiques d'un composant Heusler(CO_2MnGe) , Belacel Dalila et Yahia Mimouna, Université de Tissemsilt , 19/06/2022

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1. Introduction

La science des matériaux s'intéresse généralement à comprendre et surtout à exploiter les systèmes des électrons et des noyaux en interaction dans la matière. La connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur plusieurs propriétés : structurales, mécaniques, thermodynamiques, élastiques et optiques. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui rend dans ce cas la résolution de l'équation de Schrödinger pénible et même impossible.

Pour estimer les propriétés physiques d'un matériau, plusieurs codes de calcul qui s'améliorent de plus en plus, ont été mis au service des chercheurs. D'abord pour déterminer ces propriétés les chercheurs se sont appuyés sur les méthodes traditionnelles qui sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la fonction d'onde. Le grand problème qui se pose est la multitude des électrons dans la matière, c'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) fut introduite par la suite par Hohenberg et Kohn [1] et Kohn et Shum [2]. Son objectif principal est de remplacer la fonction d'onde par la densité électronique de charges. L'avantage de cette théorie est de déterminer en particulier l'énergie de l'état fondamental du matériau étudié en un temps réduit. La DFT a vu le jour par Hohenberg et Kohn En 1964 [3] et améliorée par Kohn et Shum en 1965 [4].

I.2. L'équation de Schrödinger

Au 17^{éme} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique qui s'intéresse aux mouvements des objets macroscopiques en revanche, les physiciens découvrent, au début du 20^{éme} siècle que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement des objets microscopiques comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régit par les lois de la mécanique quantique, précisément par la fameuse équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$H_{tot}\psi = E\psi \qquad \textbf{(I.1)}$$

Tel que :

Eest l'énergie du système.

ψLa fonction d'onde est écrite sous la forme $\psi(\vec{x}, \vec{R})$ Où $x = x(\vec{r}, \sigma)$désignent l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons.

H_{tot}est l'Hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad \textbf{(I.2)}$$

Avec

$\boldsymbol{T_e} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\nabla_i^2}{2mi}$ *(Est l'énergie cinétique des électrons)* **(I.3)**

$\boldsymbol{T_N} = \sum_{I=1}^{N} \frac{\nabla_i^2}{2M_I}$ *(Est l'énergie cinétique des noyaux)* **(I.4)**

$\boldsymbol{V_{e-e}} = \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ *(Interaction répulsive (électron-électron)* **(I.5)**

$\boldsymbol{V_{N-N}} = \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$(Interaction répulsive (noyaux-noyaux) **(I.6)**

$\boldsymbol{V_{e-N}} = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}$ *(Interaction attractive (noyaux-électron)* **(I.7)**

$\vec{\nabla}$ *Le vecteur gradient dont les trois composantes sont:* $(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$

$\boldsymbol{m}$: *La masse de l'électron.*

$\boldsymbol{M}$: *La masse de noyau.*

$\boldsymbol{r_i}$, $\boldsymbol{r_j}$**:** *définissent les positions des électrons* (i) *et* (j)*, respectivement.*

$\boldsymbol{R_I}$, $\boldsymbol{R_J}$*: définissent les positions des noyaux* (I) *et* (J)*, respectivement.*

$\boldsymbol{Z_I}$, $\boldsymbol{Z_J}$*: sont les nombres atomiques des noyaux* (I) *et* (J)*, respectivement*.

Donc l'Hamiltonien (I.2) s'écrit:

$$H = \sum_{i=1}^{n} \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^{N} \frac{\nabla_i^2}{2M_I} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_i - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} \quad \textbf{(I.8)}$$

Donc l'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{i=1}^{n} \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^{N} \frac{\nabla_i^2}{2M_I} + \sum \nu_{e-e} + \sum \nu_{N-N} - \sum \nu_{e-N}\right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad \textbf{(I.9)}$$

Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux forment un système à plusieurs corps fortement interagissant, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre ce genre de problèmes en effet dans $1cm^3$ d'un solide cristallin on trouve environ 5.10^{22} atomes donc le nombre de degrés de liberté est très considérable de l'ordre de 10^{24}. La mécanique

quantique reste incapable devant cette situation d'où les chercheurs ont eu recours aux techniques d'approximation.

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation a été élaborée par Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) en 1927 [5]. Elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En raison de leur masse qui est beaucoup plus élevée, les noyaux peuvent être considérés comme fixes par rapport aux électrons. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quel que soit la position des noyaux atomiques. Cette approximation simplifie notamment l'équation de Schrödinger, les termes d'énergies cinétiques des noyaux et d'interactions noyaux-noyaux, indépendants des électrons, s'annulent. Le problème à résoudre maintenant, est donc un système de Ne électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. Donc un nouvel hamiltonien s'est défini et donné par:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad \textbf{(I.10)}$$

La fonction d'onde $\psi(\vec{x},\vec{R})$ peut alors s'écrire :

$$\psi(\vec{x},\vec{R}) = \psi(\vec{x},\vec{R}) \times (\vec{R}) \quad \textbf{(I.11)}$$

Où:

$\boldsymbol{\psi(\vec{x},\vec{R})}$: *est la fonction d'onde électronique.*

$\boldsymbol{\chi(\vec{R})}$ *: est la fonction d'onde des ions.*

L'approximation de Born-Oppenheimer permet alors de réévaluer ce problème de mécanique quantique en considérant les noyaux immobiles dont les positions déterminent la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{x},\vec{R})$de l'état fondamental. Les noyaux sont prévus de leur caractère dynamique et sont réduits en une charge positive externe au nuage électronique. La résolution de l'équation électronique de Schrödinger qui dépend des positions $\vec{R}$ des ions, permet de calculer les énergies $\varepsilon_n$des états électroniques n.

$$\left[\sum_{i=1}^{n} \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} v_{e-e}(\vec{r}) - \sum_{i,I} v_{e-N}(\vec{r},\vec{R})\right]\psi(\vec{x},\vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R})\psi(\vec{x},\vec{R}) \quad \textbf{(I.12)}$$

Malgré cette réduction, l'équation de Schrödinger demeure difficile à résoudre. Alors d'autres approximations sont faites sur la solution de l'équation électronique de Schrödinger. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut être découplée par conséquent le problème ne peut être résolu surtout dans les calculs utilisant les ressources informatiques actuelles.

I .4. Approximations de Hartree et de Hartree-Fock :

L'une des premières méthodes permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique fut celle de Hartree[6]qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques, c.-à-d. Chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen crée par les autres électrons et les noyaux. Ce résultat peut être atteint en faisant appel à la notion de champs self-consistent. L'approche développée par Hartree [7-8] qui consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif de Hartree V_H agissant sur chaque électron. Considérons un électron i quelconque.

L'hamiltonien peut alors s'écrire comme une somme d'hamiltoniens mono-électroniques comme suit:

$$H = \sum_i H\ i \qquad \textbf{(I.13)}$$

Avec :

$$H = \sum_i H\ i = \sum \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{e-N}\left(\overrightarrow{r\ i}, \vec{R}\right) + v_{e-e}\left(\vec{r}\ i\right) \right] \qquad \textbf{(I.14)}$$

Où **:** $T_e = \sum_{i=1}^{n} -\frac{1}{2}\nabla_i^2$: *est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants*.

$\mathbf{v_{e-e}} = \mathbf{v_H} = \int \frac{\left|\boldsymbol{\phi}_\mathbf{j}(\overrightarrow{\mathbf{r}'})\right|^2}{\left|\vec{\mathbf{r}} - \overrightarrow{\mathbf{r}'}\right|} \mathbf{d^3 r'} = \int \frac{\boldsymbol{\rho}(\overrightarrow{\mathbf{r}'})}{\left|\vec{\mathbf{r}} - \overrightarrow{\mathbf{r}'}\right|} \mathbf{d^3} \mathrm{r'}$ **:** *est l'énergie potentielle associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons du gaz (également appelé "potentiel de Hartree") et* v_{e-N}*celui des électrons avec les ions.*

Donc l'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\psi = \phi_1\phi_2\phi_3 \ldots \phi_n = \prod_{i=1}^{n} \phi_i \qquad \textbf{(I.15)}$$

Et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$E = \sum_i E_i \qquad \textbf{(I.16)}$$

avec:

$$H_i\Phi_i = E_i\Phi_i \quad \textbf{(I.17)}$$

Donc Le système d'équation (I.17) se résout de manière auto -cohérente.

Le champ moyen de Hartree permet de ramener l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron. Cette théorie néglige les effets d'échange-corrélation.

En 1930, Fock[9] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli c'est-à-dire les électrons ne sont pas traités comme des fermions et parce cette fonction n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des deux particules quelconques. Alors Fock a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater [10] se composant de fonctions d'onde mono électroniques donné par :

$$\psi_{1.n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2)\dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2)\dots & \phi_2(x_n) \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2)\dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad \textbf{(I.18)}$$

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme les petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Par conséquent pour le traitement des systèmes étendus comme les solides c'est difficile à l'appliquer [11].

$$\psi = \phi_1\phi_2\phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^{n} \phi_i \quad \textbf{(I.19)}$$

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory)

I.5.1. Formalisme mathématique

Une fonctionnelle est ce qu'on appelle une fonction de fonction. Elle associe à une fonction un nombre. Par exemple, l'aire est une fonctionnelle de la position. On trouve les fonctionnelle sous la forme :

$$F(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\theta f[r(\theta)] \quad \textbf{(I.20)}$$

On peut réaliser de nombreuses opérations sur les fonctionnelles. Notamment, on peut les dériver, tout comme les fonctions, par la formule suivante :

$$F(R + \delta r) - F((r) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\theta \frac{\delta F}{\delta r(\theta)} \delta r(\theta) \quad \textbf{(I.21)}$$

C'est-à-dire, une petite variation fait varier la fonctionnelle d'une petite fonction.

Comme, on peut, dans les calculs, chercher à minimiser les fonctionnelles soumises à une contrainte extérieure. Ceci est possible grâce à la méthode des multiplets de Lagrange.

Soit $A(r)$ une fonctionnelle.

On construit une nouvelle fonctionnelle $B(r)$ telle que :

$$B(r) = A(r) - \mu P(r) \quad \textbf{(I.22)}$$

Avec $P(r)$ la contrainte à laquelle est soumis notre système. On calcule alors :

$$\frac{\delta B(r)}{\delta r} = 0 \quad \textbf{(I.23)}$$

C'est-à-dire

$$\frac{\delta A(r)}{\delta r} - \mu \frac{\delta P(r)}{\delta r} = 0 \quad \textbf{(I.24)}$$

Et on en déduit : μ

Alors, on obtient $B(r)$ la fonctionnelle minimisée de notre système.

I.5.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité est une méthode de résolution des problèmes électronique multi-corps basée sur le fait que la distribution de la densité électronique est suffisante pour définir exactement l'état fondamental d'un système atomique.

Dans ce formalisme, l'énergie est exprimée en fonction de la densité électronique, sachant que la connaissance des propriétés électroniques des matériaux permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, élastiques, thermiques et optiques.

Ces propriétés électroniques se déduisent de l'équation de Schrödinger multi-électrons indépendantes du temps :

$$H\psi = E\psi \quad \textbf{(I.25)}$$

$\boldsymbol{H}$: *Hamiltonien du système.* $\boldsymbol{H = T_e(p) + V_{ee}(r) + V_{ext}(r, R)}$

$\boldsymbol{\psi}$ **:** *Fonction d'onde du système dépendant des coordonnées des noyaux et des électrons et contenant toutes les informations du système.*

$\boldsymbol{E}$: *L'énergie totale du système.*

L.H. Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930) furent les premiers à exprimer l'énergie en fonction de la densité sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. [5-6]

Les premiers résultats de cette théorie (les fonctionnelles de Thomas-fermi), n'étaient pas très bons, et avaient du mal à rendre compte des phénomènes tels que les liaisons chimiques. La

fonctionnelle de Thomas-Fermi repose sur une approximation de l'énergie cinétique. Cela falsifie les résultats et la rend moins intéressante que la méthode de Haetree-Fock[12].

Par la suite, et avec la formalisation rigoureuse de la théorie et la proposition d'une excellente approximation pour la fonctionnelle de l'énergie et grâce à l'approche de Kohn-Shum [13], la DFT a véritablement débuté avec les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [14-15] en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

Ces deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

Donc, la DFT se caractérise par la densité électronique car elle donne accès à toutes les grandeurs physiques du système. En effet, il est important de noter que toutes les observables d'un système quantique se trouvent totalement déterminées par cette théorie. Autrement dit l'idée principale de la DFT est de décrire un système d'interaction multi-corps via sa densité électronique et non pas par sa fonction d'ondes à plusieurs corps. Son importance est de réduire les 3N degrés de liberté du système à N-corps à seulement trois coordonnées spatiales de sa densité d'état fondamental.

La densité électronique est définie par l'intégrale suivante à travers les coordonnées de spin et toutes les coordonnées d'espace.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \int \dots \int |\psi(x, x_2 \dots\dots, x_n|^2 \, ds \, \overrightarrow{dx_2} \dots\dots \overrightarrow{dx_n} \qquad \textbf{(I.26)}$$

Avec

$$|\psi(x, x_2 \dots\dots, x_n|^2 = \psi(x, x_1, x_2 \dots\dots, x_n)\psi^*(x, x_1, x_2 \dots\dots, x_n) \qquad \textbf{(I.27)}$$

$\rho(\vec{r})$ *: détermine la probabilité de trouver un des N électrons dans l'élément de volume* $d\vec{r}$

I.5.3. Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Le théorème de base de cette théorie est celui de Hohenberg et Kohn qui affirme qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r,t)$et celui des densités $\rho(r)$minimisant l'équation (I.26).

En conséquence pour obtenir la densité$\rho_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'hamiltonien (I.25) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Ceci grâce à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \qquad \textbf{(I.28)}$$

$$E_0 = \int [T_e + V_{ee} + V_{ext}] \, \rho_0 d^3 r_\alpha \qquad \textbf{(I.29)}$$

Il est donc possible d'exprimer l'énergie comme une simple fonctionnelle de$V_{ext}(r, R)$. En laissant tomber les indices zéro, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est définie par

$$E_{V_{ext}} = F[\rho] + \int \rho(r) V_{ext} dr \quad \textbf{(I.30)}$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur F[ρ].

I.6. Méthodes d'approximation pour calcul d'énergie d'échange et décorrélation :

Dans l'approche de Kohn et Sham toute la complexité du problème à N corps est rejetée

dans E_{xc} qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree. La forme explicite de E_{xc} comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue; on doit donc recourir aux approximations. La plus simple consiste à supposer que$E_{xc}[\rho]$est une fonctionnelle locale de la densité (LDA).

I.6.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. La réussite de la théorie de la fonctionnelle de la densité est due à la correction de l'énergie d'échange-corrélation en utilisant la fonctionnelle exacte pour un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes.

L'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad \textbf{(I.31)}$$

Où

$\varepsilon_{xc} = [\rho(r)]$: est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est déterminée par des procédures de para-métrisation comme celle de Perdew et al. Par ailleurs, elle est divisée en deux contributions : énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \textbf{(I.32)}$$

L'approximation LDA, présente quelques défauts : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de liaisons, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [16].La plus grande partie des erreurs de l'approximation locale LDA provient de la partie de l'énergie d'échange.

La LSDA *(Local Spin Density Approximation)* est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divise en deux populations $\rho_{\uparrow}$spin haut et$\rho_{\downarrow}$ spin bas, et l'énergie sera alors :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r}))\rho(\vec{r})dr^3 \quad \textbf{(I.33)}$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire les systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient à l'étude des systèmes dont la variation de la densité électronique est lente ou rapide ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA **[17].** Cependant, tout comme la LDA, la LSDA surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

I.6.2. Approximation du gradient généralisé(GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange et corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(\mathrm{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathrm{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathrm{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. On obtient alors l'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation*)* [18-19] qui donne :

$$E_{XC}^{GGA}\left[\rho,\nabla_{\rho}\right] = \int f[\rho(r),\nabla_n(r)]\,d^3r \quad \textbf{(I.34)}$$

Il existe de nombreuses versions de f. L'utilisation de cette approximation est efficace pour des systèmes dont la densité électronique varie fortement. Plusieurs calculs ont été effectués par cette approximation sur une variété de matériaux et pour plusieurs para-métrisations; Perdew et Wang (1992) [20]; Singh et Ashkenazi (1992) [21];Korling et Haglund (1992) [22];Perdew, Burke, et Ernzerhof (1996) [23].

I.7. Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham**[2]**ont noté que la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils ont montré que la densité exacte est donnée par la solution self consistent des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham(KS) sont données comme suit :

$$\left\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\right\}\Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \qquad \textbf{(I.35)}$$

Où la densité est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Psi_i^*(r).\Psi_i(r) \qquad \textbf{(I.36)}$$

Où Ψ_i sont les orbitales de la particule, ε_i sont les valeurs propres correspondantes, T est l'opérateur de l'énergie cinétique, V_{ei} est le potentiel de Coulomb dû au noyau atomique, V_H est le potentiel de Hartree, et V_{xc} est le potentiel d'échange et de corrélation. Les deux derniers potentiels V_H et V_{xc} s'écrivent en fonction de ρ :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \qquad \textbf{(I.37)}$$

Et :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial \mathrm{E}_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \qquad \textbf{(I.38)}$$

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

I.8. Le théorème de Khon et Hohneberg :

Hohenberg et Khon ont développé deux théorèmes en 1964 en faveur de la théorie de la fonctionnelle de densité comme suit :

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particulesρ ($\vec{r}$) pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale *E* d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental,ρ_0, donnée comme suit :

$$E = \langle\varphi|H|\varphi\rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\,\rho(\vec{r})dr \qquad \textbf{(I.39)}$$

Avec $F[\rho] = \langle\varphi|U + T\,|\varphi\rangle$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui nedépend pas du potentiel extérieur. On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}drdr' + G[\rho] \qquad \textbf{(I.40)}$$

G[ρ]Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$et $G[\rho]$sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité des particules de l'état fondamental vérifie :

$$E = (\rho_0) = MinE(\rho) \qquad \textbf{(I.41)}$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie E (ρ), et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationelle.

I.9. La self consistance dans les calculs de la DFT :

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (I.35)[24],et la densité de charge de la $(i+1)^{ième}$ itération a la forme suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^{i} \quad \textbf{(I.42)}$$

Où α est le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit, les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calculs ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965)[25] qui s'effectue selon le schéma de *la figure (I.1)*. Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initialeρ_{in} , cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(r)$qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être crée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête; sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (I.42) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

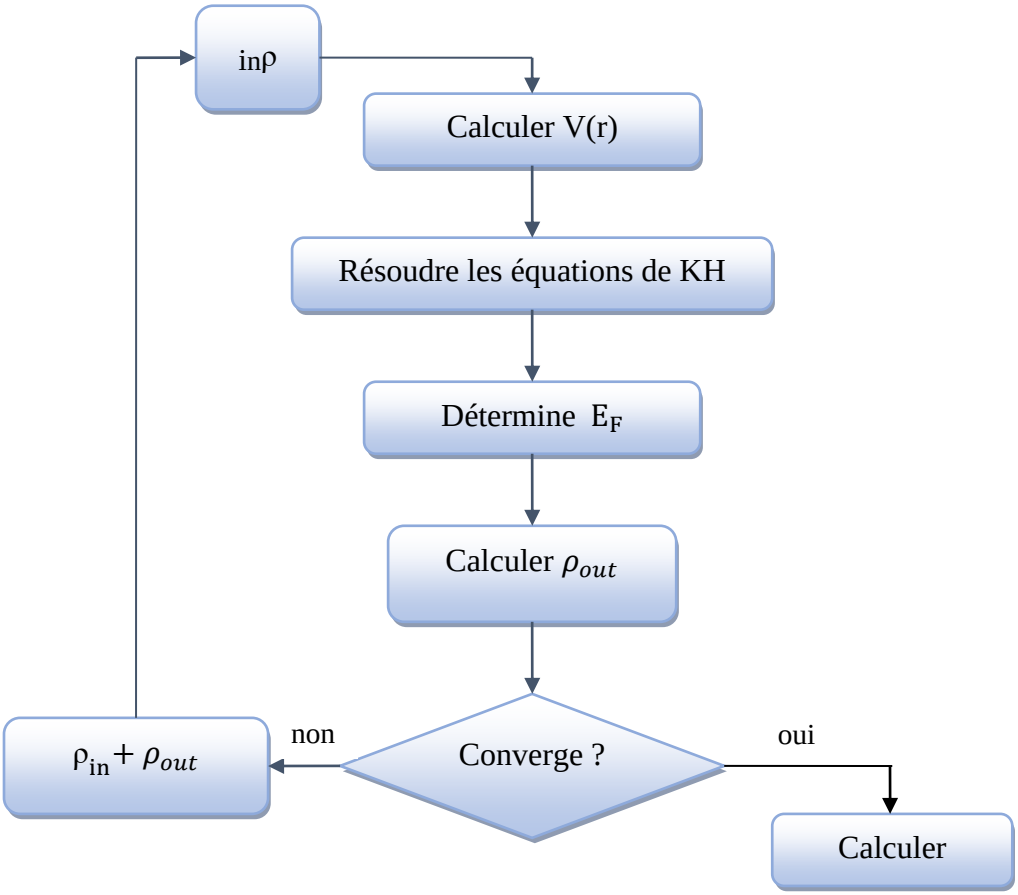


Figure (I.1) *le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité (Méthode de Broyden schématisée)[25]*

References de Chapitre I

[1] P. Hohenberg an W. KOHN: Inhomogenous electron gas. Physical, 136 (Issue 3B) (1964)

[2] W. Kohn et L.J. Sham: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, 140 No 4A, (1965) 1133.

[3] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Methode", Benjamine, New York(1967)

[4] E.Wimmer, H.Kramaur, M.Weinert and A.J.Freeman, Phys.Rev B 24, 864 (1981)

[5] M. Born et R. Oppenheimer, AnnalenderPhysik. 389, (1927) 457-484.

[6] D. R. Hartree, Proc. Camb. Philos. Soc. 24 (1928) 89

[7] J.Kohanoff, "Electronic structure calculations for solids and molecules",New York Cambridge university press(2006).

[8] D.frenkel, "Introduction to Monte Carlo Methods", John von Neumann Institute for Computing (2004).

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

[10] J.C.Slater, Phys. Rev. 81, (1951) 385-390.

[11] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France 55 (2002) 451.

[12] N.Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev.B 43, 1993-2006 (1991)

Physical Review, 140No 4A,(1965)1133.

[13] W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev. 140,A 1133 (1965)

[14] Hand book of chimistry and physics,56th Edition, 1975,Ed.RCWeast, CRS Press

[15] Becke. A. D. Physical Review A, 38, (1988), 3098-3100.

[16] J. P. Perdew. Y. Wang. Phys. Rev. B, (1992), 45, 244.

[17] J. P. Perdew, Phys. 55 (1985)1665.

[18] J. P. Perdew, Physica B172 (1991) 1.

[19] John P. Perdew and Yue Wang Phys. B45 (1992) 13,244.

[20] Singh, D.J and Ashkenazi. J. Phys. B46 (1992) 11570.

[21] Karling, M. and Haglund. J. Phys B45 (1992) 13293.

[22] J. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof.Phys. Rev. Lette77 (1996) 3865.

[23] W. Kohn et L.J. Sham: Self-consistent equations including exchange and correlation

[24] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. Phys. B34 (1986) 8391

[25] S. Bloom and T.K. Bergestresser, Solid State Commun.6, 465 (1968)

Chapitre II

La méthode FP-LMTO

II.1. Introduction

Les propriétés des matériaux sont aujourd'hui explorées par les méthodes de simulation quantiques dites méthodes de premier principe, en résolvant l'équation de la mécanique quantique à N corps dont la mécanique classique se confirme être insuffisante. Cependant il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger, qui est un problème extrêmement critique à résoudre à cause de l'interaction forte du système à plusieurs corps. Grâce au développement des techniques approximatives et le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les interactions entre les électrons et les ions qui constituent le système peuvent être décrites. Le caractère prédictif de ces méthodes autorise à classifier les matériaux et même à proposer de nouveaux matériaux synthétiques, dans l'attente d'une réalisation expérimentale.

Dans les méthodes de premier principe, on cherche à modéliser un système quantique qui se compose d'un noyau et de Ne électrons en interaction. Donc pour déterminer l'état fondamental d'un système quantique il faut résoudre l'équation de Schrödinger. Le calcul de la structure électronique des atomes, des molécules ou des solides montre la possibilité de prédire les propriétés physiques des systèmes à plusieurs corps. Parmi les approches qui fournissent des informations indispensables sur ce genre de systèmes, on trouve la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) qu'on va utiliser au cours de nos calculs. Les méthodes MTO (Mufin-tin orbitals) ont été utilisées depuis longtemps dans les calculs de la structure électronique de la matière condensée. Au cours des années, plusieurs méthodes (MTO) ont été conçues et développées à fin d'améliorer les résultats de calcul. Le but majeur de cette méthode est de trouver le potentiel self-consistent utiliser. Elle est basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle (DFT). [1]

II.2. L'approximation Muffin-Tin (MT)

L'approximation muffin-tin est introduite principalement pour décrire un potentiel cristallin, elle se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrivent bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est clair que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à côté de la région intra-atomique. Ceci est effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode FP-LAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) [2] qui, malgré sa grande précision, reste très coûteuse en temps de calcul. Les avantages incontestables apportés par

la méthode LMTO résident dans son interprétation simple et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, cette méthode convient très bien pour une première description générale des propriétés électroniques des solides.

Le potentiel de muffin-tin est pris pour présenter un ion isolé à l'intérieur d'une sphère de rayon r_0 autour de chaque nœud du réseau, et est pris égal à zéro (c'est -à- dire constant) ailleurs r_0 étant choisi assez petit pour que les sphères ne se recouvrent pas.

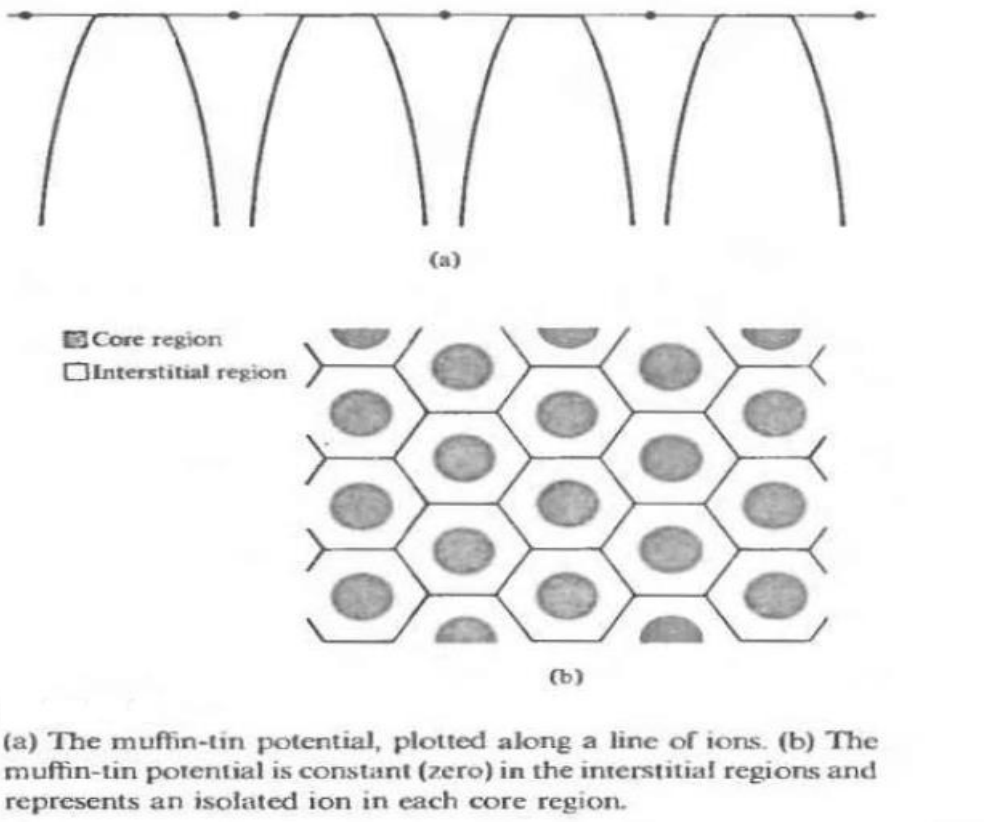


Figure (II.1): *Potentiel de muffin-tin tracé dans les régions MTS et interstitielles. [2].*

Le potentiel de muffin-tin peut être formellement défini pour tout r par :

$Ur = V(|r - R|)$**,** lorsque $|r - R| < r_0$ (région atomique ou de cœur) **(II.1)**

$= V(r_0) = 0$ **,** lorsque $|r - R| > r_0$ (région interstitielle)

Où r_0 est plus petit que la moitié de la distance entre proche voisin; autrement dit, la sphère est celle inscrite dans la maille de Wigner-Seitz. Dans ce cas, il y a quelques complications techniques mineures qu'on évite en imposant à r_0 d'être plus petit que cette distance.

Si nous acceptons que la fonction $V(r)$ s'annule lorsque son argument dépasse r_0 , alors nous pouvons écrire $U(r)$ très simplement comme :

$$U(r) = \sum_R V\ (|r - R|) \quad \textbf{(II.2)}$$

Cette méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) [3-10] est la plus utilisée dans le calcul de la structure électronique ces dernières années. Pour augmenter le nombre de systèmes auxquels, la méthode LMTO peut être appliquées, plusieurs techniques ont été développées et mises à la disposition [11-16]. Parmi ces techniques on trouve la méthode FP-LMTO (Full Potentiel linear muffin-tin orbital). Les fonctions de base de cette approche ressemblent beaucoup plus aux fonctions d'ondes mais elles ne le sont pas.

II.3. Instruction de base

Dans cette méthode, l'espace cristallin est divisé en sphères d'atome noté (MTS) au centre et le reste forme la région interstitielle noté (IR). La densité de charge $\rho_\tau\ (\overrightarrow{r_\tau})$ et le potentiel effectif $V_\tau(\overrightarrow{r_\tau})$ sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_\tau\ (\overrightarrow{r_\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(\vec{r}_\tau)\, i^l Y_L(\vec{r}) \quad \textbf{(II.3)}$$

$$V_\tau(\overrightarrow{r_\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(\overrightarrow{r_\tau}) i^l\, Y_L(\vec{r}) \quad \textbf{(II.4)}$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe de la méthode variationnelle :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \quad \textbf{(II.5)}$$

$$\psi_{k\lambda}(\overrightarrow{r}) = \sum_{Lk\tau} A^{k\lambda}_{Lk\tau}\, \chi^k_{Lk\tau}(\vec{r}) \quad \textbf{(II.6)}$$

Et l'équation de la valeur propre est donnée par:

$$\sum_{Lk\tau}\langle \chi^k{}_{L'k'\tau'}|-\nabla^2 + V|\chi^k{}_{Lk\tau}\rangle - E_{K\lambda}\langle \chi^k{}_{L'k'\tau'}|\chi^k{}_{Lk\tau}\rangle A^{k\lambda}_{Lk\tau} = 0 \quad \textbf{(II.7)}$$

II.4. Fonctions de base

A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie.

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

$$(-\nabla^2 - \varepsilon) f(r,\varepsilon) = 0 \quad \textbf{(II.8)}$$

avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne

$$\varepsilon_v = K_v^2 \quad \textbf{(II.9)}$$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de l'énergie cinétique est de

$$K_v^2 = 0 \quad \textbf{(II.10)}$$

Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), un ensemble de base est évidemment utilisé afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de base, alors que, les développements d'une nouvelle technique LMTO évitent ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Certaines techniques ont étés développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformées de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

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

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

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi^H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau > S \end{cases} \quad \textbf{(II.11)}$$

Il existe différentes techniques pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode (LMTO). Elles impliquent les transformées de Fourier dans la région interstitielle et les harmoniques sphériques au centre dans les cellules atomiques.

La technique (Linear-response LMTO) a été développée en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier. Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right)=\Phi^{H}_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right) \quad \mathbf{r_\tau < S_\tau} \tag{II.12}$$

Et

$$\chi_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right)=H_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right) \quad \mathbf{r_\tau > S_\tau} \tag{II.13}$$

Où $\Phi^{H}_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_{ν} et $\dot{\phi}_{\nu}$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.4.1. Sphères muffin-tin

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

$$\chi^{k}_{Lk\tau}\left(r\right)=\sum_{R}e^{lkR}\chi_{Lk\tau}\left(r-R-\tau\right)=\Phi^{H}_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right)\delta_{\tau\tau'}-\sum_{R}e^{ikR}H_{Lk\tau}\left(r-R-\tau\right) \tag{II.14}$$

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

$$\sum_{R}e^{ikR}H_{Lk\tau}\left(r-R-\tau\right)=-\sum_{L'}J_{L'k\tau'}\left(r_{\tau'}\right)\gamma_{l'\tau}S^{k}_{L'\tau'L\tau}\left(k\right) \tag{II.15}$$

Pour que les constantes de la structure $S^{k}_{L'\tau'L\tau}\left(k\right)$ se stabilisent il faut que

$$\gamma_{l'\tau'}=\frac{1}{S_{\tau}\left(2l+1\right)} \tag{II.16}$$

Par combinaison on obtient :

$$\chi^{k}_{Lk\tau}\left(r_{\tau'}\right)=\Phi^{H}_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right)\delta_{\tau\tau'}-\sum_{L'}J_{L'k\tau'}\left(r_{\tau'}\right)\gamma_{l'\tau}S^{k}_{L'\tau'L\tau}\left(k\right) \tag{II.17}$$

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

$$J_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right)\rightarrow\Phi^{J}_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right) \tag{II.18}$$

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

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

$$\chi^{k}_{Lk\tau}\left(r_{\tau'}\right)=\Phi^{H}_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right)\delta_{\tau\tau'}-\sum_{L'}\Phi_{L'k\tau'}\left(r_{\tau'}\right)\gamma_{l'\tau}S^{k}_{L'\tau'L\tau}\left(k\right) \tag{II.19}$$

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

$$\chi^{k}_{Lk\tau}\left(r_{\tau'}\right)=H_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right)\delta_{\tau\tau'}-\sum_{L'}J_{L'k\tau'}\left(r_{\tau'}\right)\gamma_{l'\tau'}S^{k}_{L'\tau'L\tau}\left(k\right) \quad \textbf{(II.20)}$$

Les fonctions radiales numériques sont données par:

$$\Phi^{k}_{Lk\tau}\left(r_{\tau}\right)=a^{H}_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}\left(r_{\tau},E_{\nu}\right)+b^{H}_{lk\tau}\dot{\phi}_{Lk\tau}\left(r_{\tau},E_{\nu}\right) \quad \textbf{(II.21)}$$

Où

$$a^{H}_{lk\tau}=+W\left\{\dot{\phi}_{Lk\tau}H_{Lk\tau}\right\} \quad \textbf{(II.22)}$$

$$b^{H}_{lk\tau}=-W\left\{\phi_{Lk\tau}H_{Lk\tau}\right\} \quad \textbf{(II.23)}$$

$$a^{J}_{lk\tau}=+W\left\{\dot{\phi}_{Lk\tau}H_{Lk\tau}\right\} \quad \textbf{(II.24)}$$

$$b^{J}_{lk\tau}=-W\left\{\phi_{Lk\tau}H_{Lk\tau}\right\} \quad \textbf{(II.25)}$$

Avec $W_{fg}=S^{2}\left(f'g-fg'\right)$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{lk\tau}$.

Les propriétés d'ortho normalisation sont données par les relations suivantes:

$$\int_{0}^{S_{\tau}}\phi^{2}_{\nu lk\tau}\left(r\right)r_{\tau}^{2}dr_{\tau}=W\left\{\dot{\phi}_{\nu lk\tau}\,\phi_{\nu lk\tau}\right\}=1 \quad \textbf{(II.26)}$$

$$\int_{0}^{S_{\tau}}\dot{\phi}_{\nu lk\tau}\left(r_{\tau}\right)\phi_{\nu lk\tau}\left(r_{\tau}\right)r_{\tau}^{2}dr_{\tau}=0 \quad \textbf{(II.27)}$$

II.5. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions)

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

1. La base peut être plus petite.

2. L'intégrale numérique peut être faite en utilisant une maille plus brute.

II.5.1. Propriétés de base

Dans le contexte de la réalisation du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [17,18] peut être prise de la *figure (II.1).* Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à exp $^{(-ikr)}$ spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de r = 0. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L\left(\hat{r}\right)$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm}, désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales quand le gaussien [exp $^{(-r2/R2sm)}$] est négligeable, c'est-à-dire pour $r>3R_{sm}$. Quand R_{sm} est croissant, la dérivation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

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

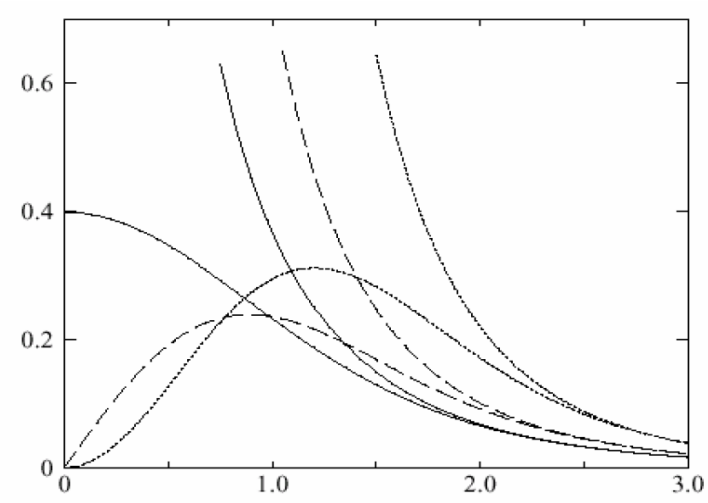


Figure (II.2) *Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour l = 0 (lignes continues), l = 1 (tiret) et l = 2 (lignes pointillées). L'énergie ε = -1 et le rayon lisse R_{sm} = 1.0. Pour des grands rayons, les fonctions lisses et standard coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.[17-18]*

II.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées

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

$$(\Delta + \varepsilon) h_0(r) = -4\pi\delta(r) \qquad \textbf{(II.28)}$$

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

$$(\Delta + \varepsilon) h_0(r) = -4\pi g_0(r) \qquad \textbf{(II.29)}$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp^{(r2/R2sm)}$. La fonction de Hankel lissée s'approche alors de la fonction standard pour une grande valeur de r. Pour r plus petit, elle atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^l pour $r \to 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments

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

$$\left(\Delta+\varepsilon\right)H_L=-4\pi G_L\left(r\right)=-4\pi y_L\left(-\nabla\right)g_0\left(r\right) \qquad \textbf{(II.30)}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, telle que l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [18].

II.5.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant ainsi à un gain substantiel dans l'efficacité. Pour montrer ceci, notons que les fonctions de base de (LMTO) standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires.

Le problème principal est qu'elles sont trop raides dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans *la figure (II.2).* Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans le matériau énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère muffin-tin. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base de (LMTO) standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la

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

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

$$V_{ij}^{(lR)} = \int_{lR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \qquad \textbf{(II.31)}$$

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

En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au-dessus à l'extérieur de la sphère (M.T), on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille ainsi que l'effort de calcul seront divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont calculés dans l'espace réciproque.

II.6. Augmentation dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode : D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient

manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [20], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo-potentiel [21] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien pour la partie non muffin-tin (-MT)

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

$$H^{K}_{L'k'\tau'Lk\tau} = H^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + H^{K,NMT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + k^{2} O^{K,INT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + V^{K,INT}_{L'k'\tau'Lk\tau} \quad \textbf{(II.32)}$$

$$O^{K}_{L'k'\tau'Lk\tau} = O^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + O^{K,INT}_{L'k'\tau'Lk\tau} \quad \textbf{(II.33)}$$

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

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

$$H^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\tau} = \left\langle \chi^{K}_{L'k'\tau'} \middle| -\nabla^2 + V^{MT} \middle| \chi^{K}_{Lk\tau} \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \textbf{(II.34)}$$

$$O^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\nu} = \left\langle \chi^{k}_{L'k'\tau'} \middle|\middle| \chi^{K}_{Lk\tau} \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \textbf{(II.35)}$$

II.8. La contribution d'échange et de corrélation

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

$$\rho_\tau(r_\tau) = \rho_{L=0\tau}(r_\tau)Y_{00} + \sum_{L\neq 0}\rho_{L\tau}(r_\psi) i^l Y_L\left(\hat{r}_\tau\right) = \rho^{sph}_\tau(r_\tau) + \delta\rho_\tau(r_\tau) \quad \textbf{(II.36)}$$

Alors :

$$V^{xc}\left[\rho_\tau(r_\tau)\right] = V^{xc}\left[\rho^{sph}_\tau\right] + \left.\frac{dV^{xc}}{d\rho}\right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_\tau(r_\tau) + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}\right|_{\rho=\rho^{sph}} \left[\delta\rho_\tau(r_\tau)\right]^2 \quad \textbf{(II.37)}$$

Où :

$$\left[\delta\rho_\tau(r_\tau)\right]^2 = \delta^2\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L\left(\hat{r}_\tau\right) \quad \textbf{(II.38)}$$

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

$$V^{xc}_\tau(r_\tau) = \sum_L V^{xc}_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L\left(\hat{r}_\tau\right) \quad \textbf{(II.39)}$$

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

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}; \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad \textbf{(II.40)}$$

II.9. Les fonctions d'onde

La fonction d'onde décrite par l'équation (II.6) est donnée comme une expansion pour la méthode (LMTO). Cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau)=\sum_{Lk}A^{K\lambda}_{Lk\tau}\Phi^{H}_{Lk\tau}(r_\tau)-\sum_{Lk}S^{K\lambda}_{Lk\tau}\gamma_{l\tau}\Phi^{J}_{Lk\tau}(r_\tau) \quad \textbf{(II.41)}$$

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

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau)=\sum_{Lk}A^{K\lambda}_{Lk\tau}H_{Lk\tau}(r_\tau)-\sum_{Lk}S^{K\lambda}_{Lk\tau}\gamma_{l\tau}J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad \textbf{(II.42)}$$

Où $A^{K\lambda}_{Lk\tau}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode (LMTO) et $S^{K\lambda}_{Lk\tau}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S^{K\lambda}_{Lk\tau}=\sum_{L'\tau'}S^{K}_{L\tau L'\tau'}(k)A^{K\lambda}_{L'k\tau'} \quad \textbf{(II.43)}$$

II.10. Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale, à l'intérieur de la sphère (M.T), et la densité de charge à l'extérieur de la sphère (M.T).

La densité de charge à l'intérieur de la sphère (M.T) est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(r_\tau)=\sum_{L''}\rho_{L''\tau}(r_\tau)i^{l''}Y_{L''}(\hat{r}_\tau) \quad \textbf{(II.44)}$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère (M.T).

Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T^{\tau(i)}_{L'k'Lk}$, en utilisant les propriétés de transformations des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T^{\tau(i)}_{L'k'Lk}=\sum_{K\lambda}2f_{K\lambda}A^{K\lambda^*}_{L'k'\tau}B^{K\lambda}_{Lk\tau} \quad \textbf{(II.45)}$$

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

$$T^{\tau(i)}_{l'm'k'l'k}=\sum_{\gamma}\sum_{m1m2}U^{l'^*}_{m'm1}(\gamma)\tilde{T}^{\tau(i)}_{l'm1klm2k}U^{l}_{mm2}(\gamma) \quad \textbf{(II.46)}$$

II.11. Harmoniques sphériques

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

$$Y_{ml}\left(\hat{r}\right)=(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}\alpha_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi} \quad \textbf{(II.47)}$$

Qui est ortho-normalisée dans une sphère S.

$$\int_S Y^*_{m'l'}\left(\hat{r}\right)Y_{ml}\left(\hat{r}\right)d\hat{r}=\delta n\delta_{m'm} \quad \textbf{(II.48)}$$

Et les $P_l^{\,m}$ sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation. L'expansion des deux harmoniques sphériques est donnée par :

$$Y^*_{L'}\left(\hat{r}\right)Y_L\left(\hat{r}\right)=\sum_{L"}C^{L"}_{L'L}Y_{L"}\left(\hat{r}\right) \quad \textbf{(II.49)}$$

Où

$$C^{L"}_{L'L}=\int_{L"}Y_{L'}\left(\hat{r}\right)Y_{L"}\left(\hat{r}\right)Y^*_L\left(\hat{r}\right)d\hat{r} \quad \textbf{(II.50)}$$

$$C^{l"-m'}_{l'm'lm}=C^{l"-m'}_{l"m-m'lm}=(-1)^{m-m'}C^{l"m'-m}_{lml'm'} \quad \textbf{(II.51)}$$

Sont des coefficients de Gaunt.

II.12. Avantages et inconvénients de la méthode (LMTO)

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode (LMTO) comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas 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 cristal. 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 la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces

fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

- 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.

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

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 :

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

Références Chapitre II

[1] J. P. Perdew & A. Zunger, Phys.Rev.B23, 5048 (1981).

[2] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, solid state physics, Copyright © by harcrout, Inc (1976).

[3] O.K. Andersen, Solid State Commun.13,133 (1973).

[4] O.K. Andersen and R.G. Wolley, Mol.Phys.26,905 (1973).

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

[6] A.R. William,J.Kubler,and C.D.Gelatt, Phys.Rev.B 19, 6094 (1979).

[7] H.L. Skriver, The LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin,1984).

[8] O.K. Andersen and O. Jepsen, Phys.Rev. Lett.53,2571 (1984).

[9] O.K.Andersen , O. Jepsen, and D. G''otzel, in Highlights of Condensed-Matter Theory, edited by F. Bassani, F.Fumi and M.P.Tosi (North Holland, New York, (1985).

[10] W.R. L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys.Rev.B 34,2439 (1986).

[11] G.W. Fernando, B,R.Cooper,M.V.Ramana,H.Krakauer,and C.Q.Ma , Phys.Rev.B Lett.56,2299 (1986).

[12] J.M. Wills and B,R.Cooper, Phys.Rev.B 36,3809 (1987).

[13] M. Springborg and O.K.Andersen, J.Chem.Phys .87,7125(1987).

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

[15] M. Methfessel, C.O. Rodriguez, O.K.Andersen , Phys. Rev. B 40, 2009 (1989).

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

[17] M. Methfessel, PhD thesis, Katholieke Universiteit Nijmegen (1986).

[18] E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt; E. Bott, M. Methfessel, (1997).

[19] E. Bott, Diplomarbiet, Technical University Darmstadt (1997); E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

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

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

Chapitre III :

Les alliages d' Heusler

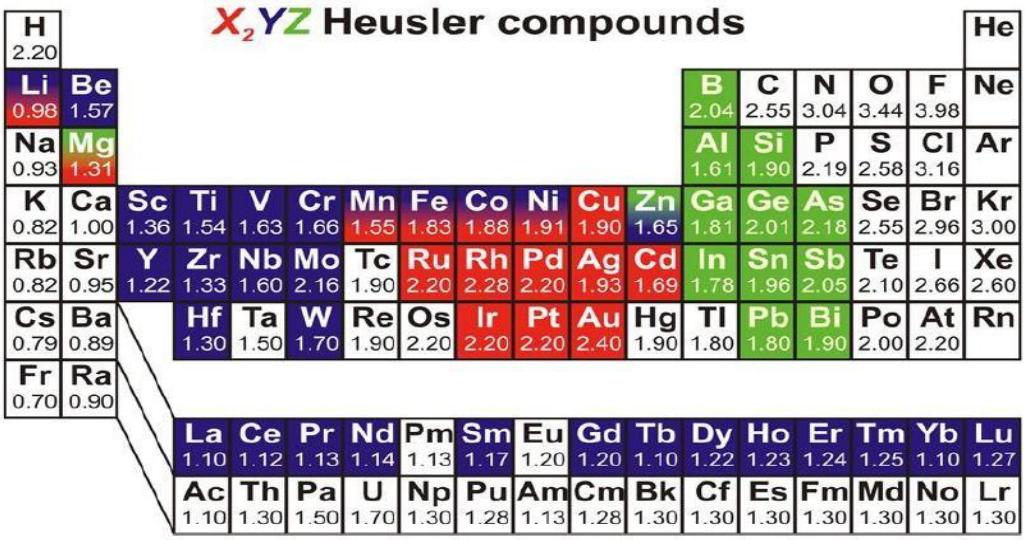
III.1. Introduction

L'histoire des composés Heusler remonte à 1903 lorsque Fritz Heusler a signalé que l'ajout d'éléments qui n'est pas magnétique par lui-même (Al, In, Sn, Sb ou Bi) transforme l'alliage Cu-Mn en un matériau ferromagnétique [1,2]. La compréhension de la structure cristalline et de la composition de ces alliages est restée pendant longtemps inconnue. En 1929, des mesures aux rayons X de Potter [3] sur l'alliage Cu-Mn-Al ont révélé que tous les composants de ce système ont été disposés sur un super-réseau fcc. Bradley et Rodgers, [4] en utilisant les rayons X et la diffusion anormale, ont enquêté sur l'alliage Cu-Mn-Al en détail. Ils ont établi une relation entre la structure cristalline, l'ordre chimique et les propriétés magnétiques. Après cette compréhension de la structure cristalline, de nombreuses recherches ont été effectuées. On constate que la structure Heusler est formée essentiellement de la combinaison ordonnée de deux composés B_2 binaires XY et XZ. Les deux composés peuvent avoir la structure cristalline de type CsCl, par exemple CoMn et CoAl donnent Co_2MnAl. Ainsi, la capacité des composés à former une structure B_2 indique la possibilité de former de nouveaux composés Heusler. On a également découvert qu'il est possible de laisser l'un des quatre sous-réseaux inoccupé (structure $C1_b$). Ces derniers composés sont souvent appelés alliages Half-ou demi-Heusler, tandis que les composés L_{21} sont appelés alliages Full-Heusler. Plusieurs études expérimentales ont montré que la structure cristalline, la composition et le traitement thermique se sont des paramètres importants pour déterminer les propriétés magnétiques. C'est la naissance d'une nouvelle classe de 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. Une première classe est constituée avec des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 1:1:1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler"), et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler").

Le tableau III.1 montre les différentes combinaisons possibles des éléments qui peuvent former des matériaux d'Heusler.

Tableau III.1: *Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau. [5].*



III.2. Définition

Un alliage de Heusler à base de Mn ou Co est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage, X_2YZ est la formule générale des alliages d'Heusler, généralement les métaux de transition sont X et Y, et l'élément du groupe III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Rarement, l'élément Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalinoterreux [6]. L'emplacement de l'atome double X, se situe toujours en début de la formule, par contre l'atome Z des groupes III, IV, V, est placé à la fin de celle-ci par exemple Co_2MnSi [7]. Parfois, il y a des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité par exemple $LiCu_2Sb$ et YPD_2Sb [8], l'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler que nous décrirons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et peuvent présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de

spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice *(Figure. III.1).*

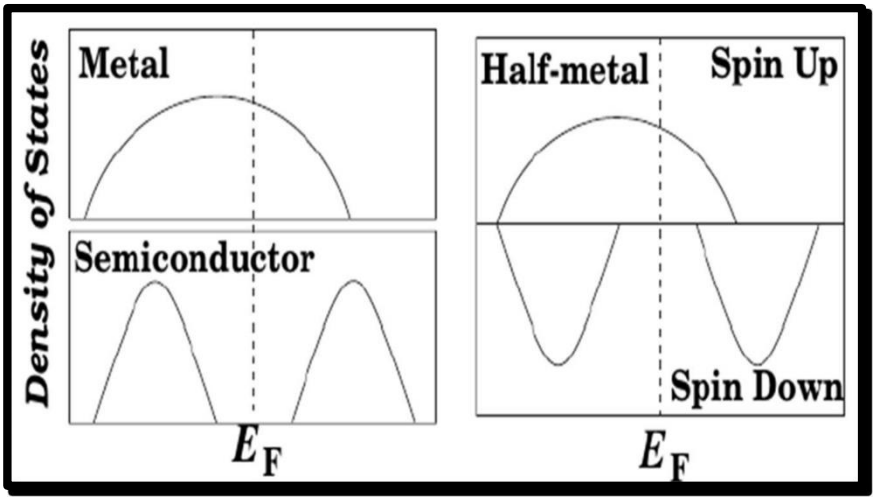


Figure. III.1*: Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semi-conducteur [9]*

III.2.1. Nomenclature des alliages Heusler

Les alliages Heusler ternaires se divisent en deux grandes familles en fonction de leur composition chimique:

- **Full-Heusler**
- **Half-Heusler (semi Heusler*)***

III.3. Classification des alliages d'Heusler

III.3.1. Les alliages d'Heusler

Dans le passé, les alliages d'Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le Tableau périodique (voir *Tableau III.1*). Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le Tableau périodique est placé à la fin, par exemple Co_2MnSi, Fe_2VAl

[10,11]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans le quelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [12]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA).

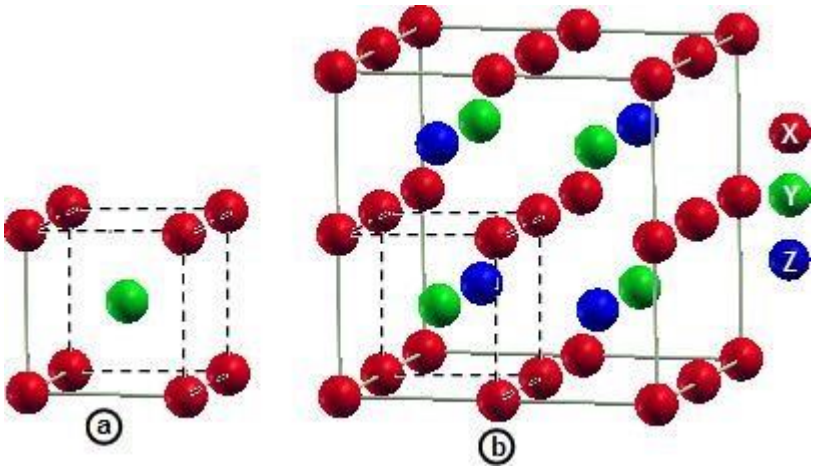


Figure III.2: *(a) la structure CsCl, (b) une structure Heusler $L2_1$ (Full-Heusler) décalée par 1/4 par rapport à la diagonale de la cellule pour rendre la superstructure de CsCl visible.[13]*

III.3.2. Les alliages demi-Heusler

En général, les alliages demi-Heusler XYZ peuvent être comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique (voir *Figure III.3*).

Généralement, l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. Tandis que l'élément le plus électronégatif qui se trouve à la fin, est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [14-16].

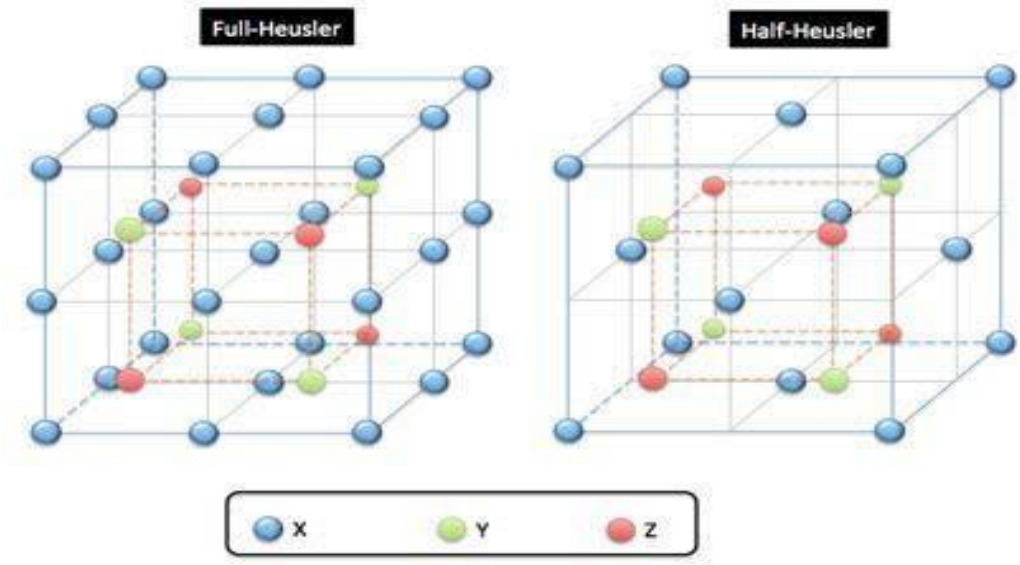
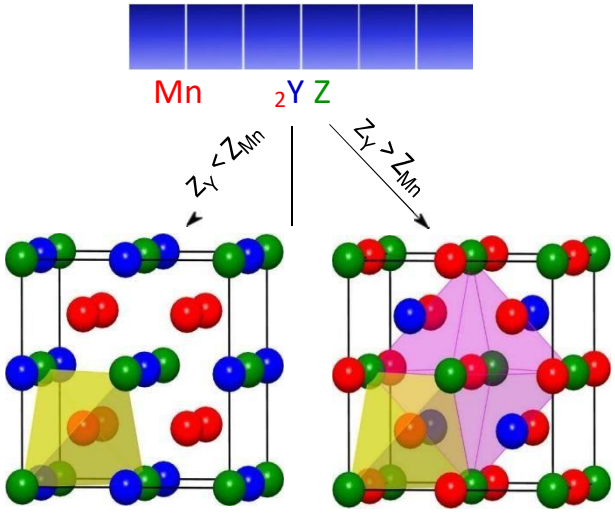


Figure III.3: *Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un alliage d'Heusler (Full-Heusler) (gauche) et d'un demi-Heusler (Half- Heusler) (droite) [17].*

III.3.3. Les composes Heusler inverses

La structure $L2_1$ 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 supérieur à celui de l'élément X (Z(Y)> Z(X)), une structure inverse et différente est observée [18]. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par XA avec le prototype $CuHg_2Ti$. 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 [19].

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)>Z(Mn) comme illustré dans la *figure III.4*. Un exemple bien étudié est le Mn_2CoSn ou (MnCo) MnSn [20,21].



Structure Heusler régulièreStructure Heusler inverse

Figure III.4: *Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn dépendant de la position de l'élément Y.[13]*

III.3.4. Les composes Heusler quaternaires

Une autre famille existe pour les alliages d'Heusler, c'est le cas de composés Heusler quaternaires, où il y a quatre atomes de nature chimique différente, avec deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, l'élément Y est placé sur les positions 4b tandis que l'élément Z sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn et cristallise dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N°216). Les éléments X ,X',Y,Z occupent les positions atomiques 4c(1/4,1/4,1/4) , 4d(3/4,3/4,3/4), 4b(1/2,1/2,1/2) et 4a(0,0,0), respectivement, avec trois combinaisons inéquivalentes possibles. Une illustration de la structure Heusler inverse et l'alliage Heusler quaternaire est donnée dans *la figure III.5(d)*

.

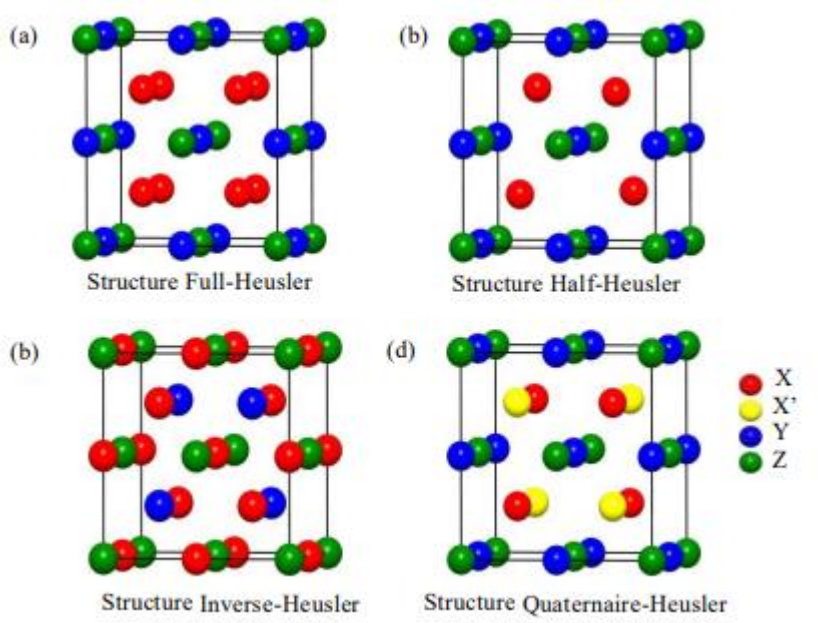


***Figure III.5**: Différents types de structures Heusler. Structures Full-Heusler (a), Half-Heusler (b), Inverse-Heusler (c) et Quaternaire-Heusler (d).[13]*

III.4. Structure cristalline des composes Heusler

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

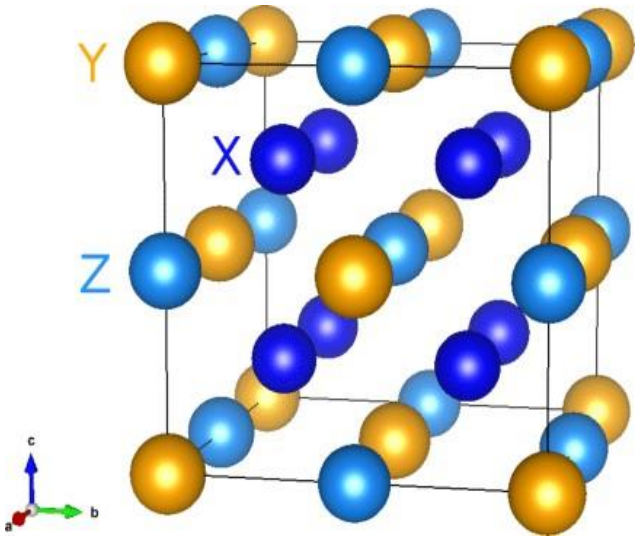


***Figure III.6:** Structure cristallographique théorique des alliages Full-Heusler[22]*

Les alliages Heusler ou full-Heusler ont la formule générale X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N°225) avec une forme de Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype [23,24]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement.

III.5. Proprietes structurales et phénomènes ordre-désordre

Les propriétés des alliages Heusler 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 [25]. 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.

III.5.1. les alliages demi-Heusler

Différents types de désordre atomique peuvent être observés pour la structure demi-Heusler $C1_b$. Dans *le tableau III.2*[26], différents types de structures, et différentes notations en fonction de la base de données structure de cristal inorganique « Inorganic crystal structure database » (ICSD), les rapports de structure « Strukturberichte » (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace, sont présentées.

Tableau III.2: *Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler. [27]*

Occupation du site	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
X, X', Y , Z	X X'Y,Z	LiMgPdSn	Y	cF16	*F4-3m* (N°216)
X = X, Y , Z	X_2YZ	Cu_2MnAl	L21	cF16	*Fm-3m* (N°225)
X, X' = Y , Z	XX'_2Z	$CuHg_2Ti$	X	cF16	*F4-3m* (N°216)
X = X' = Y , Z	X_3Z	BiF_3	DO3	cF16	*Fm-3m* (N°225)
X = X', Y = Z	X_2Y_2	CsCl	B2	cP2	*Pm-3m*(N°221)
X = Y , X' = Z	$X_2X'_2$	NaTl	B32a	cF16	*Fd-3m* (N°227)
X = X' = Y = Z	X_4	W	A2	cI2	*Im-3m* (N°229)

Ces types de désordres sont illustrés avec les différents mélanges des positions Wyckoff dans *la figure III.7* .

En cas d'atomes de même nature dans les positions 4a et 4b, on aura une structure de type CaF_2 (C1, groupe d'espace Fm-3m, N°225). Un mélange entre les positions 4c et 4d vacants conduit à une structure de type Cu_2MnAl ($L2_1$, groupe d'espace Fm-3m, N°225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type CsCl (B2, Pm-3m, N°221).

Une structure de type NaTl (B32a, Fd-3m, N°227) est favorable dans le cas d'un mélange entre les positions 4a, 4c d'une part, et 4b, 4d d'autre part. Finalement, dans le cas où les atomes sont de même nature chimique dans toutes les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d), un désordre de type tungstène (W, Im-3m, N°229) est observé.

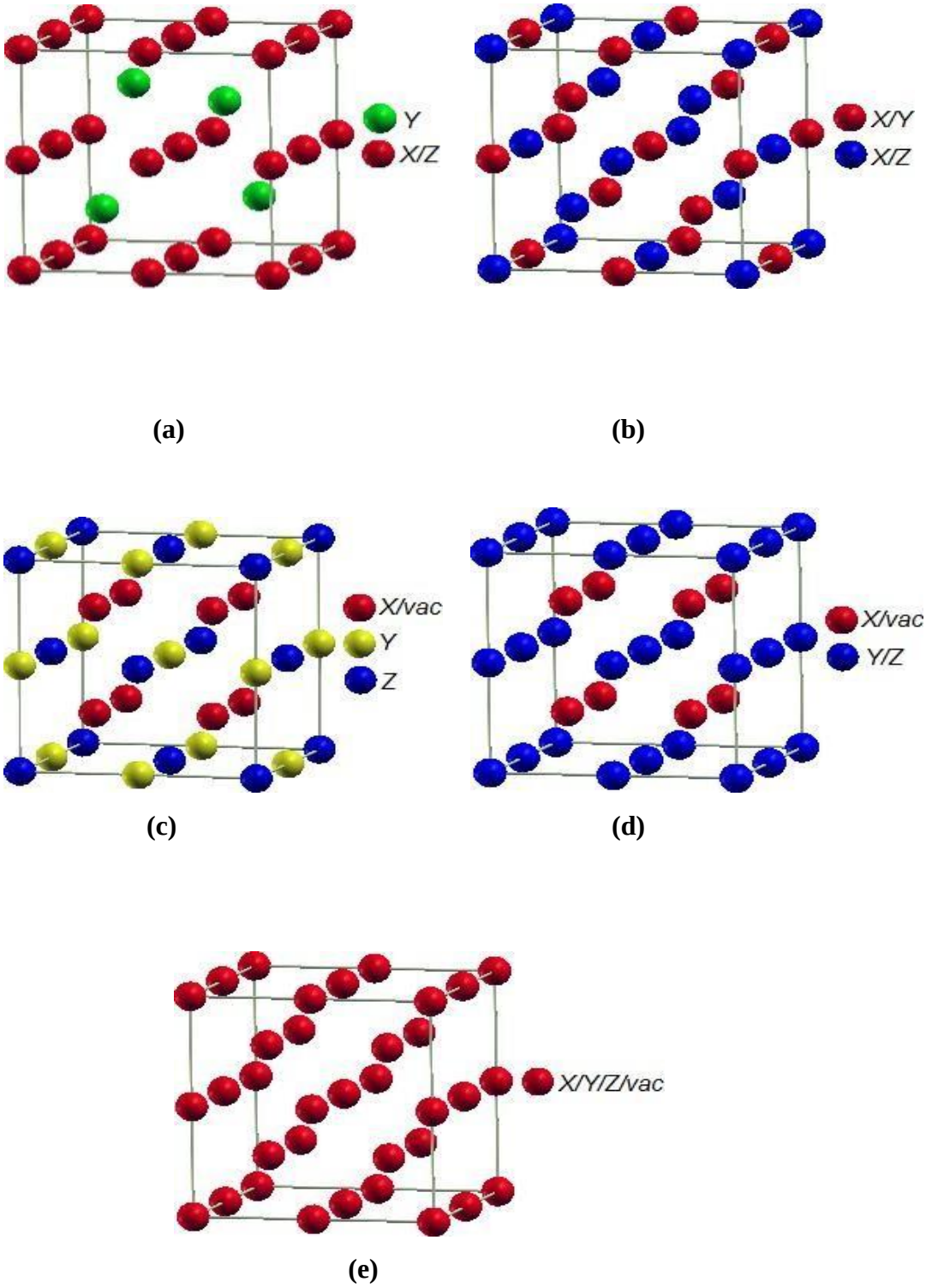
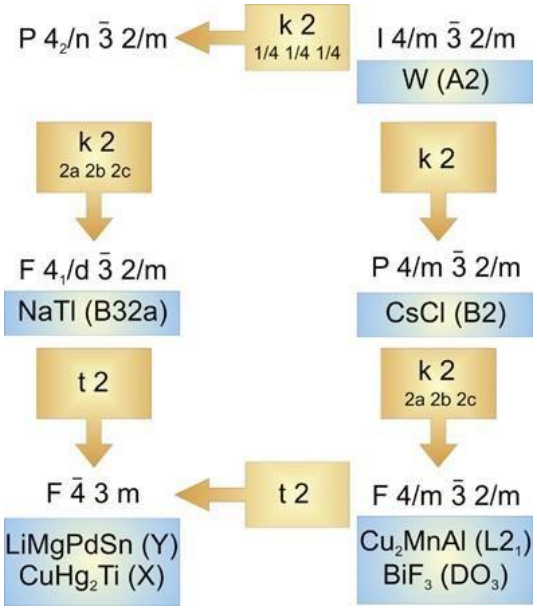


Figure III.7: *Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure demi- Heusler: (a) désordre de type CaF_2, (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu_2MnAl, (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.[13]*

La figure III.8 montre la relation groupe-sous-groupe entre tous les types possibles de désordre simples dans la structure Heusler. Les nombres derrière t et k spécifient l'indice de la réduction de symétrie. Il faut remarquer qu'il y a deux atomes par maille élémentaire pour le type tungstène et la structure CsCl. Pour tous les autres types de structure, il y a 16 atomes par maille élémentaire en raison du doublement de tous les axes de la cellule. *Le tableau III.2* résume les différentes variantes de commande des composés Heusler.



FigureIII.8 :*Arbre de Bärnighaus pour les composés de Heusler qui illustre les relations groupe-sous-groupe entre différentes variantes de classement. Ainsi que les transformations des cellules unitaires et les décalages d'origine sont donnés.[13]*

III.5.2. Les alliages full-Heusler

Les propriétés des alliages full-Heusler dépendent fortement de l'ordre atomique. Ainsi, des petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure électronique, et même sur les propriétés magnétiques et de transport [28-30].

La figure III.9 :présente les différentes transitions possibles de la structure full-Heusler ordonnée ($L2_1$) vers d'autres structures désordonnées [31, 26, 32, 33,34]. Si les atomes Y et Z sont uniformément répartis, les positions 4a et 4b deviennent équivalentes. Ceci conduit à une structure de type CsCl, désignée souvent désordre de type B_2, avec le groupe d'espace Pm3m.

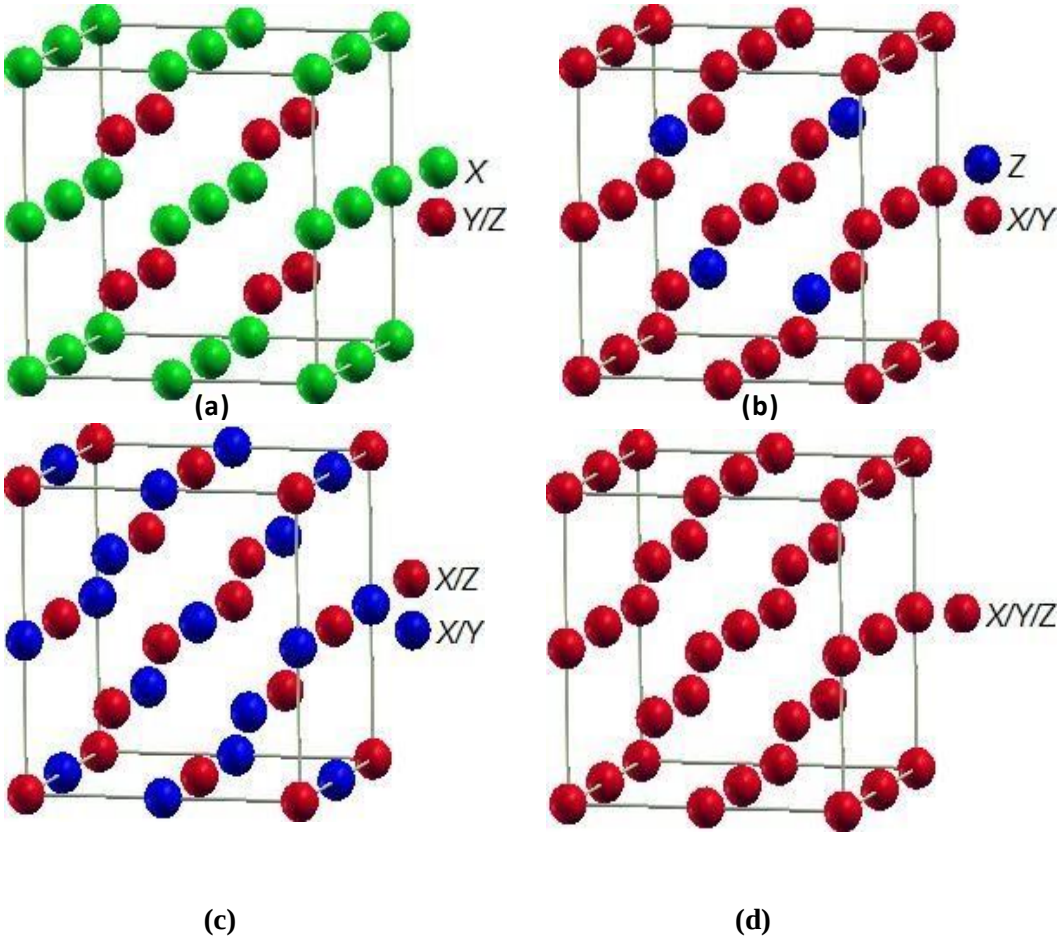


Figure III.9: *Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure full-Heusler: (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF_3 de type (c) désordre de type NaTl, et (d) désordre de type tungstène. [13]*

Par ailleurs, la distribution aléatoire de X et Y ou X et Z conduit à un désordre de type BiF_3 (groupe d'espace Fm-3m, N° 225, DO_3) [19]. D'autres types de désordre existent, tels que la structure de type NaTl qui est très rarement observée.

Dans ce type de structure les atomes X qui occupent l'un des sous-réseaux CFC, sont mélangés avec les atomes Y, alors que les atomes X sur le second sous-réseau sont mélangés avec les atomes Z.

Ce type de désordre est également connu comme le désordre $B_{32}a$ (groupe d'espace Fd-3m, N°227). Dans ce cas, les atomes X sont placés dans la position de Wyckoff 8a (0, 0, 0), tandis que les atomes Y et Z sont répartis de façon aléatoire dans la position 8b (1/2, 1/2, 1/2). Contrairement à ces phénomènes de désordre partiel, toutes les positions deviennent équivalentes dans la structure de type tungstène avec un réseau bcc et une symétrie réduite

(A2) (groupe d'espace Im-3m, N°229). *Le tableau III.2* **.**de la page 42 résume les différentes structures des composés Heusler [29].

III.6. Le comportement magnétique des alliages Heusler

F. Heusler a constaté (en 1903) que le composé Cu_2MnAl devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs n'aient pas d'ordre ferromagnétique [1, 2]. Cependant, il a fallu presque trente ans pour que la structure cristalline soit choisie d'être cubique à faces centrées [35, 36]. Après cette découverte, une période de rupture a touché la recherche dans ce type de composés, et peu de rapports sur la synthèse de nouveaux alliages ont été édités dans les années 70 [37,38]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans MnNiSb par *de Groot et al.* [39] et dans Co_2MnSn par *Kübler et al.* [40] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique [41].

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique où seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, tel qu'il est indiqué dans *la fig III.7*.

Les synthèses expérimentales montrent qu'un petit moment magnétique induit se retrouve également dans le nickel et aussi dans quelques métaux de transition.

Comme les ions magnétiques occupent le sous-réseau NaCl, la distance entre ces derniers est grande, suggérant une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super-échange. Seuls, quelques composés demi-Heusler ferromagnétiques sont décrits dans la littérature, par exemple, les éléments NdNiSb et VCoSb [42,43]. Les composés demi-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques demi-métalliques à haute température de Curie. Concernant les composés full-Heusler X_2YZ, une autre situation se présente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques qui permettent une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé, *la fig III.10* En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés full-Heusler X_2YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes et ordre magnétiques, tel que le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme et le ferromagnétisme demi-métallique.

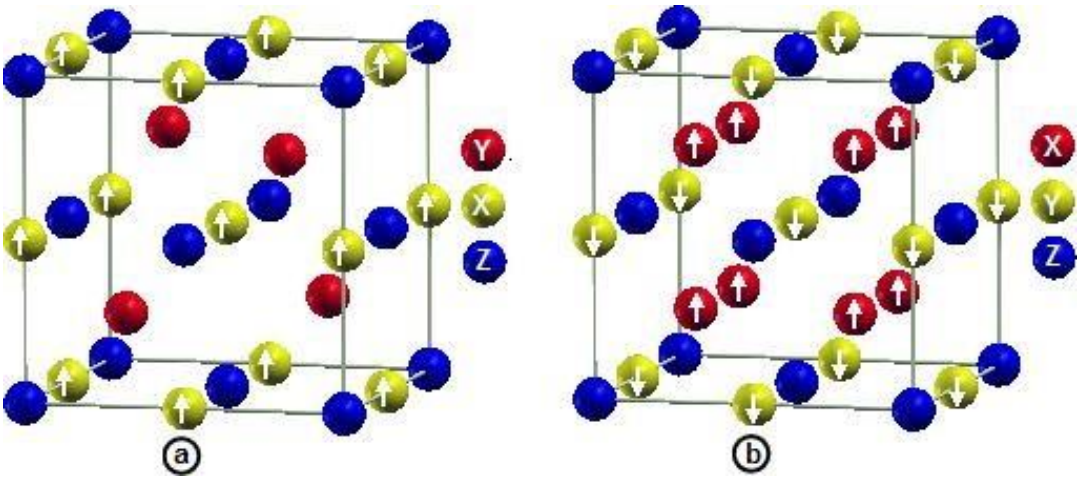


Figure III.10: *(a) Alliages demi-Heusler de type XYZ (structure $C1_b$) avec un seul sous réseau magnétique, du fait que seulement les atomes sur les sites octaédriques portent un moment Magnétique localisé. (b) Alliages full-Heusler de X_2YZ (structure $L2_1$) avec deux sous réseaux magnétiques d'où la possibilité d'un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.[13]*

III.6.1. Le ferromagnétisme demi-métallique

Au passé, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés d'Heusler motivés par leurs résultats inattendus sur leur structure électronique qui dépend de l'orientation du spin, certains de ces matériaux d'Heusler sont métalliques ainsi que des propriétés isolant en même temps selon l'orientation du spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme demi-métallique [42,43]. Il a été classé en trois groupes *Figure. III.7.*

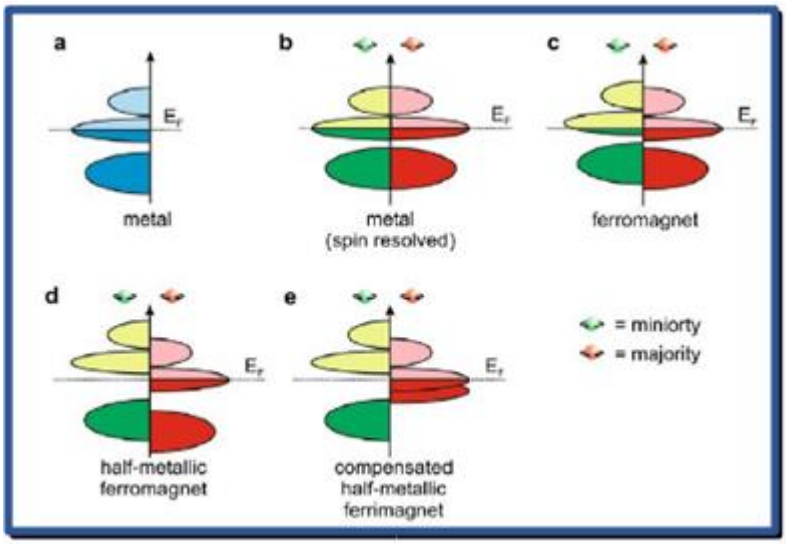


Figure.III.11: *une illustration schématique de la densité d'états (DOS).[46]*

❖ (a) Un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi.

❖ (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal : les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés.

❖ (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable.

❖ (d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

III.6.2. La règle Slater-Pauling

Les atomes des niveaux d'énergie atomiques 3d dans le cas des métaux de transition et de leurs alliages peuvent être estimés sur la base du nombre moyen d'électrons de valence (N_V) par atome [47,48]. Les alliages Heusler à base du Mn sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transitions 3d et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinérant. L'explication de l'origine du magnétisme pour ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient de la façon régulière en fonction du nombre d'électrons de valence et en fonction de la structure cristalline. Ce comportement est appelé le comportement de Slater-Pauling

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement de Slater-Pauling pour les alliages full-Heusler.

Pour les composés full-Heusler avec quatre atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$\boldsymbol{m = N_V - 24} \qquad \textbf{(III.1)}$$

Où

***m** : le moment magnétique*

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est représenté dans *la Figure III.12*

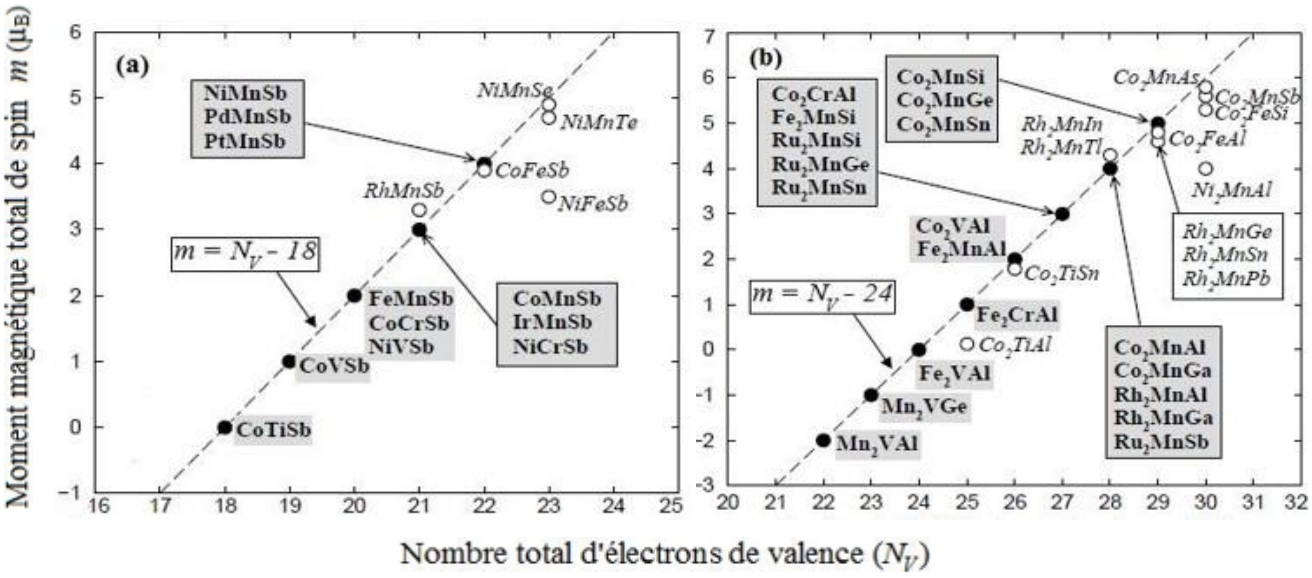


Figure III.12: *La courbe de Slater-Pauling, (a) le moment magnétique total des alliages demi-Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence, (b) le moment magnétique total des alliages Heusler en fonction du nombre total d'électron de valence [49, 50].*

III.6.3.La dépendance de la polarisation en désordre

Afin de comprendre la polarisation du spin en désordre atomique, Orgassa et *al*. [51,52] ont réalisé une étude quantitative pour le composé demi-Heusler MnNiSb, dans laquelle l'effet des distributions atomiques aléatoires sur chaque site du réseau a été prise en considération dans la méthode KKR-ASA combinée avec l'approximation du potentiel cohérent (CPA) où ils ont tenu compte de l'échange partiel de Ni et Mn, et l'occupation partielle des sites vacants du réseau par Mn et Ni ou Sb. Leurs résultats indiquent que les états de désordre apparaissent dans la direction des spins minoritaires, et ceci est accompagné d'une réduction de la largeur de bande et même d'une réduction de la polarisation de spin au niveau de Fermi. Pour quelques pour cent (moins 5%), la polarisation de spin reste à 100% à E_F, en dépassant cette valeur critique, une baisse considérable est constatée. Pour 5% d'échange MnNi, la polarisation de spin est réduite à 52%. Dans le cas où Mn et Sb occupent les sites vacants du réseau, une réduction de 24% a lieu.

Pour mieux comprendre la relation entre le désordre atomique et la polarisation de spin, des études théoriques ont été faites par Miura et *al*. [28, 53] concernant la structure électronique dans l'alliage Heusler $Co_2Cr_xFe_{(1-x)}Al$, basées sur le premier principe. Ces études révèlent que la polarisation de spin reste élevée (plus de 90%) pour le composé parent Co_2CrAl, même si on réalise un échange complet entre les atomes Cr et Al. Ce désordre n'a pas d'effet remarquable quant à la structure électronique autour du niveau de Fermi, ce qui

veut dire que le caractère semi-conducteur des états minoritaires est toujours conservé, soit dans la structure L_{21} soit dans la structure désordonnée B2.

D'un autre côté, l'augmentation de la concentration de Fe dans la structure L_{21} et la structure désordonnée B2 réduit la polarisation du spin dans l'alliage $Co_2Cr_xFe_{(1-X)}Al$. Cette polarisation a été évaluée à 90% et 70% pour les structures $L2_1$ et B2, respectivement [54]. Un échange entre les atomes Co et Cr à un caractère différent, une réduction considérable de la polarisation de spin a été remarquée, et de même le moment magnétique total est réduit linéairement de 3 μB par unité de formule avec une quantité croissante de désordre Co-Cr.

III.6.4. Les ferrimagnétiques compenses

Parmi les matériaux ferrimagnétiques, ceux qui présentent un caractère demi-métalliques sont à la base des appareils magnéto-électroniques. Lors d'une interaction ferrimagnétique, le moment magnétique résultant se réduit du fait de la compensation des moments portés par les différents sous-réseaux. Ces faibles valeurs du moment magnétique offrent d'autres avantages que ceux pour des matériaux ferromagnétiques. Le ferrimagnétique compensé (idéal) est celui où le moment magnétique total à une valeur nulle (zéro), résultant d'une compensation totale des moments magnétiques parallèles et antiparallèles, et nommé "compensé antiferromagnétique". Ce phénomène a été observé par Pickett [55]. L'application d'un champ magnétique externe n'affecte pas un matériau ferrimagnétique d'une façon remarquable.

Un seul sous-réseau magnétique existe pour les alliages demi-Heusler, du fait que seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique localisé, comme le montre *la figure III.13-a*. Plusieurs exemples de composés ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques sont supposés être des matériaux demi-Heusler dans la littérature. En réalité, la plupart de ces matériaux, comme CrMnSb et FeMnSb, cristallisent dans des types de structure différente de la structure $C1_b$ [56].

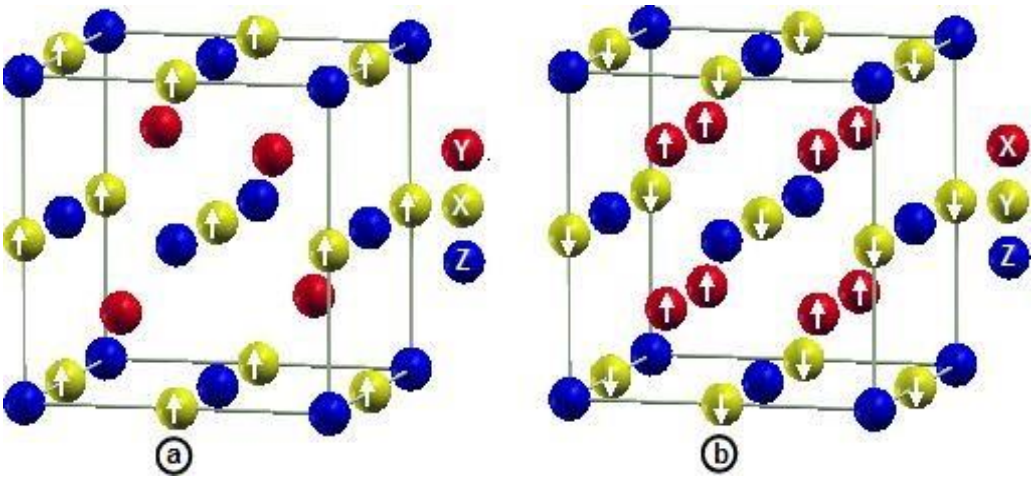


Figure III.13: *(a) Composés demi-Heusler XYZ avec un seul sous-réseau magnétique. (b) composés Heusler X_2YZ avec deux sous-réseaux magnétiques et une possibilité de couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.[13]*

Deux sous-réseaux magnétiques dans les alliages Heusler, offrent une possibilité de couplage antiferromagnétique des moments magnétiques atomiques, conduisant aux différents types ou caractères magnétiques, tels que les matériaux ferrimagnétiques, ferromagnétiques ou même complètement ferrimagnétiques compensés, *figure III.13-b*.

Dans un composé Heusler ferrimagnétique demi-métallique complètement compensé où Mn est le métal de transition le plus électropositif, le moment magnétique des deux atomes sur le site X compensent celui de l'atome du site Y (Mn). Ces atomes X doivent être les éléments de transitions qui se trouvent à droite du Mn du tableau périodique (Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Mn lui-même). La règle de Slater-Pauling exige une limite de 24 électrons de valence pour un composé X_2YZ demi-métallique, ce qui réduit aussi les combinaisons possibles pour les composés binaires Mn_2MnZ, avec Z étant un élément du troisième groupe principal de la classification périodique.

Le composé Mn_3Ga a été prédit par Wurmehl et al. [57] d'être un matériau ferrimagnétique demi-métallique totalement compensé avec la structure Heusler $L2_1$dont Mn^{3+} occupe la position octaédrique.

Dans ce cas, le moment magnétique des deux atomes Mn sur sites X (positions tétraédriques) annulent celui du cation Mn^{3+} (position octaédrique) donnant une aimantation nulle.

La synthèse du composé Mn_3Ga a prouvé que ce matériau cristallise dans des structures quadratiques déformées autres que la structure $L2_1$ [58,59]. Des calculs ab initio quant à cette

structure, montrent que le Mn_3Ga est un composé ferrimagnétique de moment magnétique total d'environ 1.7μB.

Les alliages Heusler à base de Mn avec un nombre d'électrons de valence autre que 24, présentent un comportement ferrimagnétique. Pour une structure Heusler inverse où l'atome Mn est situé dans un site du réseau octaédrique, le moment magnétique local de Mn est fortement localisé et peut être partiellement compensé par les atomes dans les positions de X.

III.6.5. Les oxydes métalliques ferromagnétiques (FMO)

La plupart des matériaux ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux. Le cobalt et le nickel ont des orbitales d complètement spins polarisés au niveau de Fermi, cependant, le niveau de Fermi croise aussi l'orbitale 4s non polarisée, où se trouve une densité des électrons majoritaires et minoritaires.

Afin d'obtenir seulement des électrons majoritaires ou minoritaires au niveau de Fermi E_F, il est nécessaire de réordonner les orbitales *3d* et *4s* par hybridation, poussant le bas de l'orbitale *4s* au-dessus du niveau de Fermi, ou décroitre E_F dans l'orbitale *d* au- dessous du bas de l'orbitale *4s* [60]. Sinon une hybridation de gap doit être possible en introduisant à E_F une seule orientation du spin. Dans tous les cas, il est nécessaire de passer d'un élément pur à un alliage ou un composé. Parmi ces derniers nous citons les oxydes métalliques FMO (Ferromagnetic Metallic Oxides), où certains sont stœchiométriques tandis que les autres ne le sont pas. Deux situations sont illustrées dans la figure III.14ci-dessous où il y a une seule orientation du spin au niveau de Fermi E_F. Dans chacune d'elles, il y a un gap en spin $å_n$ ou $å_p$ et un petit gap $å_{sf}$ pour les excitations spin-flip au niveau de Fermi. Les oxydes demi-métalliques où les états *4s* sont poussés au-dessus de E_F par hybridation avec les états (*2p*) de O sont de type I_A où il y a moins de cinq électrons dans l'orbitale *d*, mais de type I_B là où il y a plus de cinq électrons.

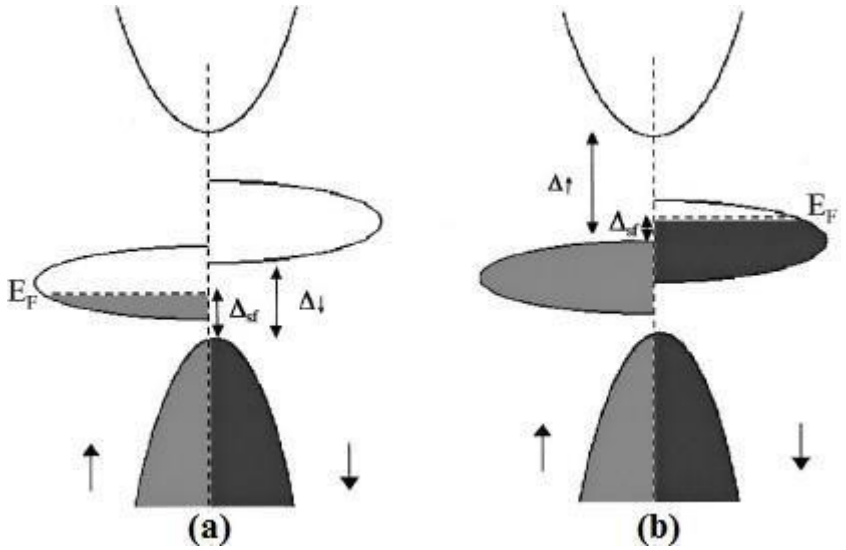


Figure. III.14: *La densité d'états d'un demi-métal, (a) type I_A avec seulement des électrons majoritaires à E_F et (b) type I_B avec seulement des électrons minoritaires à E_F. Dans les orbitales étroites d, les états peuvent être localisés au niveau de Fermi E_F (type II) [60].*

L'élément CrO_2 est de type I_A demi-métallique, avec des électrons majoritaires principalement de caractère $Cr(t_{2g})$ à E_F [61]. *La figure III.15* ci-dessous présente la densité d'états de CrO_2 [61] pour les deux orientations du spin.

Sr_2FeMoO_6 est un oxyde demi-métallique de type I_B [62], où les électrons minoritaires de conduction sont principalement de caractère $Mo(t_{2g})$.

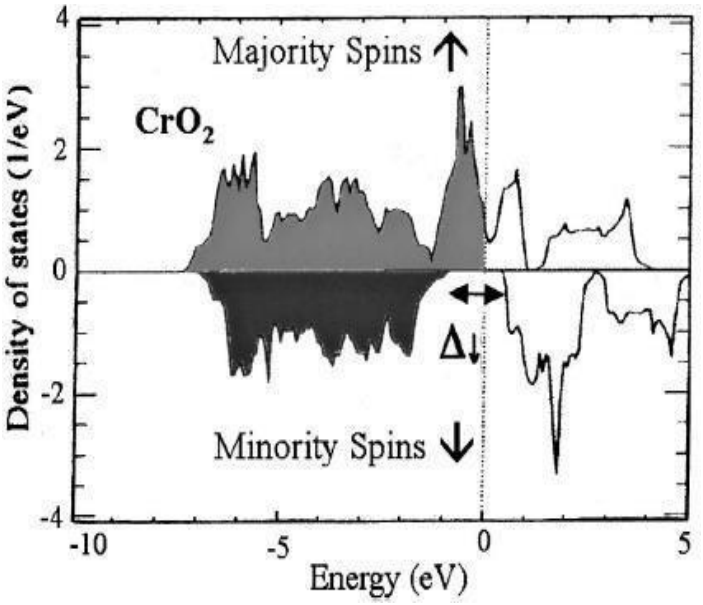


Figure III.15: *Densité d'états du CrO_2 pour les spins majoritaires et minoritaires [63].*

Les électrons dans les demi-métaux de la deuxième classe (type II), se trouvent dans une orbitale assez étroite afin d'être localisés. Autrement, les états dans les queux d'orbitale peuvent être localisés par la présence du désordre, il y a donc une limite de mobilité.

III.7. Application des matériaux Heusler

En 1986, P. Grünberg [64] et A. Fert [54], prix Nobel de physique en 2007, ont découvert l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques. Cette découverte a lancé une nouvelle révolution dans le domaine de la technologie de l'information. La spintronique est présente actuellement autour de nous, à travers des vannes de spin qui fonctionnent selon l'effet GMR, qui se trouve souvent dans les disques durs magnétiques. Une vanne de spin est constituée par deux couches magnétiques qui prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. La résistance du dispositif dépend de l'alignement de l'aimantation des couches ferromagnétiques. Celle-ci est faible dans le cas d'un alignement dans direction parallèle, mais très élevée dans le cas antiparallèle.

La figure III.16 présente un exemple d'un système en multicouches Fe-Cr-Fe [54]. L'application d'un champ magnétique peut affaiblir la résistivité des empilements où l'échange entre les couches de couplage de Fe passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (antiparallèle) selon l'ordre de l'épaisseur des couches d'espacement Cr.

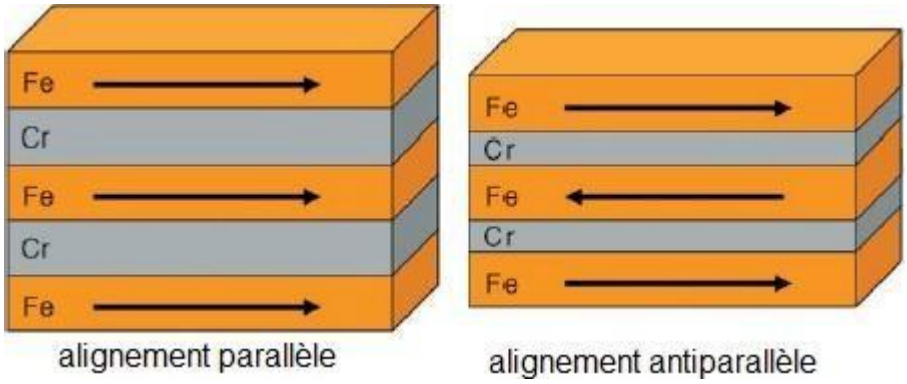


Figure III.16: *Système (GMR) Fe-Cr-Fe multicouche avec un couplage d'échange ferromagnétique (à gauche) ou antiferromagnétique (à droite) entre les couches de fer [65].*

La variation de la résistivité électrique, indique qu'un échange antiferromagnétique conduit à une forte résistance qui peut être variée sous l'effet de l'application d'un champ magnétique externe. Le changement d'un état antiparallèle à un état parallèle dans la configuration de l'aimantation des couches voisines de Fe diminue cette résistivité. Les électrons orientés de spin des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. Dans ce mécanisme, l'électron arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine, portant toujours son orientation de spin initiale, mais seulement si l'épaisseur de la couche intermédiaire soit inférieure à la longueur de cohérence. L'électron a une grande probabilité pour pénétrer dans la couche adjacente, grâce à l'orientation de spin correspondante, dans le cas des couches ferromagnétiques couplées de Fe. En cas d'un couplage d'échange antiferromagnétique, les électrons sont fortement dispersés à l'interface, d'où l'apparition d'une résistance élevée.

Le rapport de magnétorésistance d'une multicouche Fe-Cr-Fe varie inversement à la température atteignant 79% à 4 K et 20% à la température ambiante pour des systèmes avec une couche Cr d'épaisseur égale à 9 Å [54].

III.7.1. Matériaux magnétiques pour la spintronique

III.7.1.1. Définition de spintronique

La spintronique est une discipline nouvelle exploitant une propriété magnétique, et quantique, de l'électron appelée spin, désigne une technologie de stockage de l'information il est considéré comme une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie.

La spintronique est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. *Figure. III.17*. [66,67]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et de communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections d'optique.

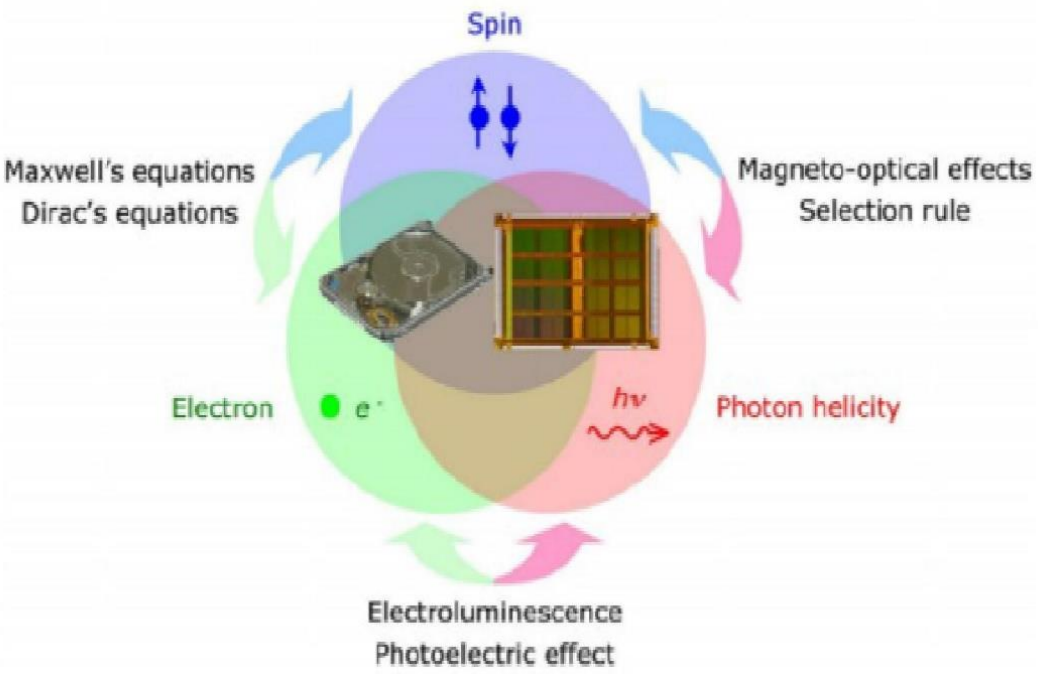


Figure.III.17 :*Concept d'applications des composants spintroniques [68].*

L'objectif final de la spintronique est basé sur un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, pouvant être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques demi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques demi-métalliques, tels que les composés Heusler. En particulier, les matériaux Heusler à base de Co ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [69-75], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [77,78,63,79,80], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [81].

III.7.2. Magnétorésistance géante (GMR)

L'effet de magnétorésistance géante (GMR) a révolutionné le domaine de la technologie de l'information, la GMR peut être observée dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro, elle se 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. Le rapport de magnétorésistance

MR est donné par la relation suivante : $MR = \frac{R\uparrow\downarrow - R\uparrow\uparrow}{R\uparrow\uparrow}$ **(III.2)**

$R_{\uparrow\downarrow}$:*la résistivité pour la configuration antiparallèle.*

$R_{\uparrow\uparrow}$:*la résistivité pour la configuration parallèle.*

Aujourd'hui, nous entrons en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, à travers des disques durs magnétiques tels que la vanne de spin basée sur l'effet GMR (Fig.III.18). Une vanne de spin est typiquement formée par un empilement Ferro/Métal/Ferro où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes, l'une des couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible. Cette couche est appelée douce. Généralement, des matériaux avec un coercitif faible sont utilisés comme par exemple, le NiFe ou le CoFeB, la deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la couche douce et la direction de son aimantation doit rester fixe pour des champs magnétiques de faibles intensités, cette couche est appelée "dure".



Figure.III.18 : *Détail d'un bras avec sa tête reposant sur un plateau de disque dur.[46]*

Comme application utile, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constituée d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. Les dispositifs à base de GMR ont été utilisés pour à la première fois en 1997 [82] par le géant IBM. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler

soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current- perpendiculartо-plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current-inplane), comme le montre *la figureIII.19* [56].

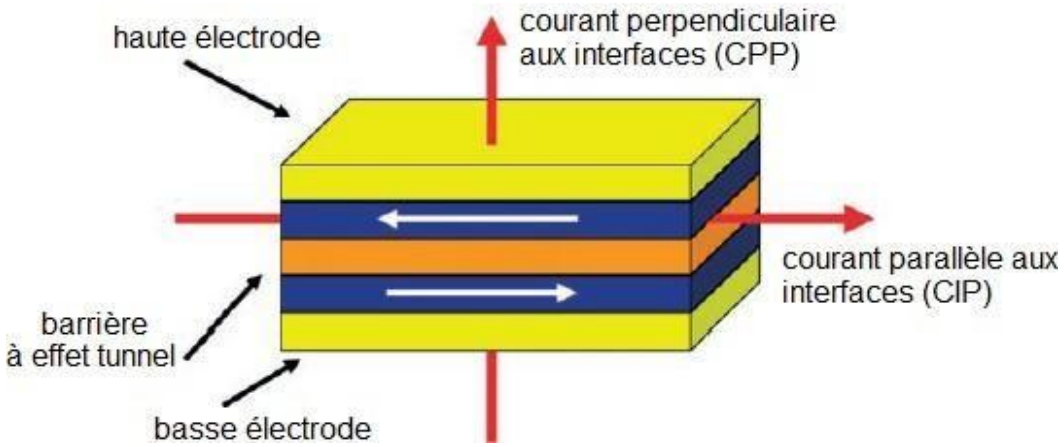


Figure III.19: *Une configuration multicouche pour la mesure de la GMR. Les flèches rouges indiquent la direction du courant dans les configurations CIP et CPP. Les flèches blanches indiquent le couplage d'échange entre les couches magnétiques (en bleu) [82].*

La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants. Les vannes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais suite au développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin.

Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant produit une augmentation de la magnétorésistance d'un facteur de 10 par rapport aux vannes de spin GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnétorésistance tunnel (TMR), *figure III.20* [56].

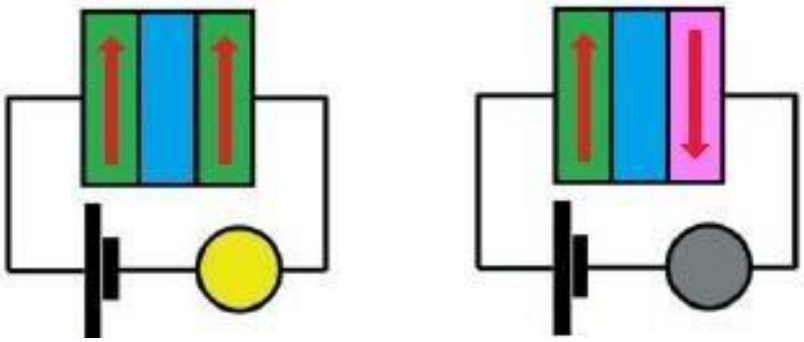


Figure III.20: *Un dispositif TMR constitué d'une couche magnétique épinglée (vert) et une couche magnétique libre (vert ou rose) séparées par une couche isolante (bleu) [82].*

Dans le cas où le couplage d'échange entre les couches épinglée et libre est ferromagnétique, un courant circule.

III.7.3. Magnétorésistance tunnel (TMR)

Différents mécanismes de tunnel dépendants du spin sont analysés en ce qui concerne leur rôle dans la magnétorésistance du tunnel (TMR), le calcul microscopique dans un modèle réaliste montre que le tunnel direct dans les systèmes de groupe de fer conduit à une variation d'environ 30% de la résistance, ce qui est proche mais inférieur aux valeurs observées expérimentalement, les valeurs observées plus élevées de la TMR pourraient être le résultat d'un tunnel impliquant des états polarisés de surface.

On constate que le tunneling via des états de défauts résonnants dans la barrière diminue radicalement le TMR par ordre de grandeur, il est démontré que l'émission d'un magnon réduit le TMR, tandis que les phonons augmentent l'effet. L'inclusion des magnons et des phonons explique raisonnablement une dépendance de biais inhabituelle du TMR. Le modèle présenté ici est appliqué qualitativement à des demi-métaux avec une polarisation de spin à 100%, où les processus à un magnon sont supprimés et le changement de résistance en l'absence de mélange de spin sur les impuretés peut être arbitrairement important même dans le cas de configurations magnétiques imparfaites, des exemples de systèmes semi-métalliques sont CrO_2/TiO2 et CrO_2/RuO_2 [83] ou les alliages d'Heusler. Ces derniers ont suscité un grand intérêt ces dernières années, même si des TMR élevées ont été observées dans des MTJ avec des électrodes d'alliage d'Heusler (330% à température ambiante) [84] les performances restent, à l'heure actuelle, éloignées des prédictions théoriques.

Références du Chapitre III

[1] H. ABBASSA, Contribution à L'étude des Propriétés Physico-Chimiques des Alliages Heusler, Université de Mostaganem, Thèse (2015).

[2] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock, (Springer Verlag, 1986).

[3] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwichesPhys. Rev. B 63, 054416– Published 8 January 2001.

[4] G. A. Wijs and R. A. de Groot, Towards 100% spin-polarized charge-injection: The halfmetallic NiMnSb/CdS interface, Phys. Rev. B 64, R020402 (2001).

[5] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, and C. Felser, J. Appl. Phys. 99, 08J106 (2006).

[6] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 104330 (2003)

[7] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 1909(1997).

[8] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52 5339(2007).

.[9] I. Galanakis and P. H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior inthe Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676, 1–39 (2005).

[10] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68, 104330, (2003).

[11] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79,1909, (1997).

[12] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52, 5339, (2007).

[13] Belbachir Souheil, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Heusler quaternaires, Université d'Oran, 2020 /2021

[14] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J Phys Condens Matter 11, 1697, (1999).

[15] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8,560, (2006).

[16] G, O, HERNANDEZ, thése de doctorat de l'université de Toulouse, (2013).

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

[18] H. ABBASSA, Contribution à L'étude des Propriétés Physico-Chimiques des Alliages

Heusler, Université de Mostaganem, Thèse (2015).
[19] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59 (1990) 469.
[20] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25 (2002) 309.
[21] F. Heusler, W.Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220 (1903).
[22] Kerdouci asma, etude des proprietes des alliages Heusler a base de mn en utilisant les techniques de datamining, universite abou bakr belkaïd – tlemcen, 2018/2019
[23] F. Heusler, Verh DPG 5, 219 (1903).
[24] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, Dalton Trans 39 (2010) 10154.
[25] G.E. Bacon, J.S. Plant, J Phys F Met Phys 1 (1971) 524.
[26] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, Phys Rev B 69 (2004) 144413.
[27] Mell KHOUANE Nacéra, Etude Théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques d'alliage semi-Heusler, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN, 01/07/2018
[28] H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, C. Felser, J Phys D Appl Phys 40 (2007) 1587.
[29] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, Phys Rev B 69 (2004) 094423.
[30] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.
[31] P.J. Webster, Contemp Phys 10 (1969) 559.
[32] R.A. Ziebeck, K.U. Neumann, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 32C. Berlin: Springer; (2001). pp. 64-314.
[33] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, Z AnorgAllg Chem 635(2009) 976.
[34] H. ABBASSA, Contribution à L'étude des Propriétés Physico-Chimiques des Alliages Heusler, Université de Mostaganem, Thèse (2015).
[35] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
[36] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
[37] P.J Webster, J Phys Chem Solids 32 (1971) 1221.
[38] S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat Sol A 32 (1975) 413.
[39] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.
(40] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 (1983) 1745.
[41] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys

Lett 88 (2006) 032503.

[42] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, J Phys Condens Matter 17 (2005) 4991.

[43] K. Hartjes, W. Jeitschko, J Alloys Compd 81 (1995) 226.

[44] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 (1983) 1745.

[45] C.M. Fang, G.A. de Wjis, R.A. de Groot, J ApplPhys 91 (2002) 8340. [67]. C.M. Fang, G.A. de Wjis, R.A. de Groot, J ApplPhys 91 (2002) 8340.

[46] SERAICHE Aya, Etude des propriétés physiques de quelque alliages quaternaires d'heusler, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 24 /06 /2021

[47] J.C. Slater, Phys. Rev., 49,537 (1936).

[48] L. Pauling, Phys. Rev., 54,899 (1938).

[49] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, Annu Rev Mater 29, 381, (1999).

[50] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, J Phys D Appl Phys 42, 195004 (2009).

[51] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, Phys Rev B 60 (1999) 13237.

[52] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, J Appl Phys 87 (2000) 5870.

[53] Y. Miura, M. Shirai, K. Nagao, J Appl Phys 95 (2004) 7225.

[54] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, Phys Rev Lett 61 (1988) 2472.

[55] F. Casper, C. Felser, Z Allgem Anorg Chem 634 (2008) 2418.

[56] P. Ball, Nature 404 (2000) 918.

[57] S. Wurmehl, H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J Phys Condens Matter 18 (2006) 6171.

[58]J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, Phys Rev B 77 (2008) 054406.

[59] J. RodrÕ´guez-Carvajal, Physica B, 55 (1993), 192.

[60] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, J. Appl. Phys., Vol. 91, (2002) No. 10, 15

[61] S. P. Lewis, P. B. Allen, and T. Sasaki, Phys. Rev. B 55, (1997) 10253.

[62] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, Nature London) 395, (1998) 677.

[63] Y. Sakuraba, T. Iwase, S. Mitani, K. Takanashi, Appl Phys Lett 94 (2009) 12511.

[64] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Phys Rev Lett 57 (1986) 2442.

[65] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.

[66] M.Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer).

[67] G A Prinz 1998 Science 282 1660.

[68] R J Jr Soulen et al 1998 Science 282 85

[69] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. 2007, 119, 680; Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007), 668.

[70] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, Jpn J Appl Phys 42 (2003) L419.

[71] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, Appl Phys Lett 85 (2004) 79.

[72] H. Kubota, J. Nakata, M. Oogange, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, Jpn J Appl Phys 43 (2004) L984.

[73] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto. Appl Phys Lett 89 (2006) 192505.

[74] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, J Phys D Appl Phys 42 (2009) 195004.

[75] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, J Phys D Appl Phys 42 (2009) 084015.

[76] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, Appl Phys Lett 94 (2009) 142504.

[77] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, Appl Phys Lett 88 (2006) 222504.

[78] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y.K. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, Appl Phys Lett 93 (2008) 122507.

[79] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, J Appl Phys 105 (2009) 07E905.

[80]K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, Appl Phys Lett 94 (2009) 222501.

[81]C. Dong, X.Y. Adelmann, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, Appl Phys Lett 86 (2005) 102107.

[82] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.

[83] A.M. Bratkovsky Appl. Phys. Lett. 72, 2334 (1998); https://doi.org/10.1063/1.121342.

[84] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Applied Physics Letters, 95:182502, (2009).

Chapitre IV

Résultats et discutions

IV.1. Introduction

La détermination des propriétés structurales est l'étape la plus importante pour développer les autres propriétés physiques d'un matériau. Etant donné que ces dernières dépendent du paramètre cristallin optimisé.

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 ont été accomplis à l'aide du code de calcul 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 est conçu de façon à effectuer la structure de band électronique, la densité d'état, la densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Le code s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est une approche universelle de la mécanique quantique [1], où l'espace est divisé en deux régions. La première région dite sphère muffin-tine (MTS) où sont utilisées les fonctions harmoniques sphériques pour décrire précisément les valeurs propres. Elle est centrée sur les noyaux. La deuxième région dite région interstitielle (IR), située entre les sphères où sont utilisées les ondes planes. [2-3]

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un E cut-off (rayon de coupure) L_{max}= 6, et en série de Fourier dans la région interstitielle.

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].

Nous avons, dans nos calculs, utilisés l'approximation LDA et la correction LSDA en tenant en compte de la procédure de plusieurs itérations jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge en dépit du cycle d'auto cohérence.

IV.2.1. Données structurales

Les composés Co_2MnX (X= As, Sb). Cristallisent dans une structure cubique à faces centrée (CFC). Toutes les informations concernant ces deux alliages sont présentées 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
Co	(1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4, 3/4)	27	[Ar]3d7
Mn	(1/2, 1/2, 1/2)	25	[Ar]3d5
As	(0, 0, 0)	33	[Ar]4s2 3d10 4p6
Sb	(0, 0, 0)	51	[Kr]5s2 4d10 5p3

***Tableau IV-2** : Constante de maille, groupe d'espace Co_2MnX(x=As ,Sb)*

Matériaux	Par.de maille A°	Par.de maille (u.a)	Groupe d'espace	Position de wykhoff
Co2MnSb	5.850	11.054	216 (F-43m)	Co (1/4 1/4 14) , (3/4, 3/4, 3/4) Mn (0 0 0) Sb , As(1/21/2 1/2)
Co2MnAs	5.665	10.705		

Remarque

A(u.a) = a(A°) /0.529177

IV.2.2. Test de convergence

La convergence a été environ à 50 itérations pour les alliages Heusler étudiés Co_2MnX tel que (X= As, Sb) avec le nombre des ondes planes utilisées est de 5064 et pour une énergie de coupure Ecutoff = 98.442Ry pour le composé Co_2MnAs et pour le composé Co_2MnSb Ecutoff = 91.045Ry.

L'énergie de coupure $\boldsymbol{E_{cut}}$ a été déterminée afin de garantir la convergence de l'énergie totale $\boldsymbol{E_{tot}}$. Le test de convergence a été effectué par « linear mixing de 0.1 ».

*Le tableau IV.**3*** .regroupe toutes les informations concernant la convergence.

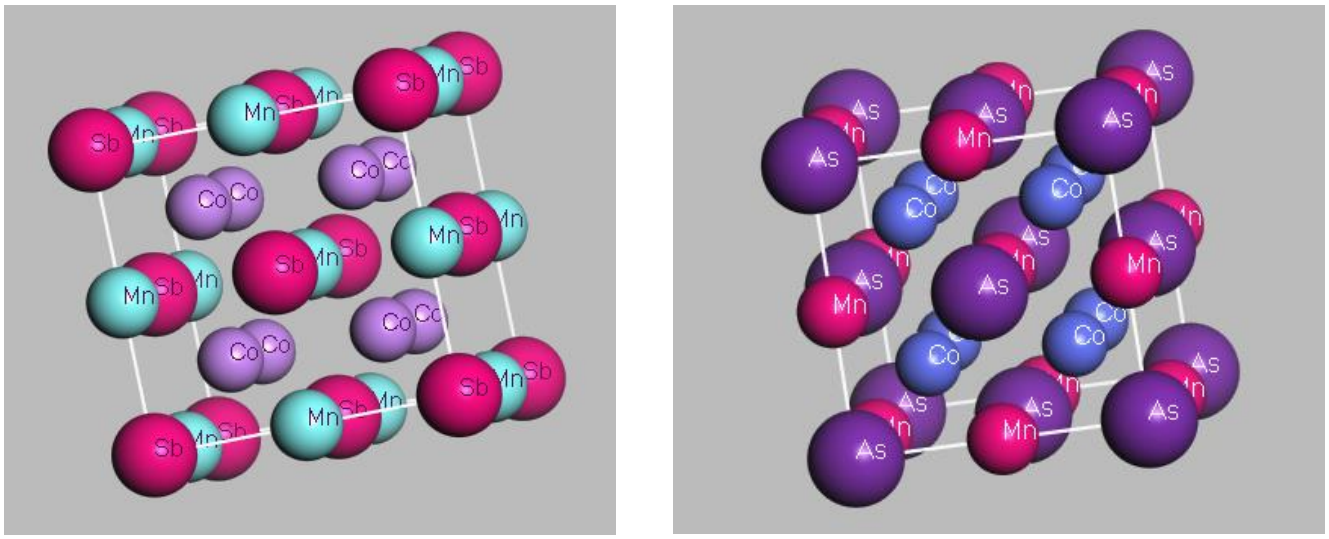
Tableau IV.3 : *Paramètres utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.*

Lineare mixing = 0.1 , Nbre d'itération=50 , Rayon réciproque de MTS = 16.97056 2pi/a

Matériaux	MTS		Nbre d'onde plane	Ecutoff (Ry)	L max	Nbre k_{points} (MTS+INT)
Co2MnAs	Co	2.280	5064	98.44139	6	17576
	Mn	2.373				
	As	2.373				
Co2MnSb	Co	2.249	5064	93.04934	6	17576
	Mn	2.536				
	Sb	2.536				

IV. 2.3. Structure des composés Co_2MnX (x=As, Sb)

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



a) Co_2MnSb ***b) Co_2MnAs***

Figure. IV.1*.structure cristalline des composés Co_2MnX (X= As, Sb) mailles conventionnelles*

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]. Les figures *(Figure IV.2),(Figure IV.3),(Figure IV.4),(Figure IV.5), (Figure IV.6),(Figure IV.7)* : 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:

Les tableaux suivants reportent les résultats de calculs effectués :

***Tableau IV.4** : Les résultats d'énergie (en Rydberg), avec le volume(u.a)^3 pour des variations de rayon atomique en version LDA et LSDA de composé Co_2MnSb*

	a_0(u.a)	V (u.a)^3	LDA	LSDA
			E (Ry)	E(Ry)
Co2MnSb	9.595	220.8386	-20833.194307416	-20833.211555135
	9.791	234.6503	-20833.428378523	-20833.454745298
	9.991	249.3256	-20833.592408501	-20833.621927255
	10.195	264.9120	-20833.733883187	-20833.770415141
	10.403	281.4594	-20833.825949218	-20833.856704772
	10.615	299.0198	-20833.887013355	-20833.949367712
	10.832	317.7357	-20833.920190389	-20833.994876164
	11.054	337.6746	-20833.930969600	-20834.016579932
	11.275	358.3354	-20833.919950256	-20834.009996853
	11.500	380.2188	-20833.895001714	-20833.997395236
	11.730	403.4912	-20833.856994114	-20833.974140234
	11.965	428.2310	-20833.806958055	-20833.920014821
	12.204	454.4087	-20833.748757826	-20833.819826587
	12.448	482.2128	-20833.674818041	-20833.729789991
	12.697	511.7329	-20833.611907551	-20833.597791479

***TableauIV.5** : Les résultats d'énergie (en Rydberg), avec le volume($u.a$)^3 pour des variations de rayon atomique en version LDA et LSDA de composé Co_2MnAs.*

	a_0 (u.a)	V (u.a^3)	LDA	LSDA
			E (Ry)	E(Ry)
Co2MnAs	9.48	212.9928	-12393.352565446	-12393.375198503
	9.674	226.3384	-12393.500471003	-12393.527382756
	9.872	240.5224	-12393.608072668	-12393.643138099
	10.074	255.5912	-12393.679344022	-12393.727093003
	10.28	271.5935	-12393.730242589	-12393.771299424
	10.49	288.5802	-12393.747228338	-12393.814328982
	10.705	306.6903	-12393.740379902	-12393.825891194
	10.919	325.4532	-12393.727284543	-12393.820579789
	11.137	345.3382	-12393.700267533	-12393.802840958
	11.359	366.4041	-12393.640115073	-12393.776348796
	11.586	388.8128	-12393.607509265	-12393.710026128
	11.817	412.5359	-12393.553314495	-12393.678468042
	12.053	437.7493	-12393.485828558	-12393.635226253
	12.294	464.5363	-12393.416313050	-12393.576061873

Avant de calculer des propriétés physiques, il faut déterminer la structure la plus stable avec le moins d'énergie, donc la structure est optimisée en calculant l'énergie en fonction du volume ; on trace l'énergie en fonction du volume *E=f(T)*, le lissage (ajustement) utilise l'équation d'état de Murnaghan complétée [9]

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

Avec :

$\boldsymbol{E_T}$*:L'énergie totale.*

***V**: le volume de la maille conventionnelle.*

$\boldsymbol{E_0}$ *: l'énergie de l'état fondamental.*

$\boldsymbol{V_0}$*: le volume de la maille unitaire à l'équilibre.*

Et La constante de rigidité B (Bulk Modulus) exprime la rigidité du matériau, est donnée par l'expression suivante :

$$B = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)\Big|_{T=0} \qquad \textbf{(IV.1)}$$

Et la dérivée de la constante de compressibilité B'_0 est donnée par l'expression :

$$B' = \frac{\partial E}{\partial V}\Big|_{T=0} \qquad \textbf{(IV.2)}$$

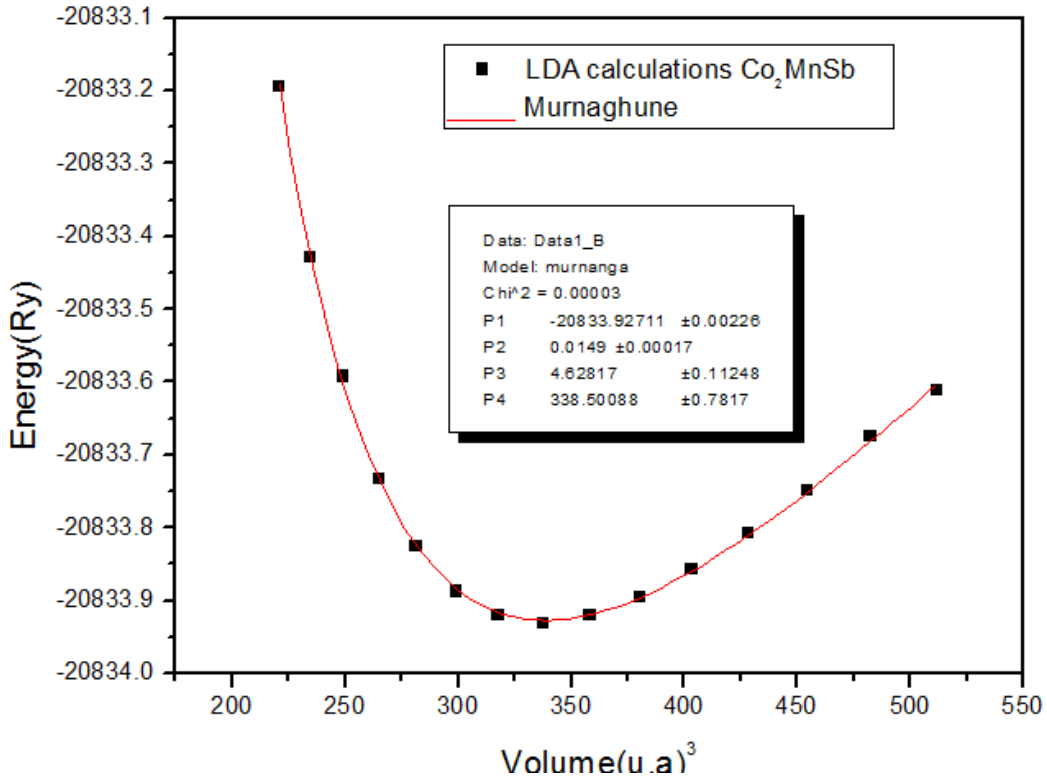


Figure IV.2 *: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co_2MnSb (LDA)*

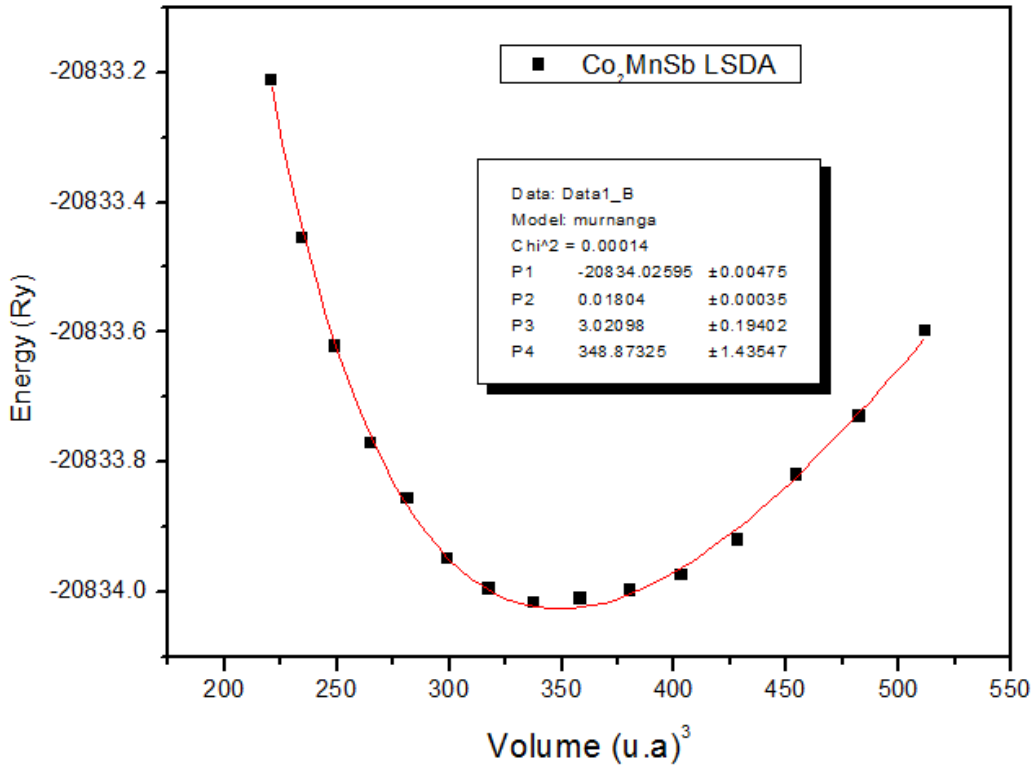


***Figure* IV.3** *Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co_2MnSb (LSDA)*

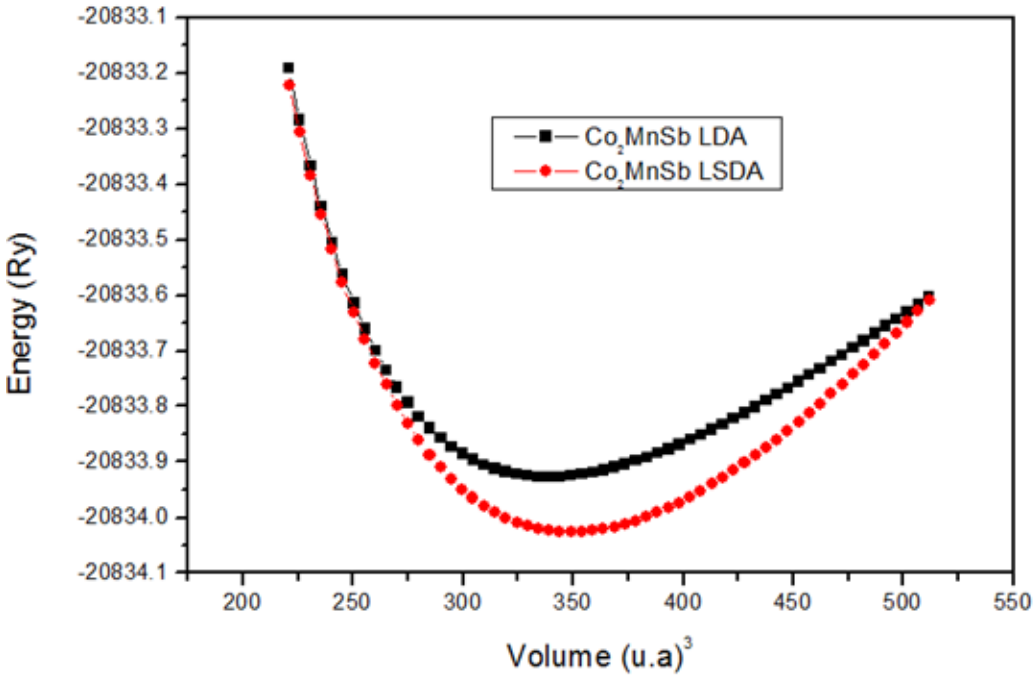


Figure IV.4 *:Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co_2MnSb (LDA)et (LSDA)*

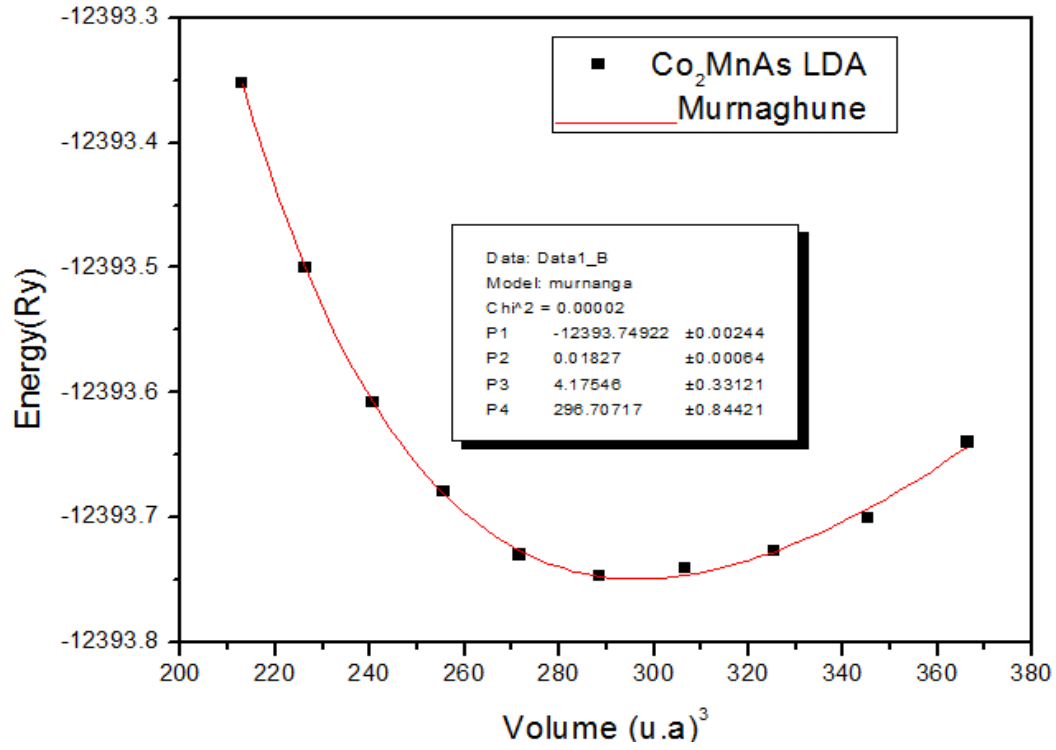


Figure IV.5 : *Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co_2MnAs (LDA)*

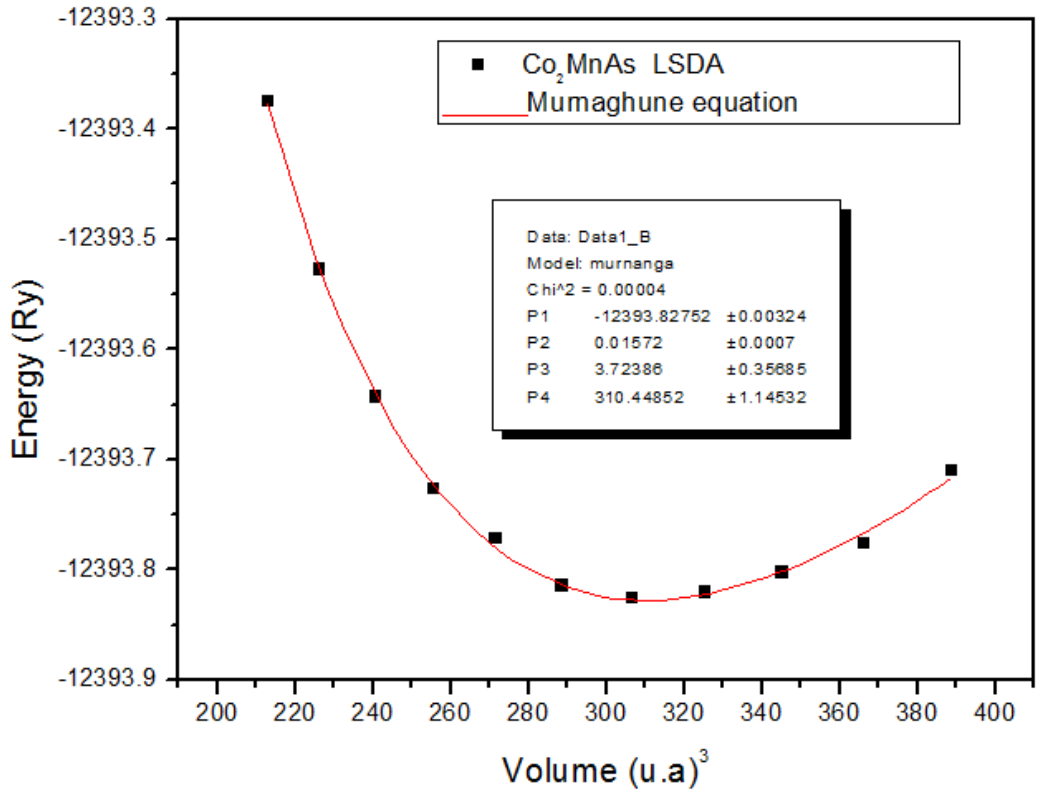


Figure IV.6 : *Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co_2MnAs (LSDA)*

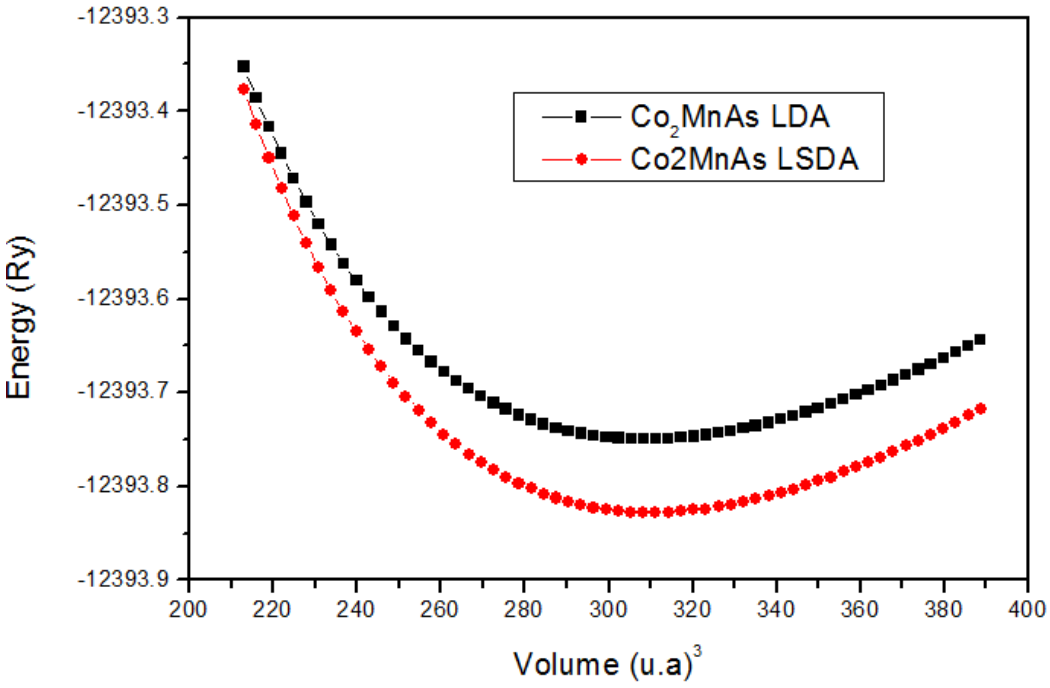


Figure IV.7 : *Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Co_2MnAs (LDA) et (LSDA)*

On Remarque que les deux matériaux sont plus stables dans la phase ferromagnétique (les graphes de LSDA sont au-dessous des graphes de LDA. Après la minimisation de l'énergie, les propriétés structurales sont affectées dans le *Tableau (IV.6).*

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' par rapport à la pression qui sont calculées par la méthode FP-LMTO en utilisant les deux approximations LDA, et LSDA.

Le tableau IV .6 *: les résultats de l'analyse des calculs*

	LDA				LSDA			
Matériau	a(A°)	a (u.a)	B (GPa)	B'(GPa)	a(A°)	a(u.a)	B(GPa)	B'(GPa)
Co2MnAs	5.602 Exp=5.75[9]	10.588	268.626	4.17546	5.687	10.747	231.133	3.724
Co2MnSb	5.854 Exp =5.91[10]	11.063	219.076	4.628	5.913	11.175	264.656	3.021

L'étude des propriétés structurelles comprend la détermination des constantes de réseau, le Module de compressibilité **B** et sa dérivée par rapport à la pression. Ces paramètres permettent la compréhension des propriétés électroniques, magnétiques et optiques. Nous notons que les approximations LDA et LSDA reproduisent les paramètres de réseaux avec une légère différence en les sous-estimant en vue de l'insuffisance de reproduction exacte de l'énergie d'échange et de corrélation.

IV.4. Propriétés électroniques

Dans le domaine de la physique, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k. L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution de charges …etc.

IV.4.1. Structure de Bandes

Les structures de bandes polarisées par spin, calculées selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin à la constante de réseau à l'état d'équilibre, sont représentées dans les figures *(Figure IV.8), (Figure IV.9),(Figure IV.10),(Figure IV.11)* Ces spectres sont calculés pour le spin-up et le spin-down en utilisant l'approximation LSDA.

Energie de Fermi = 11.072 eV pour Co_2MnSb

Energie de Fermi = 11.662 eV pour Co_2MnAs

Le gap qui est l'énergie nécessaire pour permettre à un électron de sauter de la bande de valence vers celle de conduction peut absorber des rayons.

Il existe deux gaps différents : gap directe qui présente le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace k, et le gap indirect qui présente le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace k.[11,12].

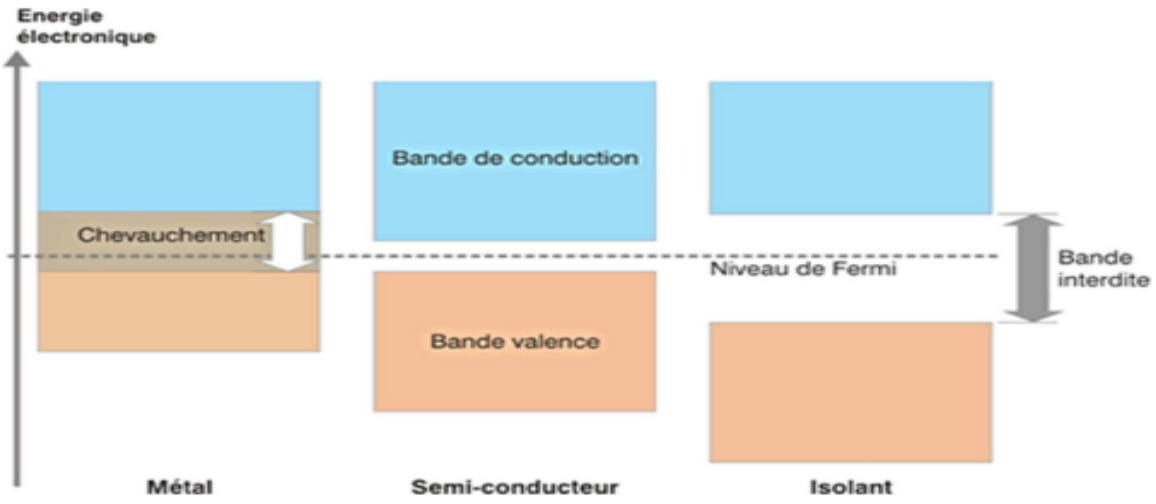
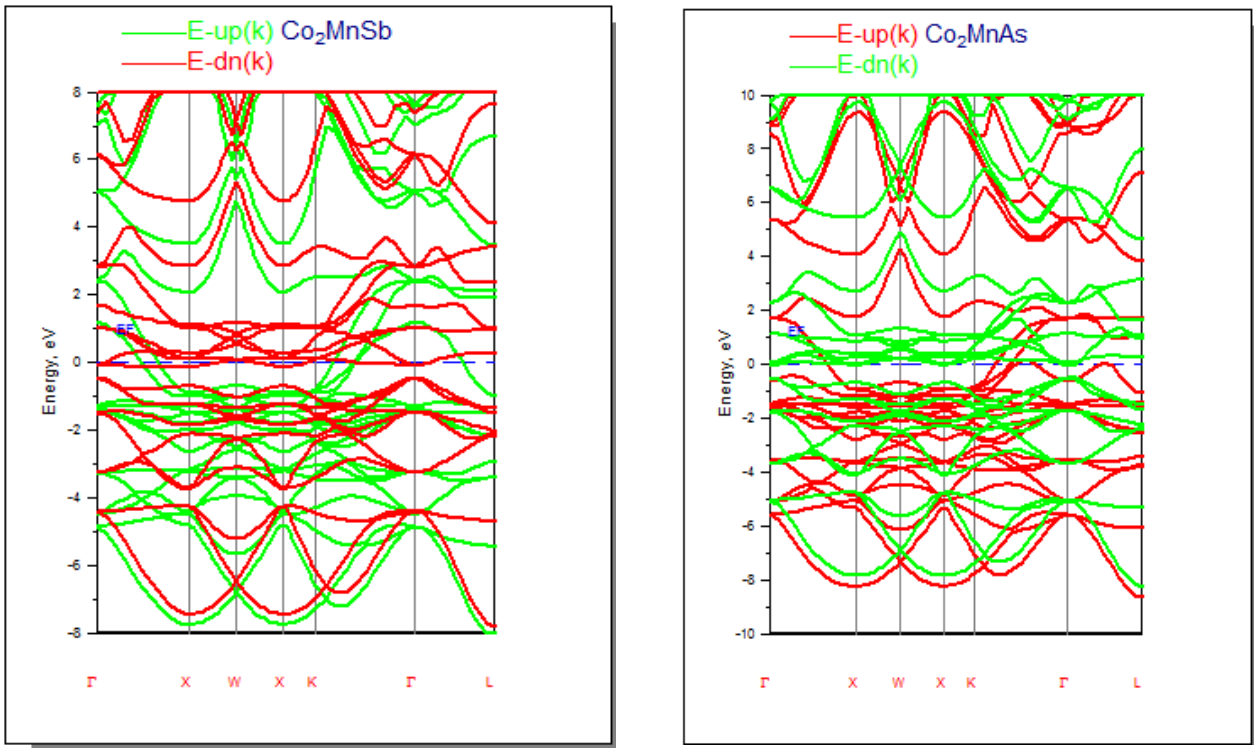


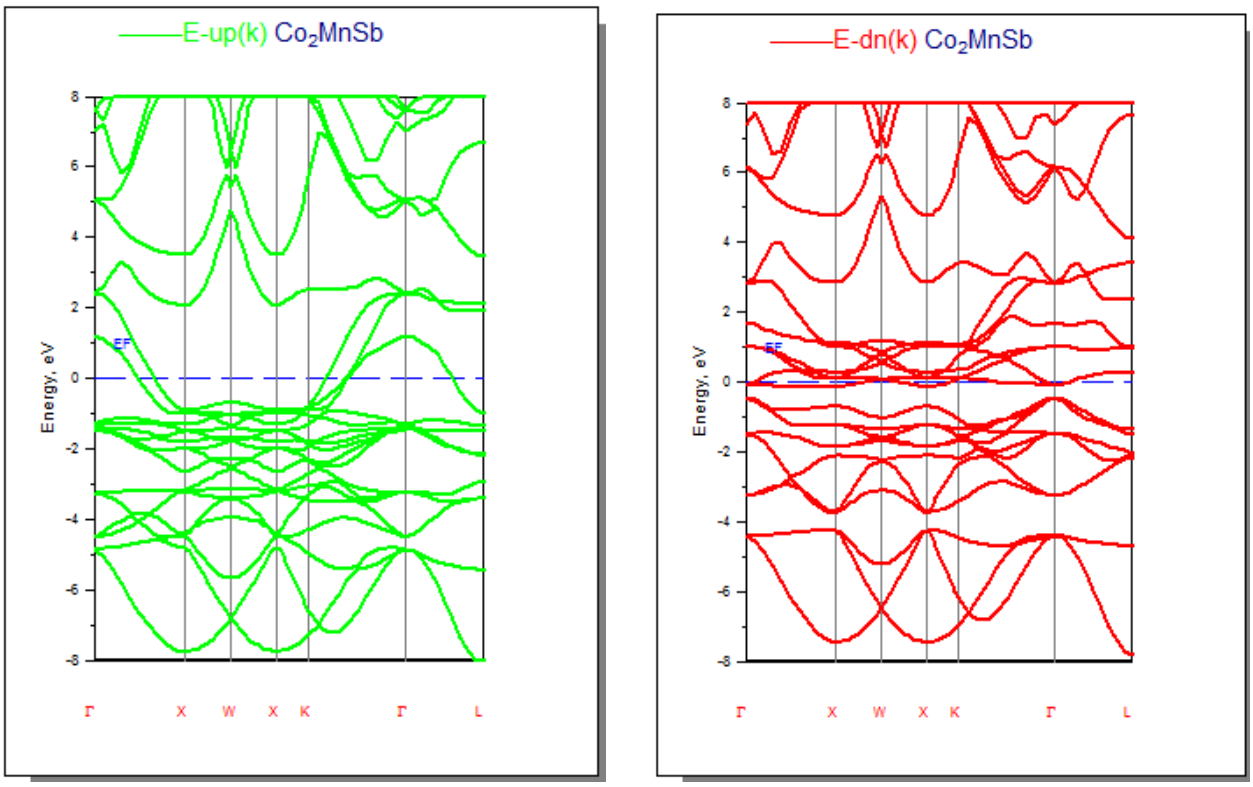
Figure.IV.8 *: Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi.[13]*

L'étude de la bande sur le composé Co_2MnSb et Co_2MnAs comme suit :



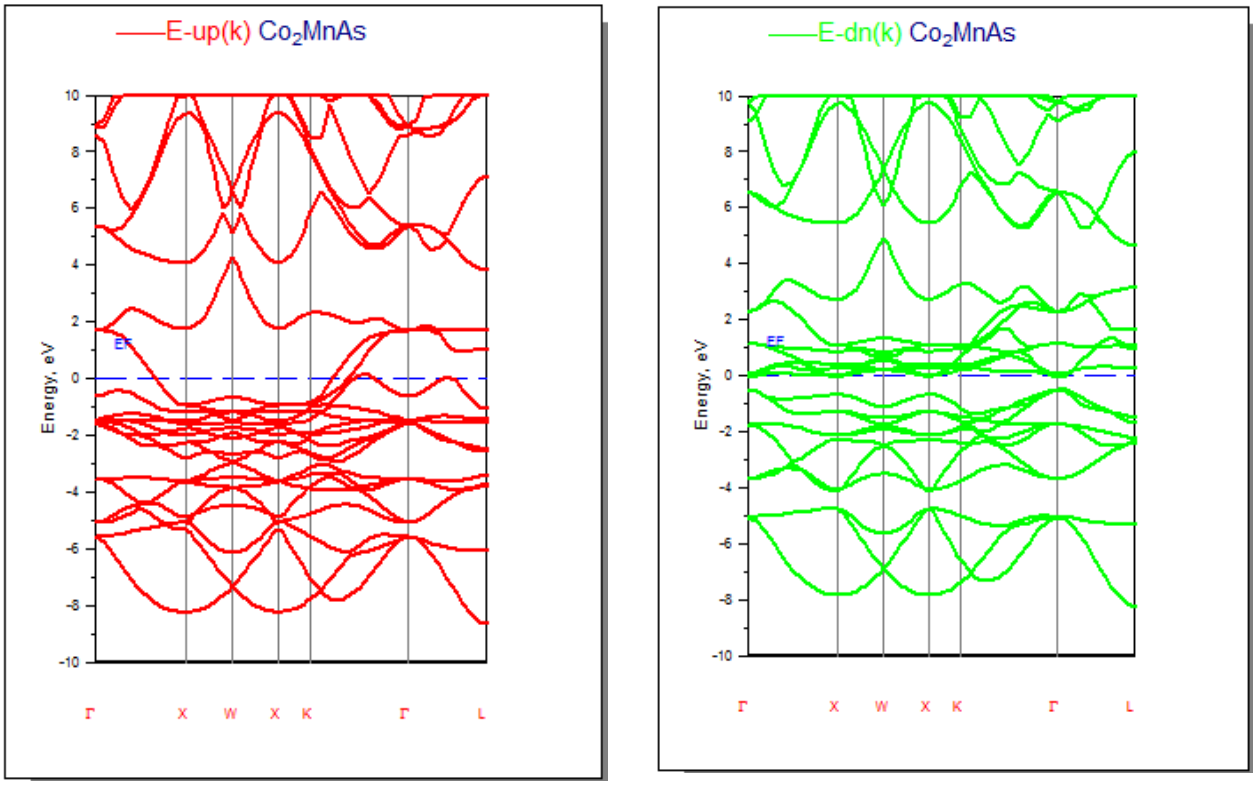
(a) ***(b)***

Figure IV.9 :*Les deux spins du* composé *Co_2MnSb(a) et Co_2MnAs(b) de bande électronique*



(a) (b)

Figure IV.10 :*Structure de bande électronique du Co_2MnSb dans le cas spin up(a) et down(b).*



(a) (b)

Figure IV.11 :*Structure de bande électronique du Co_2MnAs dans le cas spin up(a) et down(b).*

Nous avons constaté que d'une part les structures de bande de spin minoritaires (down) et ce composé montre la présence d'un gap énergétique ,donc spin-dn est semi-conducteur pour les deux composés

la valeur de gap

Co_2MnSb : gap=0.5 ev

Co_2MnAs : gap =0.8 ev

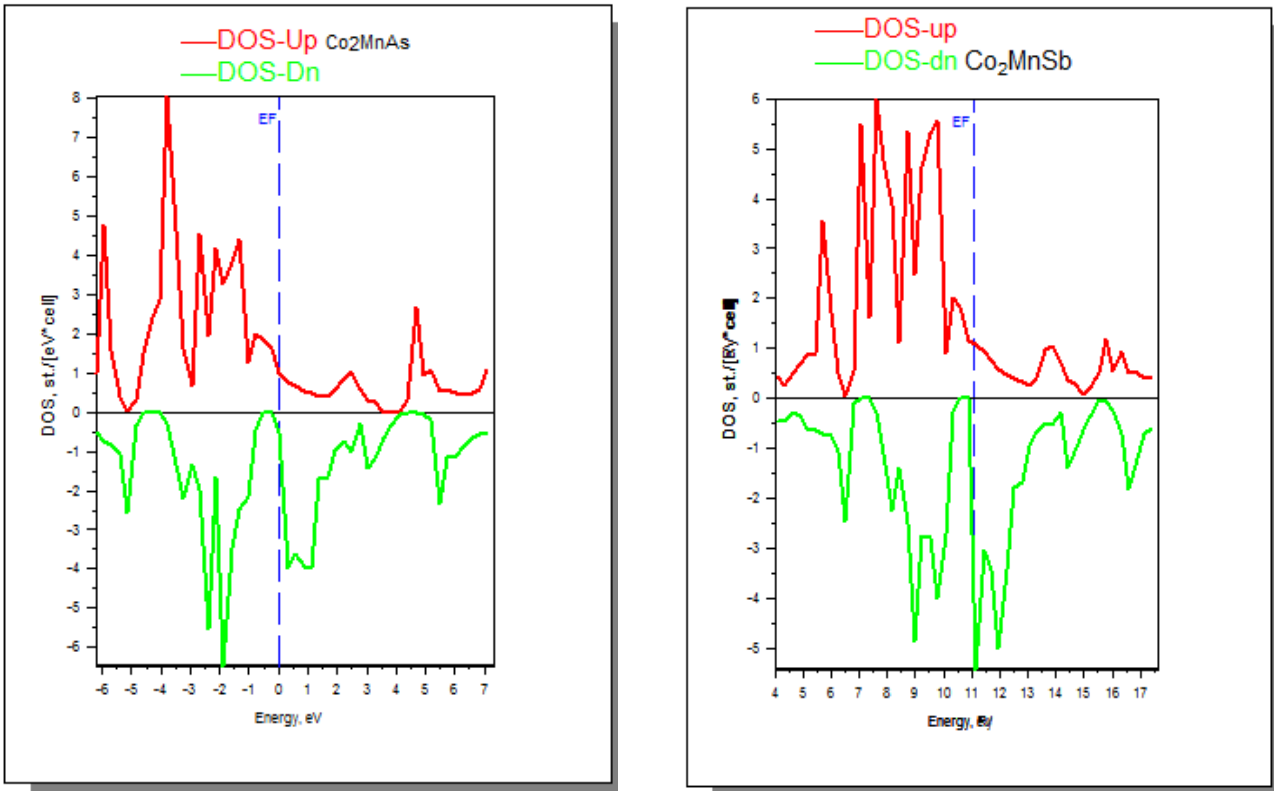
et le niveau de Fermi EF est ajuster pour Ef=0. 5 ev ; et il est de nature direct.

D'autre part, la structure de bande de spin majoritaires (up) montrent un chevauchement entres les bandes de valence et de conduction (on peut remarquer l'absence du gap énergétique), alors le spin-up est conducteur .

-De ce fait et d'après la classification de Coey (2002) on a vu que les deux matériaux a un aspect demi-métallique[14].

IV.4.2. Densité d'états électroniques

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle a permis aussi de connaitre la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquence le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Dans notre étude, nous avons calculé la densité d'états(TDOS) totales en spin haut et en spin bas dans la phase cubique en utilisant la méthode FP-LMTO [15].



(a) **(b)**

Figure IV .12*. Densité d'états (DOS) partielle du projeter sur la structure de bande calculée par l'approximation LDA et LSDA de Co_2MnAs (a) et Co_2MnSb (b)*

Pour le composé Co_2MnSb

Spin dn gap aspect semi-conducteur

Gap dn = 0.5 eV

Gap up = 00eV

Et pour le deuxième composé Co_2MnAs
Spin dn gap aspect semi-conducteur

Gap dn = 0.8 eV

Gap up = 00eV

On remarque que nos matériaux sont des semi-métaux (spin-up conducteur et spin-dn semi-conducteur).Ceci est confirmé par résultats précédents du figures suivants (*Figure IV.9*) *(Figure IV.9*)

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 pour chaque alliage sont reportés dans le tableau qui suit :

$Tc = 23 + 181\ m_{tot}\ (\mu B)$ **(IV.3)**

Tc :la température de curie définit la transition de phase magnétique.

Tableau IV.7 **:***Le moment magnétique pour chaque alliage $Co_2MnX(X=As, Sb)$*

Matériaux	mCO (μB)	mMn (μB)	mAs (μB)	mSb(μB)	mTotal (μB)	Tc (K)
Co_2MnAs	0.6550579	2.586841	0.02567692	/	3.923	731.06
Co_2MnSb	1.030002	3.336217	/	0.0113165	5.408	978.848

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

Le moment magnétique =2 M(Co)+M(Mn)+M(Sb ou As)

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

D'après les résultats, nous pouvons dire que les composés ne perdent leur magnétisme qu'après une température élevée Tc

IV.6. propriétés optiques

On a calculé les résultats de la langueur d'onde λ de chaque composé et de chaque graphe avec la relation suivant : $\lambda = \frac{hc}{E}$

c *:La vitesse de la lumière dans la vide* $c = (3*10^8)\ (m/s)$

h *:Constante de Planck* $h = (6.626*10^{-34})\ (J/s)$

IV.6.1. Propriétés optiques du composé Co_2MnSb

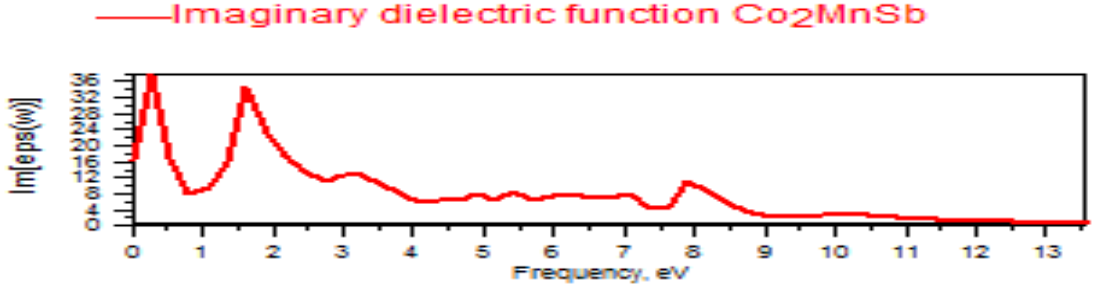


Figure IV.13*: la fonction d'électrique imaginaire en (fréquence/Ry) de Co_2MnSb*

Nous remarquons qu'il y a une absorption (fonction diélectrique imaginaire) de 0eV à 11.5 eV et elle prend des valeurs maximales en (0.3 ; 36),(1.6 ; 34)

Tableau IV.8: *Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (ʎ) de chaque pic*

pic	1	2	3	4	5	6	7
E(ev)	0.3	1.6	3.2	4.9	5.4	7.1	7.9
ʎ*(10^{-25}) (m)	6.626	1.242	0.621	0.405	0.368	0.279	0.251

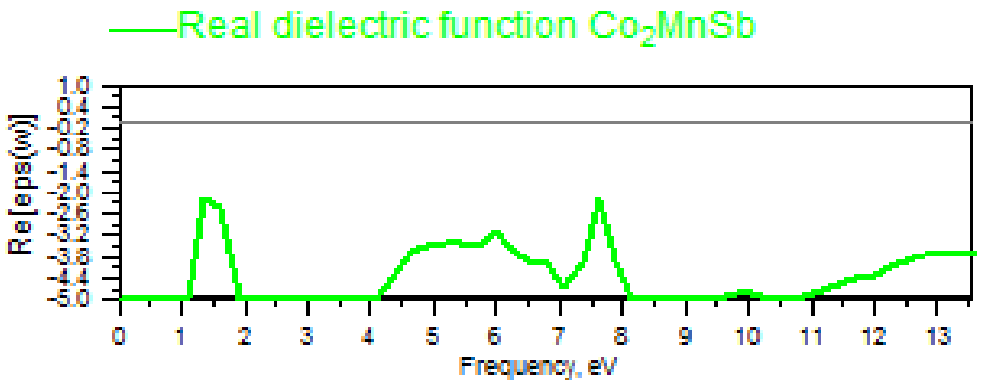


Figure IV.14*: la fonction diélectrique réelle en (fréquence/Ry) de Co_2MnSb*

Nous remarquons qu'il y a une réflectivité (fonction diélectrique réal) de 1 eV à 13.5 eV et elle prend des valeurs maximales en (1.4 ; -27),(7.1; -26)

Tableau IV.9: *Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (ʎ) de chaque pic*

pic	1	2	3	4	5
E(ev)	1.4	6	6.8	7.1	9.9
ʎ*(10^{-25}) (m)	1.419	0.331	0.292	0.279	0.2

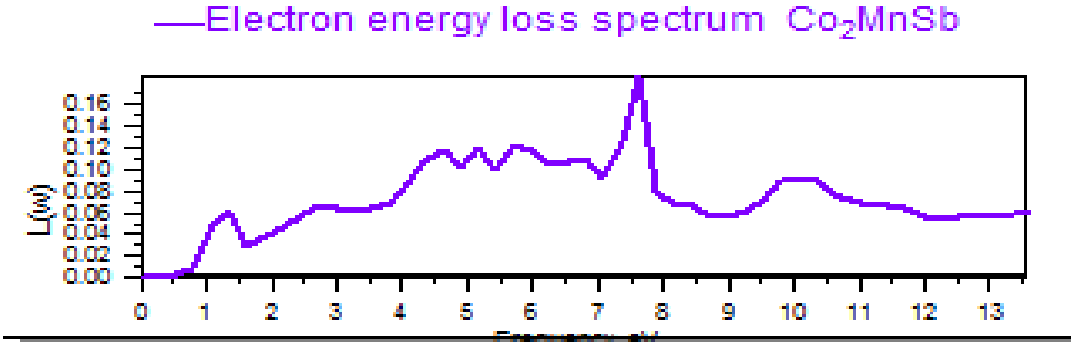


Figure IV.15 :*la fonction de perte d'énergie en (fréquence/Ry) de Co2MnSb*

Nous remarquons la valeur de perte est nulle au début après elle augmente en fonction de l'énergie et elle prend des valeurs maximales en (1.3 ; 0.06),(7.6; 0.16)

Tableau IV.10: *Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (ʎ) de chaque pic*

Pic	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
E(ev)	**1.3**	**2.7**	**4.6**	**5.1**	**5.8**	**7.6**	**10.3**
ʎ*(10^{-25}) (m)	**1.529**	**0.736**	**0.432**	**0.389**	**0.342**	**0.261**	**0.192**

IV.6.2. Propriétés optiques de composé Co_2MnAs

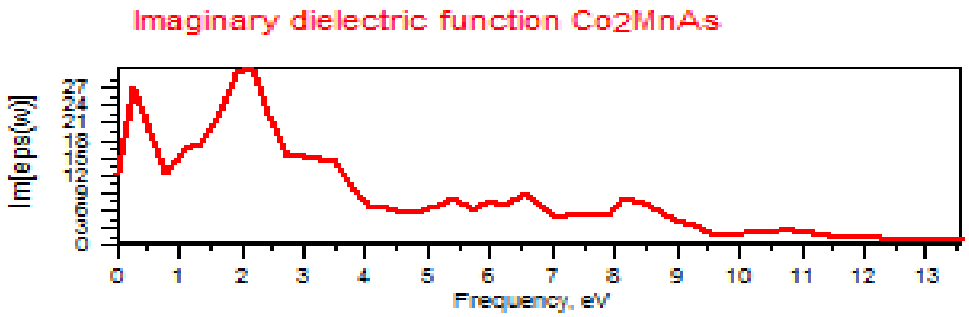


Figure IV.16:*la fonction diélectrique imaginaire en (fréquence/Ry) deCo2MnAs*

Nous remarquons qu'il y a une absorption (fonction diélectrique imaginaire) de 0eV à 11.5 eV et elle prend des valeurs maximales en (0.4 ; 25),(2.1 ; 27)

Tableau IV.11*: Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (ʎ) de chaque pic*

pic	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
E(ev)	**0.4**	**1.2**	**2.1**	**3.5**	**5.4**	**6**	**6.5**	**8.1**
ʎ*(10^{-25}) (m)	**4.969**	**1.656**	**0.946**	**0.567**	**0.368**	**0.331**	**0.305**	**0.245**

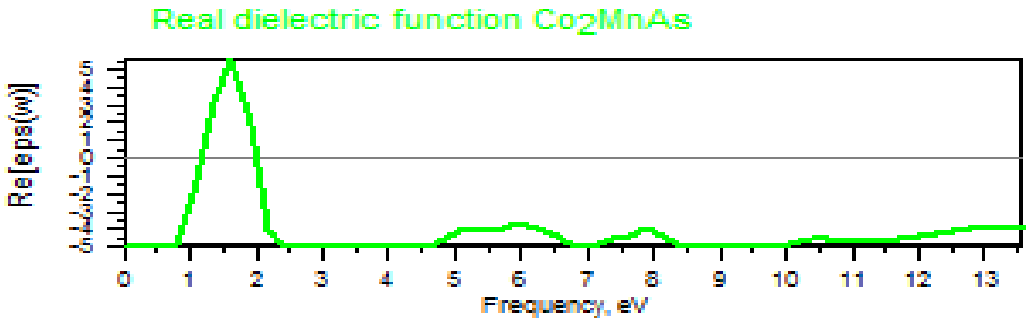


Figure IV.17:*la fonction diélectrique réelle en (fréquence/Ry) de Co2MnAs*

Nous remarquons qu'il y a une réflectivité (fonction diélectrique réal) de 1 eV à 13.5 eV et elle prend des valeurs maximales en (1.5 ; 5),(5.9; -3).

Tableau IV.12: *Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (ʎ) de chaque pic*

Pic	**1**	**2**	**3**	**4**
E(ev)	**1.6**	**5.9**	**7.9**	**10.4**
ʎ*(10^{-25}) (m)	**1.242**	**0.336**	**0.251**	**0.191**

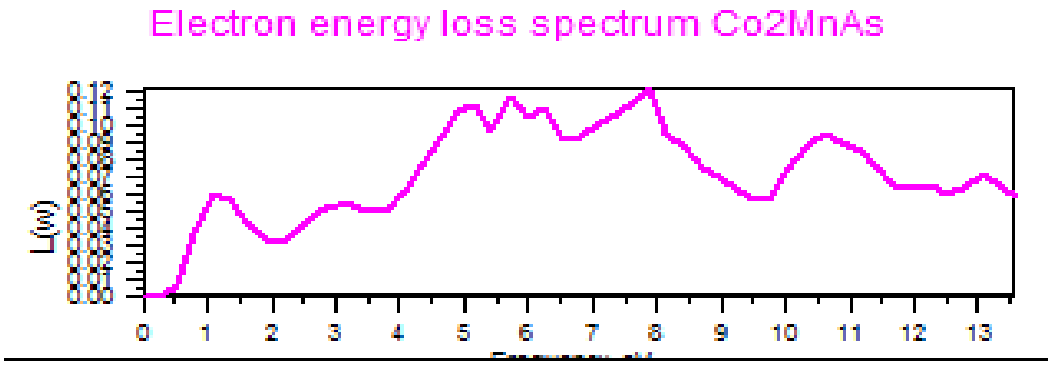


Figure IV.18:*la fonction de perte d'énergie en (fréquence/Ry) de Co2MnSb*

Nous remarquons la valeur de perte est nulle au début après elle augmente en fonction de l'énergie et elle prend des valeurs maximales en (5.7 ; 0.11),(7.9; 0.12).

Tableau IV.13*:Les résultats d'énergie (E)et la longueur d'onde (ʎ) de chaque pic*

Pic	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
E(ev)	**1.1**	**3.1**	**5.2**	**5.7**	**6.3**	**7.9**	**10.6**	**13.1**
ʎ*(10^{-25}) (m)	**1.807**	**0.641**	**0.382**	**0.348**	**0.315**	**0.251**	**0.187**	**0.151**

On remarque que pour chaque graphe de la fonction diélectrique imaginaire et la fonction diélectrique réelle et la fonction de perte d'énergie, et pour chaque composé (Co_2MnSb et Co_2MnAs) que le type de rayonnement est de longueur d'onde ULTRAVIOLET (rayon y) car : $\mathbf{10^{-12}\ m < ʎ^*(10^{-25}) < 10^{-34}\ m}$

Références de Chapitre IV

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

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

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

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

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

[8] F.D. Murnaghan. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30(9) :244–247, 1944.

[9] W.Q. Li, J.X. Cao, J.W. Ding, and X.H. Yan, Eur. Phys. J. B 85, 250 (2012).

[10] A S Manea et al. J. Cryst. Growth 275 e1787 (2005)

[11] V.Fock, Z. Phys.61,126(1930) ;62.795(1930).

[12] B.yamina, Mémoire de Magister. Université batna (2008).

[13] SERAICHE Aya, Etude des propriétés physiques de quelque alliages quaternaires d'heusler, Universite mohamed boudiaf - m'sila, 24 /06 /2021

[14] J M D Coey and M Venkatesan J.Appl.phys.91 8345(2002).

[15] Ouzani Nedjwa Et Zaoui Karima, Prédiction des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des semi-conducteurs CdTe, Universite yahia fares de medea, 2020/2021.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, On a étudié la prédiction des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des Full Heusler de type Co_2MnX (X = As, Sb) par l'approximation LDA et LSDA en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO) avec le code Mstudio Mindlab . Sous le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), dans le but d'exploiter ces caractéristiques dans une application photovoltaïque.

Sur le plan structural, les Full Heusler de type Co_2MnX possèdent une structure cubique à faces centrées (CFC), où les atomes de cobalt (Co), de manganèse (Mn) et de l'élément X (arsenic ou antimoine) occupent des positions spécifiques dans le réseau cristallin. Cette organisation spatiale précise influe sur les propriétés électroniques, optiques et magnétiques de ces matériaux.

Du point de vue électronique, les Full Heuslers peuvent présenter des propriétés de semi-conducteurs, de métaux ou de demi-métaux, en fonction de la combinaison spécifique des éléments X et 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 ces matériaux.

En ce qui concerne les propriétés optiques, les Full Heusler peuvent présenter des transitions électroniques intéressantes dans la gamme du visible et de l'infrarouge. Les calculs prédictifs peuvent fournir des informations sur les gaps optiques, les spectres de réflectance et d'absorption, ainsi que sur d'autres paramètres optiques tels que l'indice de réfraction et la conductivité optique.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, la méthode FP LMTO a permis de calculer les moments magnétiques, les interactions d'échange et les structures magnétiques des composés Co_2MnX. Ces résultats ont fourni des informations sur les propriétés magnétiques des matériaux et leur potentiel pour des applications dans le domaine de la spintronique.

Les résultats expérimentaux de la constante de la maille a0, 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) dans les composés Co_2MnX

De cette étude, nous concluons que ces deux composés Co_2MnSb et Co_2MnAs sont des semi-métaux. Les résultats expérimentaux confirment les résultats de cette recherche

En conclusion, l'étude prédictive des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des Full Heusler de type Co2MnX (X = As, Sb) à l'aide de la méthode FP LMTO a fourni des informations précieuses sur ces matériaux. Ces résultats peuvent contribuer à une

meilleure compréhension de ces composés et à leur utilisation potentielle dans divers domaines technologiques.