

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

❖ *BENCHOHRA RACHIDA*

❖ *BELLABED HOURIA*

FILIERE : PHYSIQUES

SPÉCIALITÉ : NANO-PHYSIQUE

Intitulé

Etude AB-initio des propriétés structurales
et électroniques d'un d'alliage de heusler : Fe_2VAI

DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Président	M ^r . DJOUDI LAKHDAR	MCA	Centre Universitaire de Tissemsilt
Directeur de Mémoire	M ^r . BOUCHARAF MOHAMAD	MCB	Université de Media
Examineur	M ^r . HADJ ZOUBIR MILOUD	MAA	Centre Universitaire de Tissemsilt

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2018/2019



Dédicace

Grâce à mon Dieu « el Kadîr »

Je dédie ce travail à :

*Mon bonheur, qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude **ma Mère**.*

*L'homme de ma vie, **mon Père**.*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à tous mes **frères et sœurs** qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.*

***Mes amies**, en souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond. Je vous souhaite une vie pleine de Sante et de Bonheur.*

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes cotes, et qui M'ont accompagné durant mon chemin d'études.

***Mes professeurs** qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.*

Enfin je renouvelle toute mon amitié et ma sympathie à ceux qui m'ont accordé du temps et M'ont témoigné un soutien constant dans ce travail.

Remerciements

Ce travail de mémoire de Master, en Nano-Physique a été effectué au sein du département des sciences de la matière, CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT, Sous la direction du Dr BOUHAREF MOHAMAD.

Je remercie en premier Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et m'a accordé la puissance, la volonté et la sante pour terminer ce travail.

Je tiens à remercier mon encadreur Dr BOUHAREF MOHAMAD, pour m'avoir encadré et proposé le sujet aussi passionnant et intéressant. Il m'a beaucoup soutenu avec son expérience et ses conseils.

Je le remercie aussi pour son dévouement, son engagement et pour sa cofinance durant toute cette période de formation,

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur, DJOUDI LAKHDAR pour accepter d'être président du jury.

Je remercie Monsieur, HADJ ZOUBIR MILOUD, pour accepter d'être membre du jury.

Mes profonds remerciements vont également à toute personne qui a contribué, aidé et soutenu de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille.

Table des matières

Introduction Générale01

Chapitre I : Généralités sur les alliages Heusler

I.1 Introduction03

I.2 classement des différents types des alliages Heusler.....04

I.2.1 Alliages semi-Heusler.....05

I.2.2 Alliage Heusler.....06

I.2.3Alliage inverse Heusler.....08

I.3 Les semi-conducteurs.....10

I.3.1 alliages semi-Heusler.....11

I.3.2 alliages Heusler.....13

I.3.3 alliages inverse Heusler.....14

I.4 Effets du désordre atomique sur certaines propriétés des alliages Heusler.....17

I.4.1. alliages semi-Heusler.....14

I.4.2 alliages Heusler18

I.5Application des alliages Heusler pour les dispositifs magnétorésistances.....20

I.6Conclusion22

Chapitre II : Méthodes de calcul

II.1. Introduction.....24

II.2. Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT.....26

II.2.1. Repères Historiques:26

II.2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer26

II.2.1.2.Approximation de Hartree-Fock27

II.2.1.3.Approximation de Thomas-Fermi29

.....Table des matières

II.2.1.4. La méthode $X\alpha$ de Slater.....	29
II.3. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT	30
II.3.1. Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation	33
II.3.1 .1. Approximation de Hedin et Lunqvist	33
II.3.1.2. Approximation de Ceperley et Alder	34
II.3.2. Equations de Kohn et Sham	34
II.3.3. La self-consistance dans les calculs de la DFT	35
II.3.4. Les systèmes à spin polarisé	36
II.3.5. classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT :	37
II.4. La méthode utilisé "Full Potential Linear Muffin Tin Orbital" FP-LMTO :.....	38
II.5. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions »	40
II.5.1. Propriétés de base	40
II.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées	41
II.5.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	42
II.6. Intégrales analytiques de deux centres	45
II.7. Développement autour d'un site	45
II.8. Augmentation dans la méthode	47
II.9. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT)	47
II.10. La contribution d'échange et de corrélation	48
II.11. Les fonctions d'onde	49
II.12. Calcul de la densité de charge	49
II.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	50
I.14Conclusion.....	51

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction	53
III.2. Méthodes et détails de calcul	53
III.3.1. la stabilité structurale	53
III.4. Propriétés électroniques	57
III.4.1. Structures de bandes.....	57
III.4.2. Densité d'états électronique.....	58
Conclusion Générale	62

Table des Figures

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments. Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler	04
Figure I.2. Les structures cristallines de (a) la structure AgAsMg (C1b) demi- Heusler, (b) CaF ₂ de la structure (NaCl). (c) la structure Rock salt, (d) la structure zinc blende.....	06
Figure I.3: structures cristallines des alliages (a) alliages Heusler; structure L2 ₁ . (b) Structures atomiques désordonnées sont également représentées, (b) B ₂ et (c) A ₂	07
Figure I.4. Comparaison de la structures cristallines Hg ₂ CuTi et de zinc - blende. Le Hg ₂ CuTi (X ₂ YZ) et de la blende (YZ) sont présentés dans les structures (a) et (b), respectivement.....	09
Figure I.5: (a) Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn ₂	09
Figure I.6: (a) Structure inverse Heusler CuHg ₂ Ti, (b) structure quaternaire LiMgPdSn.....	10
Figure I.7 (a)Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés. (b) la bande interdite de composés Heusler peut facilement être réglé dans le spectre optique en changeant la composition chimique.....	12
Figure I.8 : Illustration schématique de l'hybridation de Fe ₂ VAl. (a) Représentation de l'hybridation des atomes Fe et Al. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de V et le second atome Fe.....	14
Figure I.9. Comparaison des structures de bande de CdTe et HgTe avec les composés inverse Heusler Y ₂ RuPb et Sc ₂ OsPb.....	16
Figure I.10. (a) la différence de bande d'énergie entre Γ_6 et Γ_8 ($\Delta E = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$). (b) l'énergie de formation des composés Heusler de type Hg ₂ CuTi calculés en fonction de la constante de réseau. Ici les binaires HgTe et CdTe sont montrées pour la comparaison.....	16

.....**Table des matières**

Figure I.11 : le désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type Cu_2MnAl , (c) désordre de type tungstène W. (d) désordre de type CsCl	18
Figure I.12: Phases cristallographiques incluant du désordre chimique tirées de Graf et al...19	
Figure I.13 – Densité d'états typique d'un métal ferromagnétique. Bandes rouges (noires) orbitales 3d (s).....	20
Figure I.14 Illustration de l'effet de l'aimantation des couches magnétiques sur les porteurs de charge responsables du phénomène de magnétorésistance géante.....	21
Figure I.15 : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. (a) Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. (b) Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.....	21
Figure I.16 : application de la GMR dans l'informatique quantique.....	22
Figure II.1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.....	36
Figure II. 2 : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.....	38
Figure II.3: Comparaison des fonctions de Hankel standard.....	41
Figure II.4: La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.....	44
Figure III.1 Composition de la structure cristalline de Fe_2VAl	54
Figure III.2 La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Fe_2VAl avec l'approximation LDA, dans les phases (X_a) et (L_{21}).....	55
Figure III.3 Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant.....	57
Figure III.4 Structure de bande de composé Fe_2VAl	58

.....Table des matières

Figure III.5 La densité d'état partielle pour le composé Fe_2VAl pour les deux directions d'orientation de spin.....59

Figure III.6 Structure de bande de composé Fe_2VAl pour les deux directions d'orientation des spins: spin-up (ligne noir) et spin-down (ligne rouge).50

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Les phases et les paramètres de maille de quelques alliages Heusler à base de Cobalt.....20

Tableau III.1 Le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 , sa première dérivée B' 56

Références

Chapitre I

[1] Heusler F., « Über magnetische Manganlegierungen », Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 5, 1903, p. 219 .

[2] Knowlton A.A. and Clifford O.C., « The Heusler alloys », Trans.Faraday.Soc ,vol. 8, 1912, p. 195–206 .

[3] Richard M and Bozorth, Ferromagnetism, Wiley-VCH, 1993, 201.

[4] Bouchard M., thèse de doctorat, Imperial College London, 1970.

[5] Bradley A.J. and Rogers J.W., « The Crystal Structure of the Heusler Alloys », Proc. Roy , vol. A144, n° 852, 1934, p. 340–359

[6] Nesterenko Y.H.G., Osipenko I.A. and Firstov S.A., « ... », Fiz. Metal. Metalloved., vol. 27, 1969, p. 135

[7] Ohoyama T., Webster P.J. and Williams K.C., « The ordering temperature of Cu_2MnAl », J. Phys. D, vol. 1, n° 7, 1968, p. 951

[8] West D.R.F. and Lloyd Thomas D., « The constitution of copper rich alloys of the copper-manganese-aluminum system », Journal of Industrial Metals, vol. 85, 1956, p. 97

[9] Johnston G.B. and Hall E.O., « Studies on the Heusler alloys I. Cu_2MnAl and associated structures », J. Phys. Chem. Solids, vol. 29, n° 2, 1968, p. 193-201

[10] Oxley D.P., Table R.S. and Williams K.C., « Heusler Alloys », J. Appl. Phys., vol. 34, n° 4, , p. 1362 , 1963

[11] Endo K., Ohoyama T., and Kimura R., « On the Magnetic Moment of Mn in Aluminum Heusler Alloy ».

[12] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, Prog. Solid State Chem. 39, 1 (2011).

.....Références

- [13] K.Kurosaki, H.Muta, Y.Endo, A.Charoenphakdee, M.Uno, and, S.Yamanaka, *J. Alloys Compd.* 486, 507 (2009).
- [14] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31 (1976)1540.
- [15] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* 8, 560 (2006).
- [16] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M.Thackerayc, *Electrochim Acta* 52, 5339(2007).
- [17] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev B* 68, 104330 (2003).
- [19] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* 79, 1909(1997).
- [20] Y.Nishino, S.Deguchi, and U.Mizutani, *Phys.Rev. B* 74, 115115(2006).
- [21] M. Puselj, Z. Ban, *Croat Chem Acta* 41, 79 (1969).
- [22] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, *Nat. Phys.* 5, 438 (2009).
- [23] G.D. Liu, X.F. Dai, H.Y. Liu, J.L. Chen, Y.X. Li, G.H.Wu. Gang Xiao, *Phys. Rev. B* 77, 014424(2008).
- [24] J.Winterlik, G. H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V.Ksenofontov, C. A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, and M. Wjcik, *Phys. Rev. B* 83, 174448 (2011).
- [25] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser, *Appl.Phys. Lett.* 99, 222510 (2012).
- [26] K. Ozdog'an, I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.* L34, 321 (2009).
- [27] K. Ozdo gan and I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.* L34, 321(2009).

- [28] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59, 469 (1990).
- [29] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25, 309 (2002).
- [30] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D* 40, 1507 (2007).
- [31] L. Spina, Y.Z. Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C. Belin, *Z Kristallogr* 218, 740 (2003).
- [32] H. Newton, F. Holub, *Monatsh Chem.* 91, 877 (1960).
- [33] J.J. Martin, *J Phys Chem Solids* 33, 1139 (1972).
- [34] R. Juza, F. Hund, *Naturwiss* 33, 121 (1946).
- [35] F. Kalarasse, B. Bennecer, *J Phys Chem Sol* 67, 846 (2006).
- [37] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, *Phys Rev B* 81 (2010).
- [38] Tobola, J., J. Pierre., Kaprzyk, S., Skolozdra, R. V., M. A. Kouacou., 1998.
- .
- [39] B. Balke, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, C. Felser., Kobayashi, K., Ikenaga, E., Kim, J.-j., Ueda, S., 2006
- .
- [40] Offences, L., Ravindran, P., Kjeckshus, A., 2007.
- [41] J. Pierre., R. V. Skolozdra, M. A. Kouacou. 1994.
- [42] *Handbook of Magnetic Materials*, Volume 21 publié par K.H.J. Buschow.
- [43] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett* 79 (1997).

.....Références

- [44] K. Endo, H. Matsuda, K. Ooiwa, M. Iijima, K. Ito, T. Goto, *J Phys Soc Jpn* 66 (1997).
- [45] N. Kawamiya, Y. Nishino, M. Matsuo, S. Asano, *Phys Rev B* 44 (1991).
- [46] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papa Nikolaou, “Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, Nov. 2002.
- [47] T. Graf, G.H. Fecher, J. Barth, J. Winterlik, C. Felser, *J Phys D Appl Phys* 42, 084003 (2009).
- [48] J. Barth, B. Balke, G.H. Fecher, H. Stryhanyuk, A. Gloskovskii, S. Naghavi, *J Phys D ApplPhys* 42, 185401 (2009).
- [49] S. Chadov, X.-L. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser, and S.-C. Zhang, *Nature Materials* 9, 541 (2010).
- [50] H.-J. Zhang, S. Chadov, L. Muchler, B. Yan, X.-L. Qi, J. Kübler, S.-C. Zhang, and C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* 106, 156402 (2011).
- [51] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil, and M. Z. Hasan, *Nature Materials* 9, 546 (2010).
- [52] J.A. Van Vechten, *Phys Rev* 117, 1007 (1969).
- [53] D.M. Wood, A. Zunger, R. de Groot, *Phys Rev B* 31, 2570 (1985).
- [54] K. Kuriyama, K. Kushida, R. Taguchi, *Solid State Commun.* 108, 429 (1998).
- [55] R. Bacevicz, T.F. Ciscek, *Appl Phys Lett* 52, 1150 (1988).
- [56] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, *Phys Rev B* 81, 075208 (2010).
- [57] B. A. Bernevig, T. L. Hughes and S.-C. Zhang, *Science*, 314, 1757 (2006).
- [58] X.M. Zhang a, E.K. Liu a, Z.Y. Liu b, G.D. Liu c, G.H. Wu a, W.H. Wang a,
- [59] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, “Atomic disorder effects on half-metallicity of the

Full-Heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study,” Phys. Rev. B, vol. 69, no. 14, Apr. 2004.

[60] K. Kämper, W. Schmitt, G. Güntherodt, R. Gambino, and R. Ruf, “CrO₂—A New Half-Metallic Ferromagnet,” Phys. Rev. Lett., vol. 59, no. 24, pp. 2788–2791, Dec. 1987.

[61] G. H. Fecher and C. Felser, “Substituting the main group element in cobalt–iron based Heusler alloys: $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$,” J. Phys. Appl. Phys., vol. 40, no. 6, pp. 1582–1586, Mar. 2007.

[62] M.E.Hasan and C.L.Kane,”Topological insulators”arXiv, 1002.3895v1, vol.1, 2010.

[63] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, Phys. Rev. B 69, 094423 (2004).

[64] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida, “Phase stability and Magnetic properties of L_{21} phase in $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$ Heusler alloys,” Scr. Mater., vol. 58, no. 9, pp. 723–726, May 2008.

[65] H. Kijima, T. Ishikawa, T. Marukame, H. Koyama, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, “Epitaxial Growth of Full-Heusler Alloy Co_2MnSi Thin Films on Mg Buffered MgO Substrates,” IEEE Trans. Magn., vol. 42, no. 10, pp. 2688–2690, Oct. 2006.

[66] B. Ravel, M. Raphael, V. Harris, and Q. Huang, Phys. Rev. B 65, 184431 (2002).

[67] M. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. Willard, S. Cheng, B. Das, R. Stroud, K. Bussmann, J. Claassen, and V. Harris, Phys. Rev. B 66, 104429 (2002).

[68] S. Picozzi and A. J. Freeman, J. Phys. Condens. Matter 19, 315215 (2007).

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

Chapitre II :

[1] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).

[2] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (Londres), 123, 714 (1929).

- [3] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys.87, 457 (1927).
- [4] D .R. Hartree. Proc. Cambridge Philos. Soc, 24, 89 (1928).
- [5] V. Fock. Z. Phys., 61, 126, (1930).
- [6] L.H. THOMAS. Proc. Cambridge Philos. Soc 23, 542 (1928).
- [7] E. FERMI I. Z. Phys, 48, 73 (1928).
- [8] P.A .M . DIRAC . Proc . Cambridge Philos. Soc., 26, 376 (1930).
- [9] J.C. Slater, Phys. Rev., 81, 385 (1951).
- [10] K. Schwarz Phys. Rev. B, 5, 2466 (1972).
- [11] J.M. Seminario et P. Politzer, Theoretical and computational chemistry vol.2: Modern Density functional Theory, a tool for chemistry, édité par le Département de chimie de l'Université de la Nouvelle-Orléans (1995).
- [12] W. Kohn ET P. Vashista, Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, p. 79-147, (Ed. S. Lundqvist ET N.H. March, New York) (1983).
- [13] R. Gáspár, Acta Phys. Hung, 3 263-85 (1954).
- [14] V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein ET A.V. Postnikov, Magnetism and electronic structure of Crystals, édité par Springer-Verlag (1992).
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, an 1133 (1965).
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45, 566 (1980).

- [18] Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [20] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. Phys. B34, 8391 (1986).
- [21] C. G. Broyden. Math. Comp, 19, 577 (1965).
- [22] E. Betranhandy, thèse doctorat N° d'ordre : 3028 « Proposition et études ab initio des stabilités relatives nouveaux matériaux par géomimétisme structural : Modélisation des propriétés physico-chimiques », (2005).
- [23] O.K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133 (1973).
- [24] O.K. Andersen and R.G. Wolley, Mol. Phys. 26, 905 (1973).
- [25] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [26] A.R. William, J. Kübler, and C.D. Gelatt, Phys. Rev. B 19, 6094 (1979).
- [27] H.L. Skriver, the LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [28] O.K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 53, 2571 (1984).
- [29] O.K. Andersen, O. Jepsen, and D. Gl'otzel, in Highlights of Condensed-Matter Theory , edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi (North Holland, New York, 1985).
- [30] W.R.L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 34, 2439(1986).
- [31] G.W. Fernando, B.R. Cooper, M.V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, Phys.Rev. Lett. 56, 2299 (1986).
- [32] J.M. Wills and B.R. Cooper, Phys. Rev. B 36, 3809(19 87).

- [33] M. Springborg and O.K. Andersen, J. Chem. Phys. 87, 7125 (1987).
- [34] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [35] M. Methfessel, C.O. Rodriguez, and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 40, 2009 (1989).
- [36] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).
- [37] S. Y. Savrasov Phys. Rev. B 54 16470 (1996).
- [38] B. P. Burton, J. E. Osburn and A. Pasturel Phys. Rev. B 45 7677 (1992).
- [39] V. Fiorentini, M. Methfessel and M. Scheffler Phys. Rev. B 47 13 353 (1993).
- [40] K. H. Weyrich Phys. Rev. B 37 10 269 (1987).
- [41] K. H. Weyrich, L. Brey and N. E. Christensen Phys. Rev. B 38 1392 (1988).
- [42] C.O. Rodriguez, R. A. Casali, E. L. Peltzer, O. M. Capannini and M. Methfessel Phys. Rev. B 40 3975 (1989)
- [43] S. Y. Savrasov Phys. Rev. Lett. 69 2819 (1992).
- [44] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov and O. K. Andersen Phys. Rev. Lett. 72 372 (1994).
- [45] K. Hummler and M. Fähnle Phys. Rev. B 53 3272 (1996).
- [46] Hummler K and M. Fähnle Phys. Rev. B 53 3290 (1996).
- [47] P. Uebele, K. Hummler and M. Fähnle Phys. Rev. B 53 3296 (1996).
- [48] Ahuja R, Auluck S, Wills J M, Alouani M, Johansson B and Eriksson O Phys.Rev. B 55 4999 (1997).

.....Références

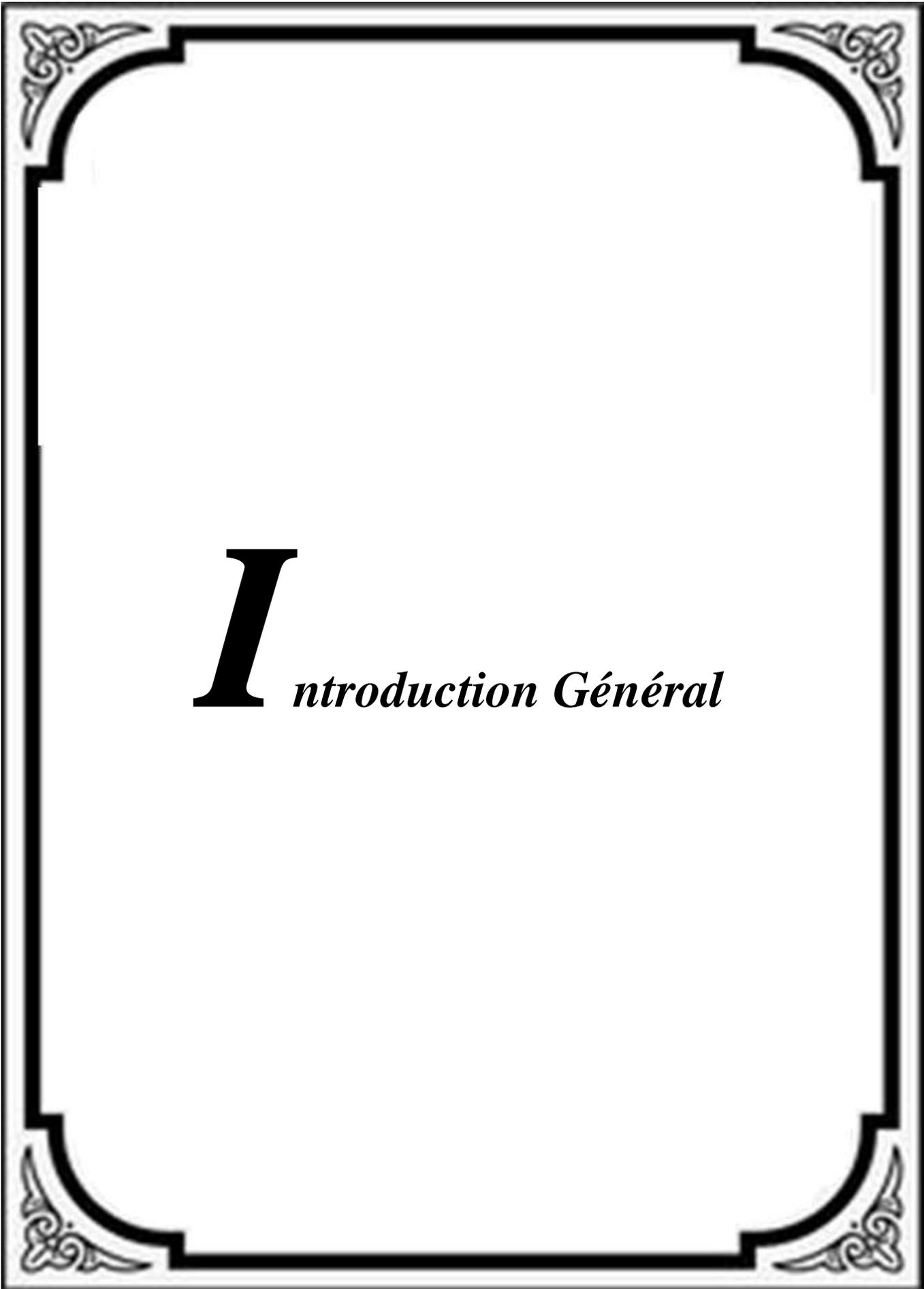
- [49] R. Ahuja, S. Auluck, J. M. Wills, O. Eriksson, P. Söderlind and Johansson B Phys. Rev. B 50 18 003 (1994).
- [50] WIEN 2K, développé par l'Institut de Chimie Physique et Théorique de l'Université de Technologie de Vienne (Autriche).
P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka ET J. Luitz, Wien 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Edité par karlheinze Schwarz, Techn. Universität (Autriche), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [51] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, solid state physics, Copyright © by harcrout, Inc (1976).
- [52] K. H. Weyrich, Phys. Rev. B 37, 10269 (1987).
- [53] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [54] M. Methfessel, Mark van Shilfgraade, and R. A. Casali, "A full-potential LMTO method based on smooth functions", lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.
- [55] M. Methfessel, PhD thesis, Katholiek Universiteit Nijmegen (1986)
- [56] E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997); E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [57] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

Chapitre III

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, Technical University, Vienna, (2008).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136, pp. 864-871 (1964).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev, A 140, pp. 1133-1138 (1965).
- [4] J.P. Perdew, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J and C. Fiolhais, Phys. Rev, B 46, pp. 6671-6687(1992).

.....Références

- [5] J.C. Slater, Adv. Quant. Chem, 1, pp.55-64 (1964),
- [6] J.P.Perdew, K.Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.77, pp. 3865-3868 (1996).
- [7] F.D. Murnaghan. Proc Natl Acad Sci USA, 30, pp. 244-247(1947).
- [8] E. Popiel, M. Tuszyn´ski, W. Zarek, T. Rendecki, J. Less-Common Met. 146 (1989)
- [9] K.H.J. Buschow, P.G. Engen, R. Jongebreur, J. Magn. Magn. Mater. 38, 1 (1983).
- [10] L.S. Hsu, Y.K. Wang, Y. Guo, C.S. Lue, Phys. Rev. B 66, 205203 (2002).
- [11] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, Y.M. Ma, Y. Xie, A. Svane, O. Eriksson, Phys. Rev. B 80, 125108 (2009).



Introduction Général

Introduction Générale

La science des matériaux et la physique des solides sont au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques. Elles ont joué un grand rôle dans le développement actuellement en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques.

La recherche sur les matériaux nouveaux et existants s'appuie sur un grand nombre de disciplines. D'où le but important commun à tous les scientifiques de ce domaine est de découvrir les relations existantes entre la structure et les caractéristiques d'un matériau.

Les méthodes de simulation ont joué un rôle important dans la détermination de ces caractéristiques, elles ont, en effet donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques.

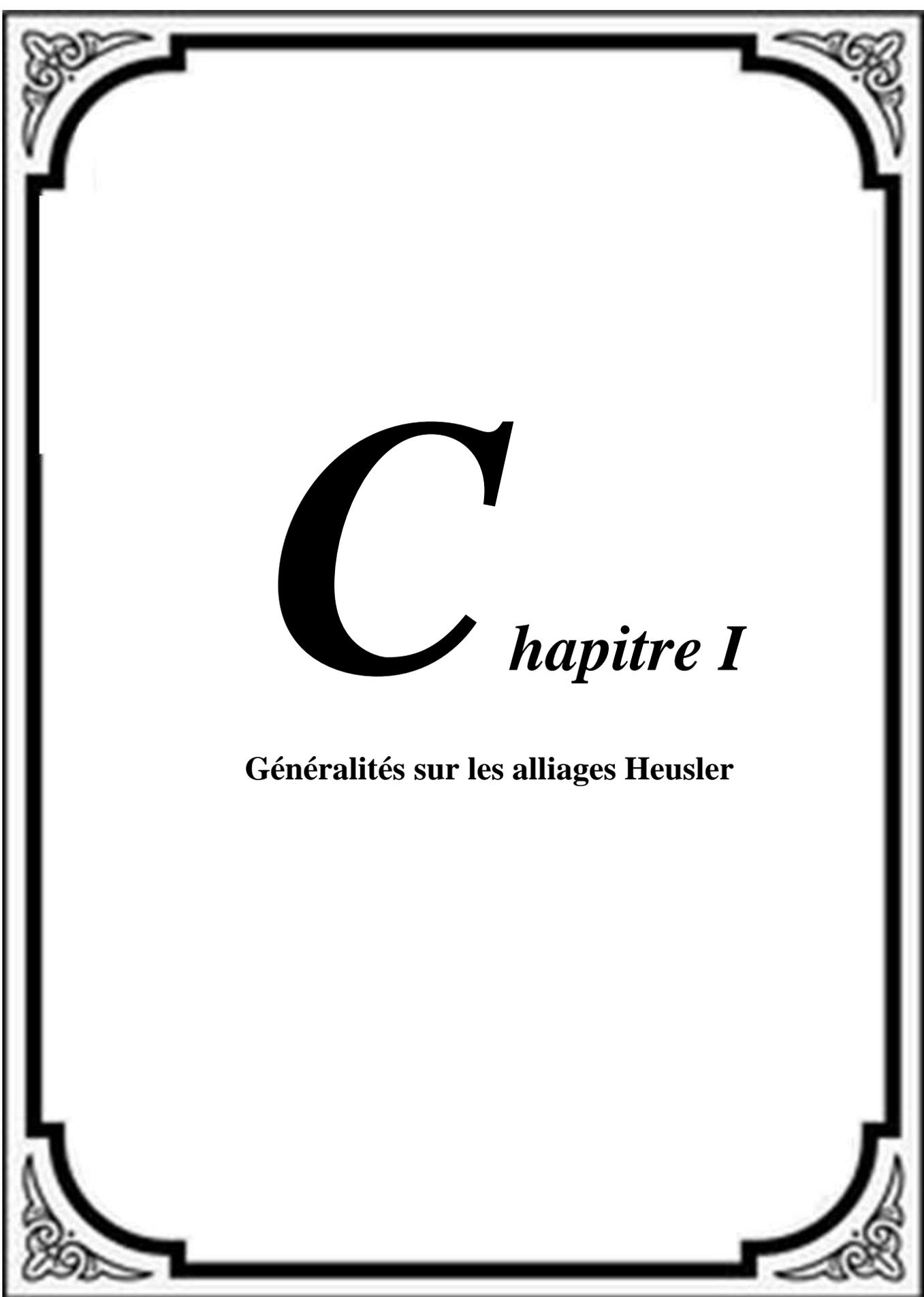
Nous avons utilisé des méthodes théoriques plus sollicitées dite méthodes Ab-initio qui permet de décrire les propriétés physico-chimiques à l'état fondamental, tel que la méthode FP- LMTO. Notre travail est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre, nous rappelons Généralités sur les alliages Heusler.

Dans le second chapitre, nous présentons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans le troisième chapitre, nous présentons les propriétés structurales, électroniques des matériaux étudiés avec résumé de nos résultats.

A la fin on a terminé par une conclusion générale.



C

hapitre I

Généralités sur les alliages Heusler

I. Généralités sur les alliages Heusler

I.1 Introduction

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, d'une formule générale X_2YZ (par exemple Fe_2VAl), dont tous les sites sont occupés (structure $L2_1$). 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 de cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage.

Le terme est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudiait un tel alliage en 1903 [1], [2], [3]. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion Cu_2MnSn . Ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition [4]. Il possède une induction à saturation d'environ 8000 gauss, c'est-à-dire plus que celle du nickel (6100 gauss), mais moins que celle du fer (21500 gauss).

En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type $L2_1$ [5]. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95 Angströms, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium.

L'alliage fondu a une température de solidus d'environ 910 °C. Refroidi en dessous de cette température, il cristallise dans un solide désordonné dans une structure cubique à faces centrées. En dessous de 750 °C se forme une structure cubique formée par les atomes de cuivre dont le centre est occupé par les atomes de manganèse et d'aluminium de manière désordonnée [4]. [6]. Un refroidissement en dessous de 610 °C provoque la transition vers la structure $L2_1$ avec la mise en ordre des atomes d'aluminium et de manganèse sur leurs sous-réseaux [4]. [7]. Dans les alliages non stœchiométriques, cette température de mise en ordre décroît, et la gamme de températures de recuit pour lesquelles l'alliage ne forme pas de micro-précipités est plus réduite [8], [9], [4].

Chapitre I..... Généralités sur les alliages Heusler

Oxley mesura une température de Curie de l'alliage, c'est-à-dire la température en dessous de laquelle il devient ferromagnétique, de 357 °C [10]. La diffraction neutronique et d'autres techniques ont montré l'existence d'un moment magnétique de 3,7μB, porté presque uniquement par les atomes de manganèse [4], [11]. Ces atomes étant distants de 4,2 Angströms, l'interaction d'échange qui aligne les spins est probablement indirecte et transmise par les électrons de conduction, ou par les atomes de cuivre et d'aluminium [10].

I.2 Classement des différents types des alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui se divisent en deux grandes familles : les demis heusler « Half-Heusler », dont la formule générale est XYZ et les « Full-Heusler » (que nous appellerons par la suite Heusler) dont la formule générale s'écrit X₂YZ avec prototype Cu₂MnAl et inverse Heusler de prototype Hg₂CuTi Ces alliages font partie d'une grande famille de par la multitude de compositions différentes possibles. (Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans la Figure I.1. [12]). Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être aléatoire et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisées dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

Parmi les nombreuses propriétés de ces matériaux, la demi-métallique est l'une des principales raisons de l'intérêt de nombreux groupes pour ces matériaux. Ces composés demi-métalliques présentent une forte polarisation en spin et un faible amortissement magnétique.

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.61	Ge 2.01	As 2.16	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.26	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn		
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments. Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler.

I.2.1 Alliages semi-Heusler :

les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ (où X est un élément de métal de transition tel que Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt ou Cu, Y est un autre élément de métal de transition tel que Ti, V, Cr, Mn, Nb, ou Zr, et Z est un élément du groupe III ou V tel que Al, Si, Ga, In, Ge, Sn, As, ou Sb). ils cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C1b). il possède une structure de type MgAgAs qui est un prototype pour les composés semi-Heusler. Les atomes Mg et Ag construisent une maille de type NaCl alors que Ag et As forment un sous-réseau covalent de type ZnS [13]. La structure demi-Heusler C1b peut être dérivée à partir de la structure C1 (prototype CaF₂, groupe d'espace Fm -3m, Pearson symbole CF12) et il est également étroitement liée à la structure X₂YZ.

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

Il y a trois permutations possibles peuvent être trouvées pour trier les éléments constituant ces alliages selon leur électronégativité, d'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique. Dans la plupart des alliages, l'élément le plus électropositif est placé au début du composé. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin du composé et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, LuAuSn [14-15]. Il doit être noté qu'on doit faire attention du choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z parce que dans les modèles théoriques souvent de mauvais choix de positions utilisées mènent à de mauvais résultats. Les alliages demi-Heusler se caractérisent par la structure C1b comme montré dans figure. Cette structure semi-Heusler se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt (NaCl) est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces relations sont

Chapitre I..... Généralités sur les alliages Heusler

illustrées dans la figure I.2. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl.

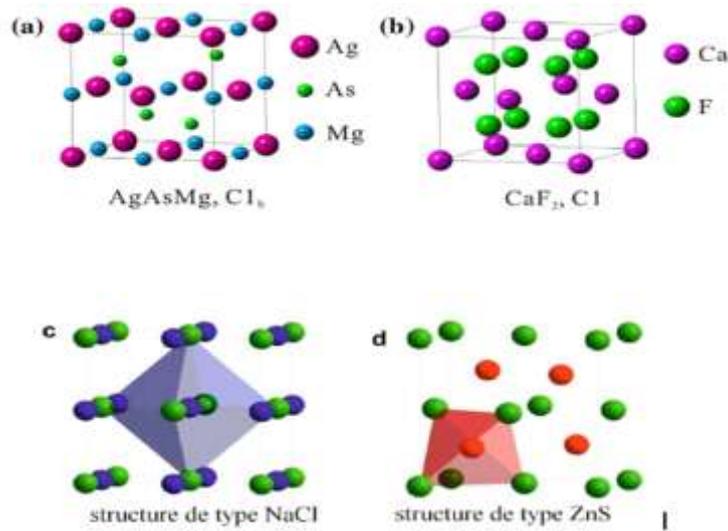


Figure I.2. Les structures cristallines de (a) la structure AgAsMg (C1b) demi- Heusler, (b) CaF₂ de la structure (NaCl). (c) la structure Rock salt, (d) la structure zinc blende.

I.2-2 Alliage Heusler :

Plusieurs recherches se concentrent sur la conception de composés intermétalliques Heusler pour des applications polyvalentes. Les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Ils cristallisent théoriquement dans une maille cubique avec la composition chimique X₂YZ dans la phase L2₁ (groupe d'espace cubique Fm⁻3m (groupe d'espace N° 225)) avec une stoechiométrie 2 :1 :1. Les trois différents éléments chimiques s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents. L'atome X se trouve sur le site A que l'on peut différencier en deux autres sites A1 et A2 qui s'alternent périodiquement (le site A2 est présent uniquement pour les Full-Heusler, il est vacant pour les Half-Heusler), Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y occupent les sites 4b (1/2, 1/2, 1/2) et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) dans les coordonnées de wyckoff. Semblable aux semi-Heusler.

Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl. Cette structure est formée par l'interpénétration de quatre réseaux cristallins cubiques à faces

Chapitre I..... Généralités sur les alliages Heusler

centrées Fig. I.3 (a). Deux sous mailles sont occupées par l'élément X et les deux autres sont occupées par les éléments Y et Z. Ils sont constitués de deux métaux de transition et l'élément Z du groupe principal III, IV ou V. Dans le cas de deux éléments différents X et X', il y a un composé Heusler quaternaires, l'ordre atomique est X X'YZ qui présente une structure de prototype LiMgPdSn. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple LiCu₂Sb et YPd₂Sb [16]. Ici, l'élément électropositif est mis au début. Généralement 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 fin, par exemple, Fe₂Val [17,19]. Pour le Co₂MnSi la structure ordonnée L₂₁ est stable jusqu'au point de fusion, et Fe₂Val est un alliage dont le potentiel pour des applications thermoélectriques n'a été qu'assez récemment mis en évidence [20,21]. Cette classe de matériaux cristallise dans les structures désordonnées A₂ et B₂ Quand les éléments Y, Z et X, Y, Z sont substitués de manière aléatoire comme dans Fig. I.3 (b & c).

La préparation d'une phase Heusler spécifique n'est donc pas une tâche facile, et dépend de la température de préparation, stœchiométrie etc. Exacte alliages Heusler peuvent posséder une température de Curie très élevées de plus de 900 K. Leurs moments magnétiques varient entre moins de 1Mb / f.u et plus de 5Mb / f.u.

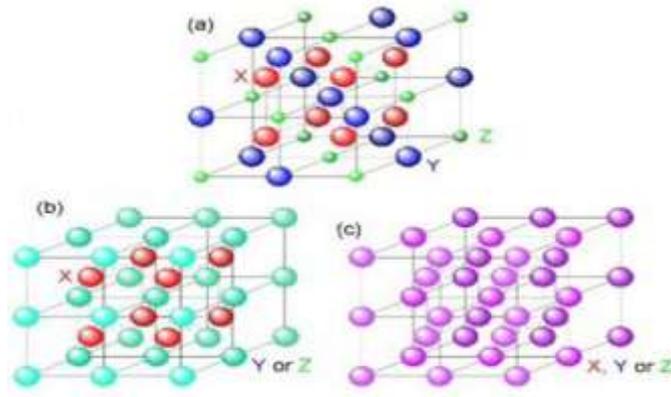


Figure I.3: structures cristallines des alliages (a) alliages Heusler; structure L₂₁. (b) Structures atomiques désordonnées sont également représentées, (b) B₂ et (c) A₂.

I.2.3 Alliage inverse Heusler :

Les alliages inverses Heusler sont intéressants pour les applications technologiques car ils combinent de semi-conducteurs plus cohérents avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les 1000 K comme dans le cas de Cr₂CoGa. [21]. Plusieurs de ces alliages sont identifiés comme des aimants semi-métalliques. L'apparition de demi-métallicité est associée dans tous les cas avec un comportement Slater-Pauling du moment de spin-magnétique total [22]. Ces alliages présentent un grand potentiel dans les applications de spintronique [23].

La structure inverse Heusler peut apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [24]. Mais elle est souvent formée Lorsque le nombre atomique de l'élément Y est plus élevé que celui de X ($Z(Y) > Z(X)$), le composé cristallise dans la structure dite XA et Celui-ci a été également confirmé par des expériences sur des films de Mn₂CoGa ainsi le dopage des échantillons Mn₃Ga par Co, [25.26] et qui est énergétiquement dans tous les cas préféré la structure L₂₁, où L'ordre atomique est X -X- Y-Z et le prototype est Hg₂CuTi (groupe spatial F4⁻3m (No 216)) [27]. Et cet alliage est connu comme inverse Heusler [28].

Cette structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent ou encore deux structures zinc blendes interpénétrées hybrides, qui sont X-X et Y-Z. la Figure. I.4. Présente une comparaison entre la structure inverse heusler (Hg₂CuTi) et la structure zinc-blende mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple, ils sont placés sur les positions A (0, 0, 0), et B (1/4, 1/4, 1/4), Y occupe le site C (2/4, 2/4, 2/4), et Z occupe le site D (3/4, 3/4, 3/4) dans la notation de Wyckoff.

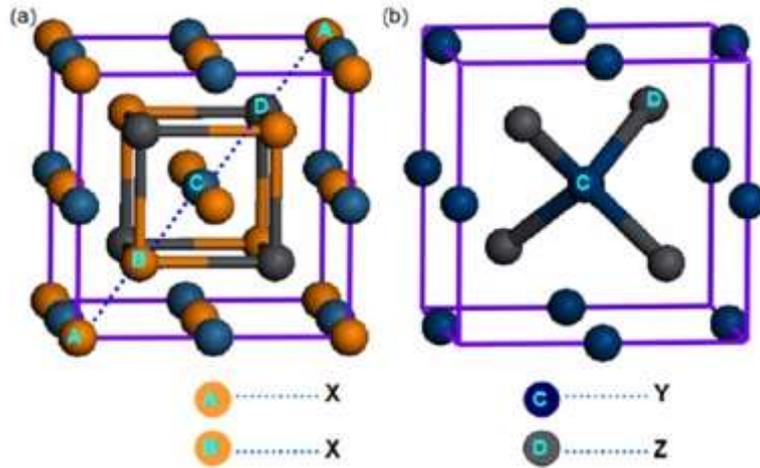


Figure I.4. Comparaison de la structures cristallines Hg₂CuTi et de zinc - blende. Le Hg₂CuTi (X₂YZ) et de la blende (YZ) sont présentés dans les structures (a) et (b), respectivement.

La structure inverse Heusler est souvent observée pour les alliages à base de Mn₂ l'ensemble de structures possibles formées par les composés Heusler Mn₂YZ particulièrement utiles est montrée dans la figure I.5. Lorsque l'élément Y est plus électro négatif que l'atome Mn la structure est dite inverse Heusler y compris trois éléments magnétiques comme exemple qui a été étudié est le Mn₂CoSn ou (MnCo) MnSn [29].

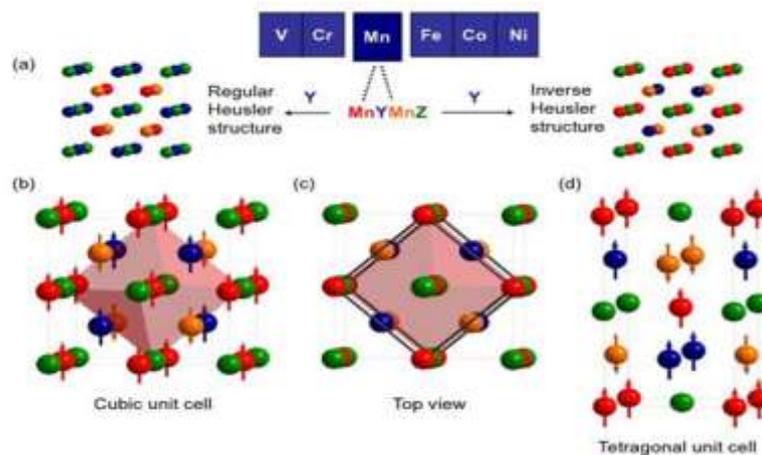


Figure I.5: (a) Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn₂

Dépendant de la position de l'élément Y, (c) vue de dessus, (b-d) montrent différentes vues d'une cellule cubique inverse Heusler et la cellule tétragonale inverse Heusler.

Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock-Salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4.

Chapitre I..... Généralités sur les alliages Heusler

La structures Heusler L_{21} de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ Dans le cas de deux éléments différents X et X', il y a un composé Heusler quaternaires, l'ordre atomique est $X X'YZ$ qui présente une structure de prototype $LiMgPdSn$ avec stœchiométrie 1,1,1,1 les positions wychoff pour cette structure sont : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4c (1/4, 1/4, 1/4), et 4d (3/4, 3/4, 3/4), occupé par Z, Y, X, et X' respectivement. Cette structure peut se convertir en structure Ternaire en remplaçant l'atome X par l'atome Y La structure formé est de prototype $Cu Hg_2Ti$ (inverse Heusler) [30]. La figure I.6.présente la structure inverse Heusler et l'alliage Heusler quaternaire.

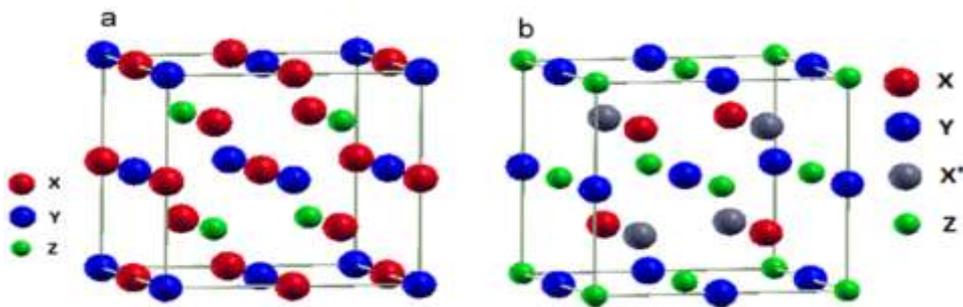


Figure I.6: (a) Structure inverse Heusler $CuHg_2Ti$, (b) structure quaternaire $LiMgPdSn$.

Au lieu de cela, les atomes X sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement. Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY) X'Z$. La structure réelle de l'alliage Heusler doit être déterminée par l'énergie minimale des deux types.

I.3. Les semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs ternaires avec une stœchiométrie 01:01:01 sont étroitement liés aux semi-conducteurs en silicium et binaires tels que le GaAs. Les matériaux ternaires peuvent être dérivées à partir de la maille composée des binaires par l'addition des atomes dans les sites vacants du réseau. Plusieurs sous-groupes doivent être distingués dans cette classe de matériaux.

Chapitre I..... Généralités sur les alliages Heusler

Nous avons AI BIII CIV (par exemple LiAlSi [31] et LiGaSi [32]) et les phases AII BII CIV (par exemple Mg₂Si [33]) qui appartiennent également au groupe de structures tétraédriques remplis. Si des métaux de transition sont contenus dans les matériaux, ils sont considérés comme des composés semi-Heusler. Nous avons aussi AI BII CV avec AI=Li, Cu, Ag, BII=Be, Mg, Zn, Cd et CV=N, P, As Sb, Bi qui sont bien connus comme semi-conducteurs à large gap [34-36]. L'énergie du gap varie avec le caractère électropositif de X [37]. Pour les composés binaires Van Vechten a démontré que l'énergie du gap peut être varié en fonction de la différence d'électronégativité de Pauling entre l'atome Y et l'atome Z pour un élément X donné [38] et cette règle est justifiée pour les alliages ternaires, car ils avaient le sous-réseau binaire [YZ] n-, qui contienne des cations électropositifs partiellement rempli.

I.3.1. Alliages semi-Heusler :

A partir de la structure ressemblé au silicium et avec SC binaires tels que GaAs (II-V) et ZnSe (II-V I) on peut facilement concevoir composés ternaires semi-conducteur demi-Heusler en répartissant les huit électrons de valence entre les trois éléments. Les composés semi-conducteurs les plus intéressants d'un point de vue thermoélectrique sont du type MNiSn (où M = Zr, Hf, Ti).

Voici plusieurs sous-groupes doivent être différenciés. Les phases Nowotny-Juz AI BII CV avec AI=Li, Cu, Ag, BII= Be, Mg, Zn, Cd et CV=N, P, As Sb, Bi qui sont bien connus comme semi-conducteurs à large gap [36].

De plus AI BIII CIV et LiGaSi et les phases AII BII CIV aussi appartenir au groupe de la structure tétraédrique rempli à l'intérieur de ces composés huit électrons de valence la largeur du gap est plus grand pour des composés avec une forte différence d'électronégativité de Pauli de l'espèce y et z [39] comme affiché dans figure I.7(a). en outre, un grand nombre de composés semi-conducteurs sont obtenus par le remplacement d'un élément de groupe principal par un métal de transition et d'augmenter le nombre d'électrons de valence à 18.

Ces composés de 18 électrons (s², p⁶, d¹⁰) sont semi-conducteurs non magnétiques [40, 41]. Comme le montre la figure 1.16(a) [42]. La largeur de bande varie linéairement avec le nombre atomique moyen qui est une bonne estimation du couplage spin-orbite (SOC). En effet, le groupe contenant du Li (z) avec des valeurs faibles présentent une largeur de bande accordable est le régime optique comme indiqué par la photo de la figure I.7 (b) [42].

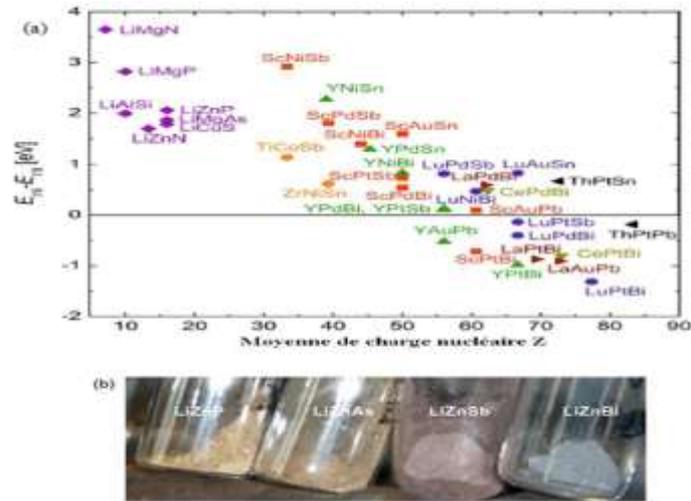


Figure I.7 (a) Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés. (b) la bande interdite de composés Heusler peut facilement être réglé dans le spectre optique en changeant la composition chimique.

A des valeurs assez élevées $Z > 55$ le couplage soc devient assez fort pour provoquer l'échange de caractères de symétrie des bandes de valence et de conduction (notée Γ_6 et Γ_8 qui correspondre à symétries de type s et type p, respectivement) formellement ce qui conduit à un système de gap égale zéro, cette symétrie inversion est intimement liée à un changement dans la structure de bande topologie et joue un rôle crucial pour les nouveaux effets adiabatiques (effet Hall anormal, effet Hall de spin, le pompage adiabatique, etc.)

Le grand intérêt pour ces composés est naturellement attirée sur la classe riche de Heusler SC avec 18 électrons de valence la recherche aujourd'hui est surtout axé sur deux systèmes qui sont fondées pour les semi-conducteur idéaux des matériaux de type n comme $TiNiSn$ et de type p comme $TiCoSb$.

I.3.2. Alliages Heusler :

Identique à " l'équation des 18 électrons" pour les alliages semi Heusler à structure C1b, une "équation des 24 électrons" a été découverte pour les alliages Full-Heusler qui contient des métaux de transition, sont des semi- conducteurs avec 24 électrons de valence, (en comptant 2 fois les électrons d de X, et une fois les électrons d de Y et les électrons sp de Z), le moment total sera nul, et tout excès au-delà de 24 participera au moment. Ce

Chapitre I..... Généralités sur les alliages Heusler

comportement est connu sous le nom de comportement de Slater-Pauling par exemple, le composé Fe_2VAl [43, 44, 45].

Comme est le cas pour les composés semi-Heusler, l'état s et p des éléments du groupe principal sont partiellement occupés avec une faible énergie [46]. Pour cette raison, une réduction formelle du nombre d'électrons dans les états d correspondants (cinq électrons d pour $Z=\text{Al, Ga}$, et quatre pour $Z=\text{Si, Ge, Sn}$) à cause de la possibilité de récupération partielle des électrons des orbitales d des métaux de transition. Un intervalle d'énergie sépare les états p de l'état s avec une largeur qui dépend des éléments du groupe principal.

Il a été constaté pour les composés contenant Sn, il est plus grand par rapport aux matériaux contenant Al [47, 48]. Dans la figure I.8 (a) Fe_2VAl est un exemple qui montre l'hybridation des atomes occupant le sous-réseau de type zinc blende, Pour expliquer l'interaction des états d, par une approche d'orbitale moléculaire avec une structure électronique du point de vue chimique. Un effondrement montré par les états 3d de Fe entre les orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} et $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} qui est typique d'un environnement tétraédrique.

D'autre part une création d'une paire d'orbitales dégénérées antillaises et liantes et un couplage d'orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} c'est -à- dire deux ensembles d'orbitales e et t_{2g} sont résulté par la formation des orbitales hybrides avec des états 3d pour le deuxième atome Fe. (Figure I.8 (b)). Les orbitales atomiques de V sont situées près du niveau de Fermi et une formation d'orbitales t_{2g} à triple dégénérescence est formée par les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} . La densité d'états au voisinage de E_f change avec une petite quantité de désordre atomique, qui résulte une diminution des propriétés semi-conductrices.

Les propriétés semi-conductrices avaient des petits gaps entre les états de V. généralement les alliages semi-Heusler ont un gap plus grand en comparaison avec les alliages Heusler avec 24 électrons de valence.

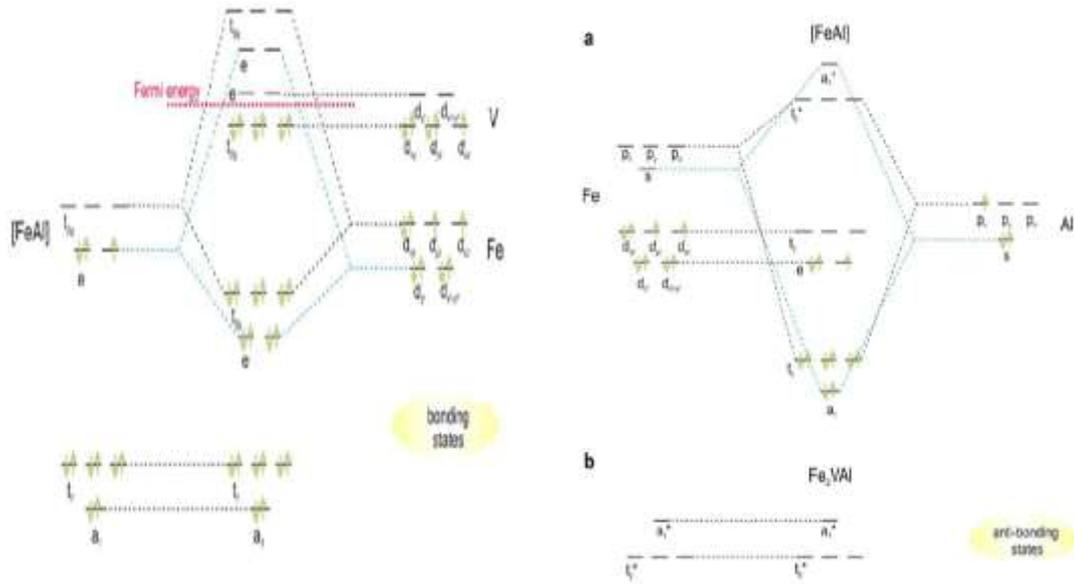


Figure I.8 : Illustration schématique de l'hybridation de Fe₂VA₁. (a) Représentation de l'hybridation des atomes Fe et Al. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de V et le second atome Fe.

I.3.3 alliages inverse Heusler :

La plupart des composés de Heusler de type Hg₂CuTi comme exemple (X = Sc, Y, La ; Y=Ru, Re, Os ; Z= Sb, Pb, Bi) y compris les cas de CdTe et HgTe pour la comparaison. Il y a des matériaux présentent un ΔE négatif qui indique les candidats de Inspiratoire Topologique (TI), tels que Sc₂OsPb et Y₂OsPb. Alors il y'a aussi des cas comme Sc₂ReSb et La₂OsPb que le niveau de Fermi visiblement coupé la bande de conduction ou la bande de valence, a cependant un ΔE négative, nous ne pouvons les appeler métaux topologiques. En ce qui concerne Y₂RuPb, Sc₂RuPb et La₂RuPb, ils sont semi-conducteurs triviales avec un ΔE positif comme CdTe.

Bien que la structure Hg₂CuTi peut être considérée comme deux sous-réseaux hybridés interpénétrant zinc blende : X-X et Y-Z. Il est assez clair que, lorsque le zinc blende Y-Z est Ru - Pb, les composés de type Hg₂CuTi Heusler auront un ΔE positif, rien ne varie pour le zinc blende X-X. Inversement, si les zincs blends Y-Z sont Os- Pb, Re -Bi ou Re-Sb, Cela revient à dire, le signe de ΔE est dominé par la structure zinc blende Y-Z et alors que le zinc blende X-X a une contribution faible. Les raisons peuvent être facilement illustrées comme suit : les atomes dans la structure zinc blende Y-Z sont beaucoup plus lourds que ceux dans le

Chapitre I..... Généralités sur les alliages Heusler

zinc blende X-X et introduisent une interaction drastique dominante de la SOC, qui joue un rôle essentiel dans le mécanisme d'inversion de bande. [49, 50,51].

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le type Hg_2CuTi Heusler composés avec 18 électrons de valence sont censés présenter structure de bande analogue à CdTe / HgTe , puisque la structure Hg_2CuTi peut être considérée comme deux sous-réseaux zinc blende interpénétrés et de partager la même symétrie de cristal avec CdTe , et HgTe .

La figure I.9 présente un exemple typique qui compare les structures de bande calculées de CdTe et HgTe avec ceux d' Y_2RuPb et Sc_2OsPb . Pour la comparaison : CdTe [Fig. I.9 (a)] et Y_2RuPb [Fig. I.9 (b)], HgTe [Fig. I.9 (c)] et Sc_2OsPb [Fig. I.9 (d)].

De toute évidence, les structures de bandes des deux groupes semblent très semblables respectivement. Tout d'abord, le détail de la structure de bande de Y_2RuPb est très similaire à celle de CdTe avec un ordre de bande naturelle [comme les Etats Γ_6 (lignes rouges) se situent au-dessus des Etats Γ_8 (lignes bleues)] et ouvrir un gap direct à la Γ point, qui leur indiquent juste être semi-conducteurs triviales. Alors que, les deux structures HgTe et Sc_2OsPb sont topologiques non triviales avec l'ordre de bande inversée.

L'écart du gap a été traduit par Van Vechten pour les alliages binaires à cause de la différence d'électronégativité de Pauling entre l'atome Y et l'atome Z pour un élément X donné. [52] et c'est applicable aux composés ternaires comme $(\text{LiZnP}, \text{LiMgP}, \text{LiMgN})$, [53, 54, 55]. Car ils contiennent le sous-réseau binaire $[\text{YZ}]$ n-, qui est partiellement rempli avec des cations électropositifs. La taille du gap augmente avec le caractère électropositif de X [56].

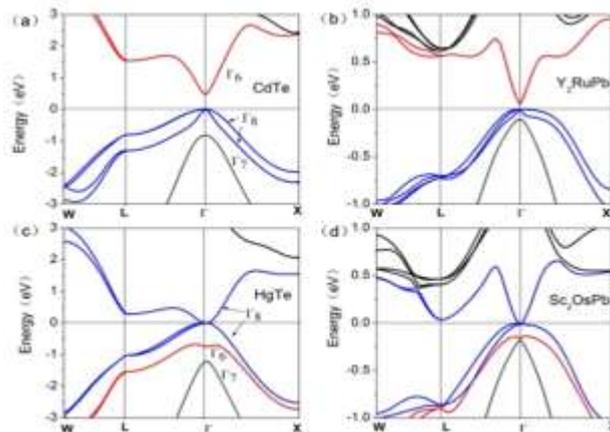


Figure I.9. Comparaison des structures de bande de CdTe et HgTe avec les composés inverse Heusler Y_2RuPb et Sc_2OsPb .

Chapitre I..... Généralités sur les alliages Heusler

observé comme a indiqué nishino et collègues pour les matériaux CoCrAl et Fe₂VAl qui devraient être paramagnétique.

Parmi les effets qui s'influent sur le désordre le paramètre de maille soit par compressions ou dilatations de $\pm 2\%$, le moment magnétique totale reste constant, ainsi que le niveau de fermi reste dans la largeur du gap. (Picozzi et collègue) et le deuxième effet c'est le couplage spin-orbite, signalons une application très importante qui est pour les isolants ou les isolants topologiques (inverse heusler). Un isolateur topologique idéal est isolant électriquement dans son volume, mais sa surface conductrice. Un gap est formé en raison du couplage fort spin-orbite inhérent à ces systèmes. Les isolateurs topologiques sont une nouvelle phase de la matière sans la brisure spontanée de symétrie. Par contre ces matériaux sont caractérisés par des états occupés de Bloch sur la topologie de la surface enferment le volume. Ils ont la propriété unique que les états extérieurs ont un spin polarisé.

L'excitation en bloc est produite par l'interaction spin-orbite avec les états de conduction du bord ou de surface. [62]

I.4.1. Alliages semi-Heusler :

Les composés semi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies et qui sont étroitement liées aux semi-conducteurs binaires. Une inter mixture partielle peut modifier distinctement la structure électronique. Les phases heusler (X_2YZ) présentent souvent des quantités considérables de désordre atomique. Alors qu'un désordre structural conduisant à une occupation des sites de réseau vacants ne se produit que rarement dans les composés semi-Heusler. Picozzi et al. [63] ont montré que le désordre antisite de seulement quelques pour cent peut détruire leur nature HM de l'alliage semi-Heusler NiMnSb.

Le tableau I.3 présente un résumé des différents types de structures, et différentes notations en fonction de la base de données de structure de cristal inorganique. La Figure I.11, et une description des arrangements atomiques possibles de la structure Heusler.

une occupation partielle des sites 4d accompagnée par des vides sur les sites 4c donne une structure de type Cu₂MnAl (L21), et un mélange dans les positions de Wyckoff 4a et 4b des atomes donne une structure de type CaF₂ (C1) et un mélange des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type CsCl (B2) Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative.

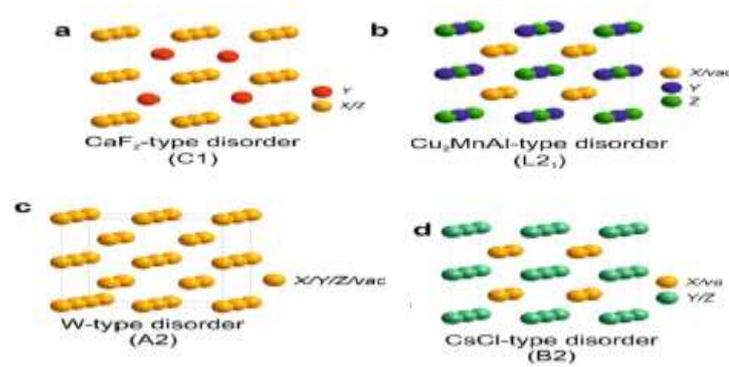


Figure I.11 : le désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF₂, (b) désordre de type Cu₂MnAl, (c) désordre de type tungstène W. (d) désordre de type CsCl.

I.4.2. Alliages Heusler :

La structure L21 présente une phase complètement ordonnée mais, souvent les alliages Heusler adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases B₂, DO₃ ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase A₂.

La température de transition ordre-désordre est un facteur important pour obtenir un haut degré d'ordre dans les alliages Heusler. Cette température de transformation ordre-désordre a été étudiée pour plusieurs composés Heusler à base de Co [64, 65].

Du désordre peut intervenir pendant la cristallisation à différents degrés : il peut s'agir d'un désordre entre deux espèces chimiques uniquement tel que du désordre entre l'élément X et Y. S'il y a équiprobabilité d'occupation des sites entre X et Y, alors il s'agit de la structure DO₃, entre l'élément X et Z. S'il y a équiprobabilité d'occupation des sites entre X et Z, alors c'est la structure B32a, ou entre l'élément Y et Z (Y et Z sont des atomes uniformément répartis). S'il y a équiprobabilité d'occupation des sites entre Y et Z, cela correspond à la structure B2 (structure de type CsCl).

Mais il peut également s'agir d'un désordre de plus grand ordre où les trois espèces chimiques se mélangent avec une probabilité d'occupation équivalente pour chaque élément chimique sur chaque site, il s'agit dans ce cas de la structure A₂ (désordre entre le X et sous-réseaux YZ prend endroits) (Figure I.12).

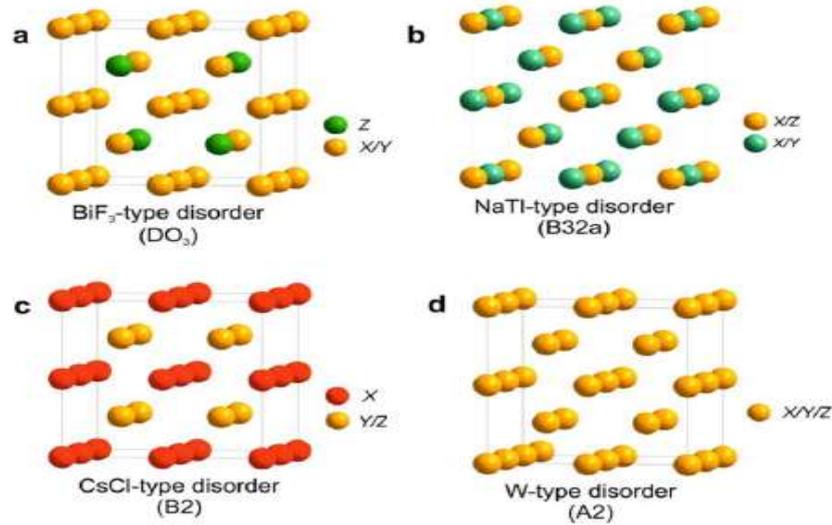


Figure I.12: Phases cristalllographiques incluant du désordre chimique tirées de Graf et al.

Les travaux expérimentaux de Ravel et collègue. [66] et Picozzi et al Raphael et collègue. [67], ont étudié l'effet des défauts ponctuels chez les Heusler demi-métalliques comme dans les composés Co₂MnSi, [68] pour expliquer la diminution de la polarisation en spin. Cette hypothèse a été prouvée par les travaux d'Orgassa et al. [69] qui ont démontré l'effet du désordre atomique sur la structure électronique du composé NiMnSb.

Pour le Co₂MnSi la structure ordonnée L2₁ est stable jusqu'au point de fusion. Quatre situations ont été étudiées pour Co₂MnSi (Co₂MnGe montre un comportement similaire à L'exception de petites différences). En définissant les échanges comme conservant la stœchiométrie et donc considérés comme du désordre et les anti sites comme un écart à la stœchiométrie Le Tableau (I.1) présente des mesures expérimentales des paramètres de maille et Les phases de quelques alliages Heusler à base de cobalt.

Tableau I.1: Les phases et les paramètres de maille de quelques alliages Heusler à base de Cobalt.

<i>Heusler</i>	<i>Structure</i>	$a_{exp} (A^\circ)$
Co ₂ FeAl	B2	5.73
Co ₂ FeSi	L2 ₁	5.64
Co ₂ FeGa	L2 ₁	5.741
Co ₂ MnAl	B2	5.756
Co ₂ MnSi	L2 ₁	5.654
Co ₂ MnGe	L2 ₁	5.743
Co ₂ CrFeAl	B2	5.737

I.5 Application des alliages Heusler pour les dispositifs magnétorésistances

L'idée générale de l'électronique de spin est basée sur le passage du courant d'électrons dans des matériaux ferromagnétiques et d'utiliser l'influence de spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Un métal ferromagnétique par définition n'a pas une population égale de spin up et down, cette différence se traduit par un écart des énergies de ceux-ci dans une représentation classique de densité d'états (DOS), illustrée sur la figure I.13.

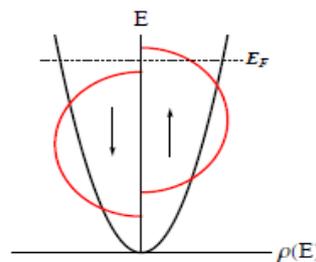


Figure I.13 – Densité d'états typique d'un métal ferromagnétique. Bandes rouges (noires) : orbitales 3d (s).

Dans cette configuration les états autour du niveau de Fermi – responsable de la conduction électrique – induisent une conductivité différente si l'on tient compte du spin ; on peut donc définir deux courants, un de spin up et l'autre de spin down. Cette idée a été mise en lumière en 1936 par mot pour expliquer des anomalies de résistivité mesurées sur des métaux de transitions à la température de Curie. Elle est à l'origine de la magnétorésistance géante, découverte bien plus tard.

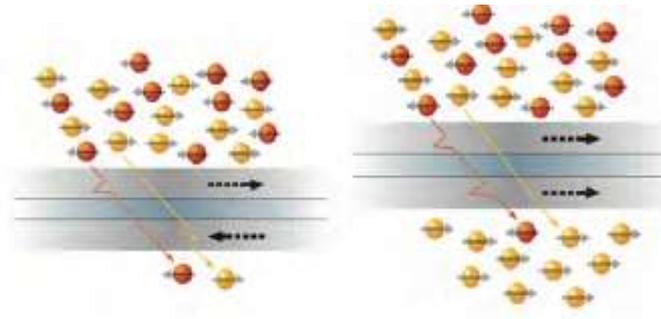


Figure I.14 Illustration de l'effet de l'aimantation des couches magnétiques sur les porteurs de charge responsables du phénomène de magnétorésistance géante.

Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Fert et Grunberg (Figure I.14) augmentation du taux de magnétorésistance, injection de spin d'un matériau ferromagnétique vers un matériau semi-conducteur et le phénomène de transfert de spin.

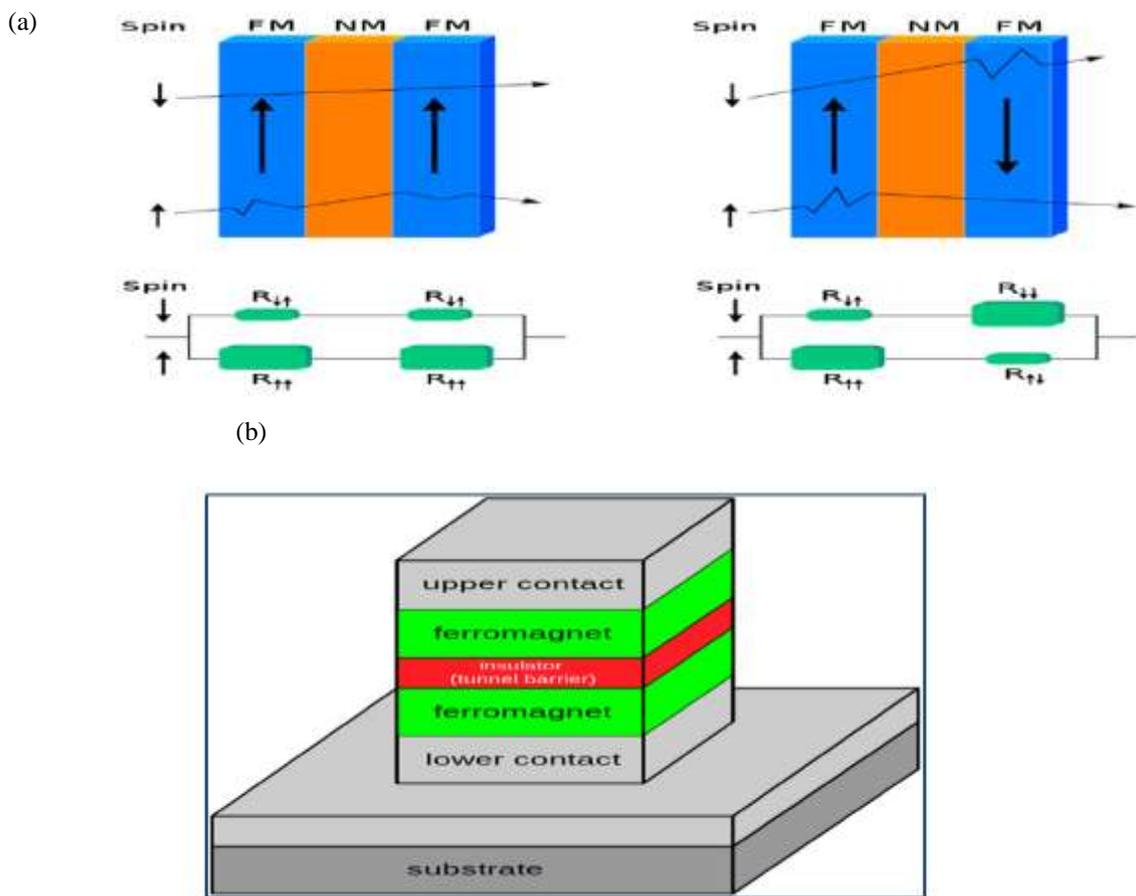


Figure I.15 : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. (a) Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. (b) Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.

Chapitre I..... Généralités sur les alliages Heusler

Fait intéressant, le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est à dire un Dispositif tunnel Figure I.15 avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut 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 semi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques semi-métalliques, tels que les composés Heusler.

Autre application c'est la construction des ailes des avions qui s'adapte avec le climat, dans la technologie médicale avec un capteur GMR qui permette la détection du concert plus avancés est l'informatique quantique Figure I.16.



Figure I.16 : application de la GMR dans l'informatique quantique.

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel cette mémoire est t'inscrite, notamment, nous avons défini les alliages Heusler avec l'ensemble d'études de leurs différentes propriétés, où ils présentent un domaine très étendu et qui reste toujours en évolution grâce à leurs nombreux avantages et à leurs contributions qui peuvent être utilisés dans des technologies nouvelles et leurs applications dans plusieurs secteurs : comme le secteur médical, militaire, spatial, industriel, etc.

L'étude des alliages Heusler est une idée très récente par rapport au nombre des prédictions théoriques et les analyses expérimentales qui existent dans la littérature, elle est amorcée après plus de cent ans la découverte de ces alliages



C *hapitre II*

Méthodes de calcul

II.1. Introduction :

L'étude des matériaux, théorique et expérimentale, bénéficie depuis peu de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux. Qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience, la simulation numérique crée une « troisième voie » d'approche des problèmes, c'est l'expérience des théoriciens.

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 [1]. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile voire impossible. Pour cela on fait appel à la simulation numérique, dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules.

Dans le cadre de cet objectif, les méthodes traditionnelles dans les théories des structures, en particulier la théorie de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock, l'approximation de Fermi-Thomas, la méthode $X\alpha$ de Slater, la théorie fonctionnelle de la densité DFT ainsi que d'autres approximations, seront mentionnés dans ce chapitre. Puisque on va travailler principalement avec la méthode FP-LMTO, on va consacrer une grande partie de ce chapitre dans la description de cette méthode.

On peut voir un solide formé de noyaux et d'électrons provenant des atomes qui le constituent. Désignons les coordonnées des électrons par r_1, r_2, \dots et par R_1, R_2, \dots celles des noyaux. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

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

Où H est l'Hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction d'onde propre, E l'énergie du cristal (sa valeur propre). La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent

$$\Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{II.2})$$

r_i représente les coordonnées généralisées des électrons et R_α , les coordonnées des noyaux.

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergies, notamment :

- 1) l'énergie cinétique des électrons T_e :

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i\right) \quad (\text{II.3})$$

où m est la masse de l'électron ; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck ; $\Delta_i = \nabla_i^2$ est l'opérateur de Laplace pour le i -ième électron :

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

2) l'énergie cinétique des noyaux T_n :

$$T_n = \sum_\alpha T_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha\right) \quad (\text{II.4})$$

Où M_α étant la masse du noyau et $\Delta_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2}$

3) L'énergie d'interaction des électrons (deux par deux) U_e :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} \quad (\text{II.5})$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux) U_n :

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II.6})$$

Z_α Et Z_β sont les charges des noyaux α et β

5) L'énergie d'interaction entre noyaux et électrons U_{en} :

$$U_{en} = \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{II.7})$$

6) L'énergie de toutes les particules dans un champ appliqué V :

$$V = V(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.8})$$

L'Hamiltonien d'un cristal soumis à l'action d'un champ V pourra donc être présenté sous la forme :

$$H = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V \quad (\text{II.9})$$

$$H\Psi = E\Psi$$

Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent 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 des problèmes concernant un grand nombre de particules, cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais aussi à une impossibilité de fait, car dans 1cm^3 d'un solide cristallin on trouve près de 5.10^{22} atomes, ce qui mène à un nombre important de variables de l'ordre de 10^{24} . En général, il n'est pas possible de résoudre ce système d'équations par le recours à des approximations. Ainsi, selon l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929 [2], "tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation aussi précises que possible".

II.2. Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT:

II.2.1. Repères Historiques:

II.2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique [3] tient compte de ce que le caractère du mouvement des particules légères (électrons) et lourdes (noyaux des atomes) est fort différent. Cependant, comme la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux ($\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}$), les temps caractéristiques des mouvements électroniques sont très courts devant ceux des mouvements ioniques et on peut faire l'hypothèse que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux. Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux et de simplifier ainsi l'équation de Schrödinger. L'Hamiltonien du cristal peut alors être scindé en une partie électronique $H_e (H_e = T_e + U_e + U_{en} + U_n)$ et une partie nucléaire $H_n (H_n = T_n + E(R))$, ce qui permet de présenter la fonction d'onde du cristal $\psi(r, R)$ sous la forme d'un produit de la fonction d'onde des noyaux $\chi(R)$ et celle des électrons $\psi_e(r, R)$:

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R) \chi(R) \quad (\text{II.10})$$

La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre le système d'équations suivant:

$$[T_e + U_e + U_{en} + U_n] \psi_e(r, R) = E(R) \psi_e(r, R) \quad (\text{II.11})$$

$$[T_n + E(R)] \chi(R) = E \chi(R) \quad (\text{II.12})$$

Où $E(R)$ est la fonctionnelle d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born-Oppenheimer. L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2.1.2. Approximation de Hartree-Fock :

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer réduisent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à celui du comportement des électrons.

En 1928, Hartree [4] fut le premier à proposer une méthode où il suppose qu'on peut substituer à un système d'électrons en interaction un système d'électrons indépendants. Ce résultat peut être atteint en faisant appel à la notion du champ self-consistent. Dans ce dernier, le mouvement d'un électron donné dépend du mouvement de tous les autres électrons, tout en influant à son tour sur leur mouvement ; donc ces mouvements sont self-consistants. Dès lors, on peut faire usage d'une grandeur Ω_i représentant l'énergie de l'électron i dans le champ produit par tous les autres électrons. Compte tenu de son influence sur le mouvement de ces électrons, le champ Ω_i est appelé champ self-consistent. Nous pourrions mettre l'Hamiltonien H_e sous la forme :

$$H_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \sum_i \Omega_i(r_i) + \sum_i \left(\sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \right) = \sum_i H_i \tag{II.13}$$

Où l'Hamiltonien correspondant à l'électron i vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \tag{II.14}$$

$\Omega_i(r_i)$ Représente l'énergie potentielle de l'électron i soumis à l'action du champ produit par tous les autres électrons, et $U_i(r_i)$ son énergie potentielle dans le champ produit par tous les noyaux du cristal. Puisque l'Hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interaction des électrons, la fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est, par conséquent, égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i)$$

$$E_e = \sum_i E_i \tag{II.15}$$

avec

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i$$

Donc, la mise en œuvre de la notion du champ self-consistent permet de :

Chapitre II..... Méthodes de calcul

- réduire le système d'équation décrivant les électrons à un système d'équations se rapportant à un seul électron.
- considérer les électrons comme des particules indépendantes.

La forme sous laquelle se trouve $\Omega_i(r_i)$ est donnée par l'équation de Hartree :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_i(r) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots)\psi_i(r) + \left[\frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\right]\psi_i(r) = E_i\psi_i(r)$$

donc (II.16)

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} d\tau_j$$

Le sens physique de cette dernière équation est le suivant : $(e|\psi_j(r_j)|)^2$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j situé en un point de coordonnée r_j ; le produit $(e|\psi_j(r_j)|)^2 d\tau_j$ est l'élément de la charge électrique qui détermine le potentiel au point r_i . En intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron i avec l'électron j « diffus dans l'espace ».

En 1930, Fock [5] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.16) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde $\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est alors remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'onde mono électroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange, il est donné par :

$$\Psi_e(q_1, q_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \dots \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (II.17)$$

Où N est le nombre d'électrons et q_i représente une combinaison de quatre variables x_i, y_i, z_i, s_i . L'expression définissant l'énergie E_i est donnée par l'équation de Hartree-Fock :

$$E_i = \int \Psi_e(q_1, q_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U_i(r_i + \dots, R_1, R_2, \dots) \right] \Psi_e dq_e + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \int \Psi_e^*(q_1, q_2, \dots) \Psi_e(q_1, q_2, \dots) dq_e \quad (II.18)$$

dq_e Représente un élément de volume dans l'espace de configuration du système d'électrons comprenant la variable spin électronique ; une intégration par rapport à dq_e représente donc

une intégration par rapport aux coordonnées et une sommation par rapport aux spins variables de tous les électrons. L'approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Cependant, elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie et ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation : c'est ce qu'on appelle l'interaction de configurations. Cette méthode conduit, en principe, à une fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement coûteuse car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La méthode de Hartree-Fock reste donc un point de repère indispensable.

II.2.1.3. Approximation de Thomas-Fermi :

Peu après l'article original de Schrödinger, Thomas et Fermi [6-7] ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $\rho(r)$. La méthode Thomas-Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décarrèles et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres (proportionnelle à $[\rho(r)]^{5/3}$). Un peu plus tard, Dirac [8] a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. L'approximation Thomas-Fermi est assez rudimentaire. Par exemple, elle n'autorise pas la formation de molécules. Elle a été néanmoins appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas.

II.2.1.4. La méthode $X\alpha$ de Slater:

La méthode $X\alpha$ de Slater formulée en 1951 [9] est généralement prise comme une forme simplifiée de la DFT. Elle fut développée comme une solution approchée aux équations de Hartree-Fock. Dans cette méthode, l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\right)\int \rho^{4/3}(r)d^3r \quad (\text{II.19})$$

L'énergie d'échange $E_{xc}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé

empiriquement pour chaque atome [10-12] et sa valeur se situe entre 0,7 et 0,8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement $\frac{2}{3}$ [13].

Avec la méthode $X\alpha$, Slater [9] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(r)$. Le potentiel est donné par :

$$V_x(r) = \frac{2}{3} 6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.20})$$

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock, simplicité due au fait qu'il est local. Deuxièmement, il a été démontré [14] qu'il contient une partie de la corrélation, d'où sa supériorité par rapport à la méthode Hartree-Fock. Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70.

Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT que nous allons présenter maintenant.

II.3. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT :

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par une densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique et l'énergie totale du système de façon exact. L'utilisation de la densité électronique est intéressante car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin, et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable. La DFT donne dans une grande majorité de cas des résultats très satisfaisants tant dans la comparaison avec l'expérience que pour l'existence de son aspect prédictif qui lui

Chapitre II..... Méthodes de calcul

confère ainsi une force supplémentaire ; elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [6] et Fermi [7] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn [15] et Lu Sham [16] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

En 1964, Hohenberg et Kohn [15] ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la DFT :

Premier Théorème : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné, c'est-à-dire que si le potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (II.21)$$

Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux – électrons. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$F[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. C'est une fonction universelle de la densité électronique $\rho(r)$ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. Elle est universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système ; elle est donnée par :

$$F[\rho] = T[\rho(r)] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (II.22)$$

$T[\rho(r)]$: est l'énergie cinétique des électrons,

$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r'$: est le terme électrostatique de Hartree.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte à cause du troisième terme de l'équation (II.22) $E_{xc}[\rho(r)]$. E_{xc} (L'énergie d'échange corrélation) apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part, et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multi corps. On remarquera que, de ce fait, une légère complication provenant du fait que le terme $E_{xc}[\rho(r)]$ contient une portion de l'énergie cinétique et ne correspond, par conséquent, pas à $E_x + E_c$. $E_{xc}[\rho(r)]$ Représente notre ignorance du système réel et son évaluation est à la base de la solution du problème à une particule des méthodes modernes de calculs ab initio. Par conséquent, dans sa formulation, la

Chapitre II..... Méthodes de calcul

DFT est exacte puisque tous les effets multi corps sont sous-jacents du terme $E_{xc}[\rho(r)]$. Néanmoins, nous n'avons pas encore l'outil pour résoudre le problème tant qu'on n'a pas le moyen d'évaluer $E_{xc}[\rho(r)]$. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

Second Théorème : Principe variationnel : la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum, selon les variations de $\rho(r)$, quand la densité atteint sa valeur à l'état fondamental :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \quad (\text{II.23})$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, *la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.*

Les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$.

Dans ce but, En 1965, Kohn et Sham (KS) [16] ont utilisé les propriétés vibrationnelles pour obtenir une prescription pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r)V(r)d^3r \quad (\text{II.24})$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (\text{II.25})$$

Où $T_s(\rho)$: dénote l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(\rho)$: est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons et noyau.

$E_{ii}(\rho)$: provient de l'interaction d'un noyau avec un autre.

$E_H(\rho)$: est la composante de Hartree de l'énergie.

Si E_{xc} est connu, l'énergie peut être calculée. Cependant E_{xc} est inconnu.

II.3.1. Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de

Corrélation :

Dans l'approche de Kohn 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), c'est-à-dire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \mathcal{E}_{xc}^{LDA}(\rho(r)) d^3r \tag{II.26}$$

La fonction \mathcal{E}_{xc}^{LDA} est alors la densité d'énergie d'échange et de corrélations d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ [17]. Par construction, cette approximation est d'autant plus précise que la densité $\rho(r)$ varie lentement.

Une généralisation naturelle de cette approximation est obtenue en écrivant que la densité d'énergie d'échange-corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale, mais aussi de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \rho(r) \mathcal{E}_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \tag{II.27}$$

C'est l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cette approximation devrait être moins critique que la LDA dans les systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement. Notons que l'approximation de la GGA est moins universelle que la LDA dans le sens où il existe une définition unique de \mathcal{E}_{xc}^{LDA} .

II.3.1 .1. Approximation de Hedin et Lunqvist :

L'approximation de Hedin et Lunqvist [18] est plus utilisée pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation. Ainsi, le terme d'échange est donné par :

$$\mathcal{E}_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \tag{II.28}$$

Où r_s est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho(r)} \tag{II.29}$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \mathcal{E}_x(r_s) - \frac{d\mathcal{E}_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \mathcal{E}_s(r_s) \tag{II.30}$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme :

$$\mathcal{E}_c(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II.31})$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \mathcal{E}_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\mathcal{E}_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log(1+1/x) \quad (\text{II.32})$$

II.3.1.2. Approximation de Ceperley et Alder :

Dans cette approximation l'énergie $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x(\rho(r))^{1/3} \quad (\text{II.33})$$

Avec

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.34})$$

Ce qui donne :

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (\text{II.35})$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est paramétrée par Perdew et Zunger [19] par l'estimation exacte de Monte-Carlo.

Ainsi en posant : $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)}\right)^{1/3}$ on a :

1. pour $r_s < 1$:

$$V_c = 0.0311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln(r_s) - 0.0084 r_s \quad (\text{II.36})$$

2. pour $r_s \geq 1$:

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (\text{II.37})$$

II.3.2. Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [16] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils montrent 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 :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.38})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (II.39)$$

Où φ_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 :

$$V_H(r) = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (II.40)$$

Et

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (II.41)$$

Dans les solides, le théorème de *Bloch* facilite les calculs de la *DFT*, car la densité de charge à la même périodicité que le réseau, ainsi que l'Hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de *K-S* avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, laquelle dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la *DFT*, les équations de *K-S* 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.

II.3.3. La self-consistance dans les calculs de la DFT :

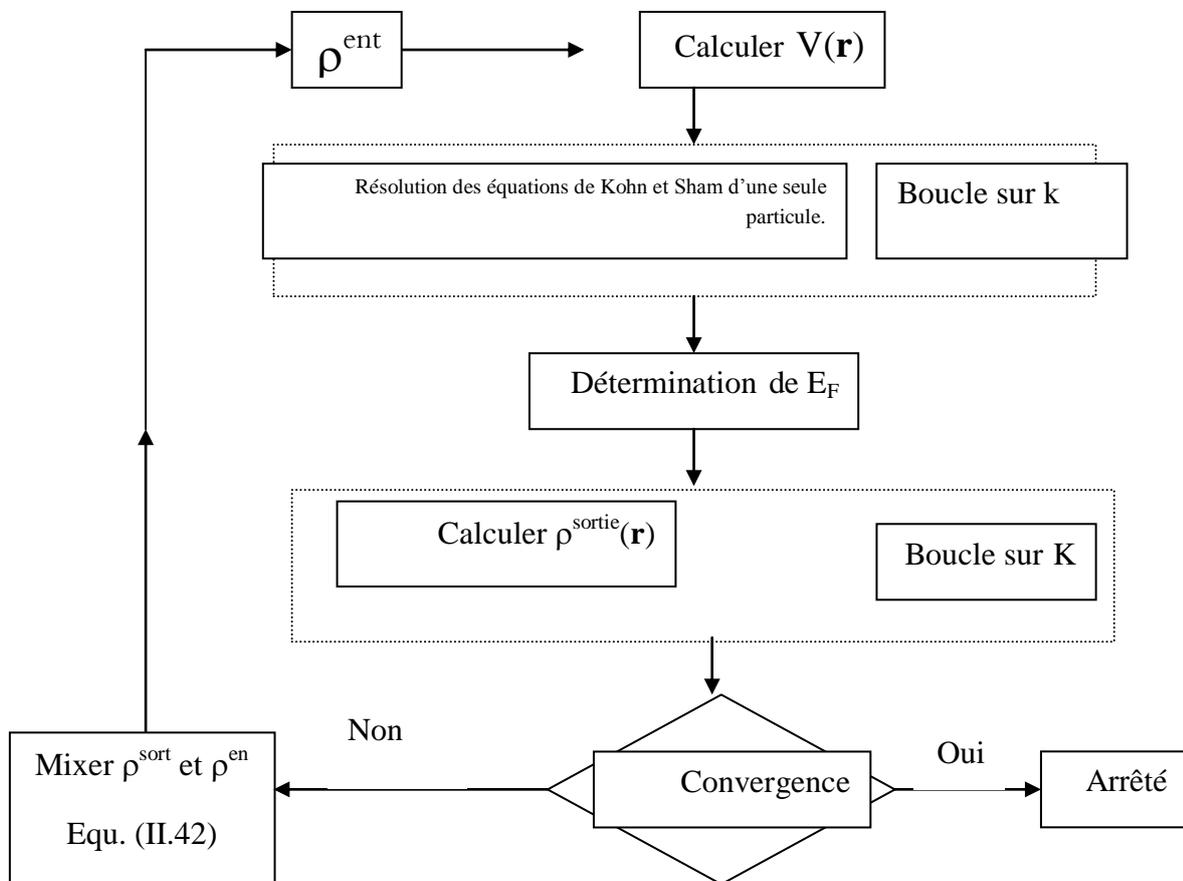
La puissance du théorème de *Hohenberg et Kohn* réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II.39) [20], et la densité de charge de la $(i+1)^{ème}$ itération à la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (II.42)$$

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 calcul ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Boyden (1965) [21] qui s'effectue selon le schéma de la figure (II.1). Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{ent}(r)$, 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 créée 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 (II.42) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

Figure II.1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.



II.3.4. Les systèmes à spin polarisé :

Dans la généralisation de la DFT pour les systèmes à spin polarisé, la densité de charge $\rho(r)$ est décomposée en deux densités de spin haut et bas :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \tag{II.43}$$

L'énergie totale devient une fonctionnelle variationnelle des deux densités de spin :

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \tag{II.44}$$

L'énergie est décomposée comme dans l'équation (II.25). Le terme de Coulomb reste une fonctionnelle de la densité totale, mais les énergies cinétiques T_s et E_{xc} deviennent fonctionnelles des deux densités de spin.

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc,\sigma}(r)\}\varphi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II.45})$$

Où σ est l'indice du spin et :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \varphi_{i\sigma}^*(r) \varphi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II.46})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{xc,\sigma} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\sigma}(r)} \quad (\text{II.47})$$

L'expression de l'énergie totale devient alors:

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] - \frac{1}{2} \int \rho(r) V_H(r) d^3r - \int \left(\rho_{\uparrow}(r) V_{xc,\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) V_{xc,\downarrow}(r) \right) d^3r \quad (\text{II.48})$$

Ces équations sont résolues d'une manière self consistante comme dans le cas où on n'a pas de polarisation de spin. Les différences sont :

- La densité consiste en deux densités de spin,
- Il y a séparation des orbitales de KS des deux composantes de spin et deux ensembles d'équations à une particule doivent d'être résolus pour les obtenir.

La décomposition de la densité électronique en deux densités se ramène toujours à la même résolution des équations de Kohn et Sham comme dans le cas de spins non polarisés.

II.3.5. Classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT :

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, du potentiel et des orbitales Kohn-Sham, on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basées sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma (figure II.2) comme un arbre sur les possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. Dans cette thèse, les calculs ont été principalement effectués selon une approche, la méthode d'orbitale Muffin Tin linéaire avec un potentiel total FP-LMTO. Il existe d'autres méthodes plus rapides et plus simples comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode d'onde plane linéairement augmentée (LAPW), qui ont été également employées pour l'étude des matériaux. Cependant,

ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité.

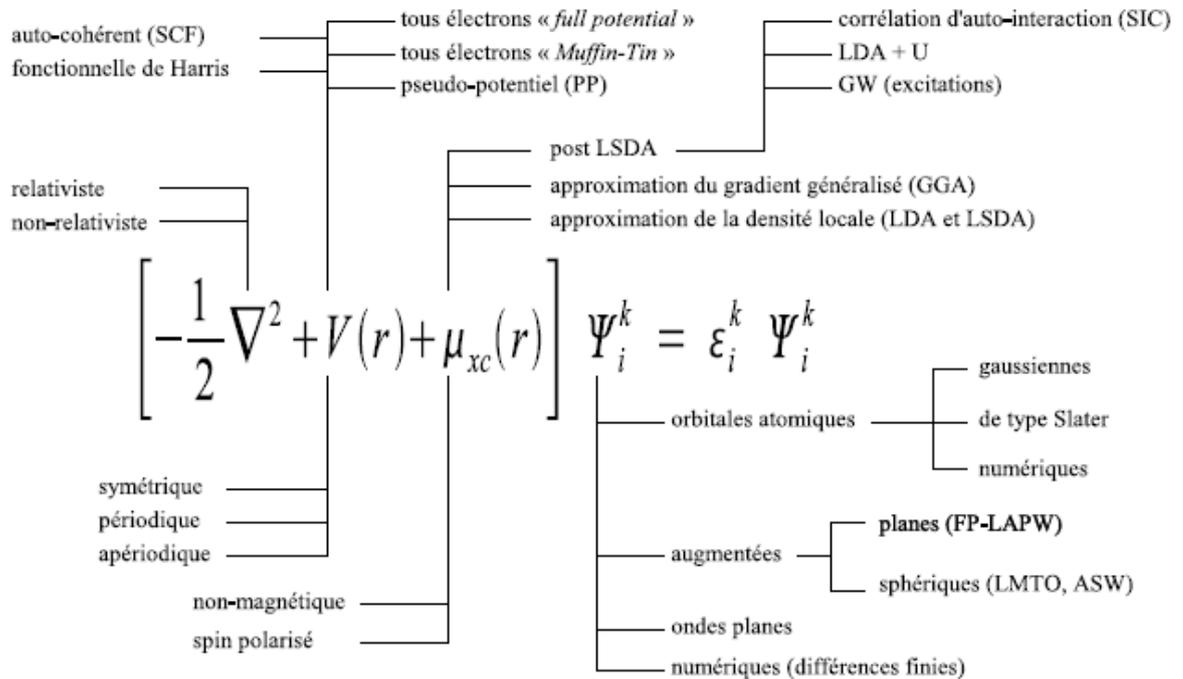


Figure II. 2 : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT

II.4. La méthode utilisée “Full Potentiel Linear Muffin Tin Orbital”

FP-LMTO :

Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calcul excessif. Parmi les approches importantes qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus on trouve la méthode LMTO (Linear muffin-tin orbital) qui sera utilisée dans notre travail. Dans cette méthode le potentiel self-consistent utiliser est basé sur l’approximation de la densité local (LDA) pour le calcul de l’énergie d’échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Historiquement, les méthodes MTO (Muffin-tin orbital) ont été utilisées depuis longtemps dans les calculs ab initio de la structure électronique de la matière condensée. Au cours des années, plusieurs méthodes (MTO) ont été conçues et développées. Le but final est

de trouver une méthode qui soit précise, fiable et efficace pour calculer la structure de bande et les propriétés des cristaux.

En conséquence de l'augmentation rapide des moyens de calcul suivis par le développement des codes informatiques, les méthodes *ab initio* de la structure électronique peuvent traiter des problèmes de plus en plus compliqués, étroitement liés aux applications, avec une exactitude suffisamment élevée. Au cours des trois dernières décennies, la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) [23-30] a été l'une des plus communément utilisée dans les calculs de la structure électronique. Pour Augmenter le nombre de systèmes auxquels la méthode de LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une basse symétrie, un certain nombre de techniques ont été développées [31-36], parmi lesquels on trouve la méthode FP-LMTO (Full Potentiel Linear Muffin Tin Orbital). Cette approche est caractérisée par deux points :

- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

Globalement, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre est sans aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique (ASA) est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total

(FP : Full-Potentiel) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale lié aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté. Puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question du calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Pour plus d'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base soit plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel plus réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [34] a développé la méthode FP-LMTO en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode LMTO. Par contre, Savrasov [37] a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

Les généralisations de FP à ASA – LMTO ont été utilisés avec succès pour le calcul de diverses propriétés des solides : structure d'équilibre [38,39], dynamique du réseau [40-44], interaction d'électron–phonon [45,46], magnétisme [47-50], réponse diélectrique [50], et topologie de la surface du Fermi [51].

II.5. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

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

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

II.5.1. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [55,56] peut être prise de la figure II.4 Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r=0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la

fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2 / R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r \gg 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

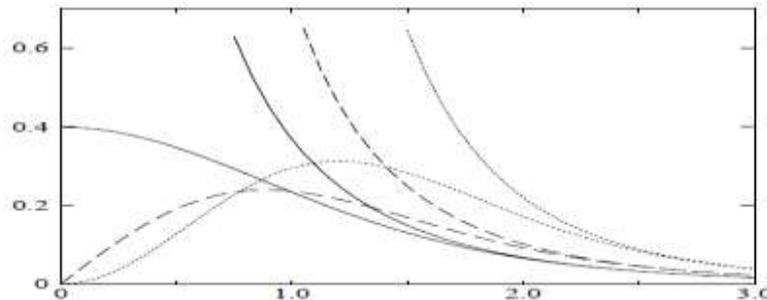


Figure II.3: Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -l$ et le rayon lisse $R_{sm} = 1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

II.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante :

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi \delta(r) \tag{II.76}$$

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \tag{II.77}$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(-\frac{r^2}{R_{sm}^2})$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état s, p, d etc. Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y_L(r) = r^l Y_L$ est un polynôme en x, y et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x, \partial_y$ et ∂_z pour x, y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \tag{II.78}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [56].

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

Chapitre II..... Méthodes de calcul

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

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

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

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II.79})$$

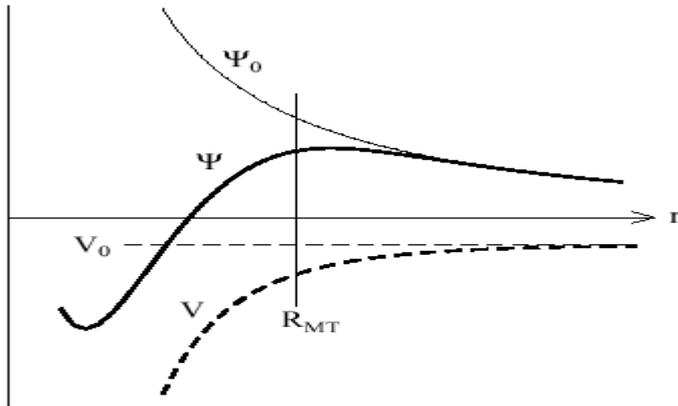


Figure II.4: La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au-dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans la fonction lissée de Hankel.

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

II.6. Intégrales analytiques de deux centres :

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales du chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de Hankel, c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de deux-centres impliquant ces fonctions ainsi que les gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Parseval :

$$\int \hat{f}(r)^* \hat{f}_2(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}^*(q) \hat{f}_2(q) dq \tag{II.80}$$

Et l'expression explicite pour la transformée de Fourier d'une fonction lissée de Hankel $H_L(r)$ située à certain emplacement R :

$$\hat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q} e^{\gamma(\varepsilon - q^2)} y_L(-iq) e^{-iq.R} \tag{II.81}$$

Où $\gamma = R_{sm}^2 / 4$ est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles q^2 résultant de la factorisation de Clebesh-Gordon du $y_L(-iq)y_L^*(-iq)$. Ainsi le facteur de phase est $\exp[iq(R_1 - R_2)]$, le résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de q^2 signifient que les fonctions $\Delta H_L, \Delta^2 H_L, \dots$ sont aussi nécessaires. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta$ aussi bien que des intégrales de Coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

II.7. Développement autour d'un site :

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain point de la cellule unité. Plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être

Chapitre II..... Méthodes de calcul

employée est bien connu pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telles que les atomes proche-voisins. Ici la fonction commence à se courber au-dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie $G_{kl}(r)$ en appliquant des opérateurs différentiels à la fonction $g_0(r) = C \exp\left(\frac{-r}{R_{sm}^2}\right)$:

$$G_{kl}(r) = \Delta^k y_L(-\nabla) g_0(r) \quad (\text{II.82})$$

Il faut construire des polynômes bi orthogonaux à ces fonctions, c'est à dire, un ensemble de polynômes $P_{kl}(r)$ avec la propriété suivante :

$$\int G_{kl}(r) P_{k'l'}(r) dr = \delta_{kk'} \delta_{ll'} \quad (\text{II.83})$$

En fait, il s'avère que $P_{kl}(r)$ est juste $G_{kl}(r)$ divisé par $g_0(r)$ multiplié par une constante de normalisation. Pour développer une fonction arbitraire $f(\mathbf{r})$ comme une somme de P_{kl} , chaque coefficient doit être calculé par l'intégral de $f(\mathbf{r})$ avec le gaussien correspondant :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{kl} A_{kl} P_{kl}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.84})$$

Où

$$A_{kl} = \int f(\mathbf{r}) G_{kl}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.85})$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de \mathbf{k} , est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers $f(\mathbf{r})$ dans la rangée où $g_0(r)$ est plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand $f(r)$ est une fonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissant les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement local désiré.

Le développement est utilisé dans différentes étapes, le plus en évidence c'est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y'a deux paramètres distincts qui influent sur l'exactitude de l'expansion. En choisissant une coupure p_{\max} pour les termes dans l'expansion, la fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre p_{\max} . La rangée sur laquelle l'expansion est exacte est déterminée en lissant le rayon R_{sm} de la projection gaussienne G_{kl} . Quand le choix de R_{sm} est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur

de p_{\max} . Choissant R_{sm} dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin-tin

II.8. 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 [25], 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 [57] 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.9. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (II.86)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (II.87)$$

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

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II.88})$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left\| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II.89})$$

II.10. La contribution d'échange et de corrélation :

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

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II.90})$$

Alors

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II.91})$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.92})$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.93})$$

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

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

II.11. Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation **II.54** 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.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II.94})$$

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II.95})$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est à dire

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II.96})$$

II.12. Calcul de la densité de charge :

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

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

$$\rho_\tau(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L^n} \rho_{L^n\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{l^n} Y_{L^n}(\hat{\mathbf{r}}_\tau) \quad (\text{II.97})$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.98})$$

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

$$T_{lm'k'l k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m'l m2} U_{m'l m1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'ml k'l m2 k}^{\tilde{g}^{-1}(i)} U_{m m2}^l(\gamma) \quad (\text{II.99})$$

II.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

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

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable 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.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo

potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

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

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)]$$

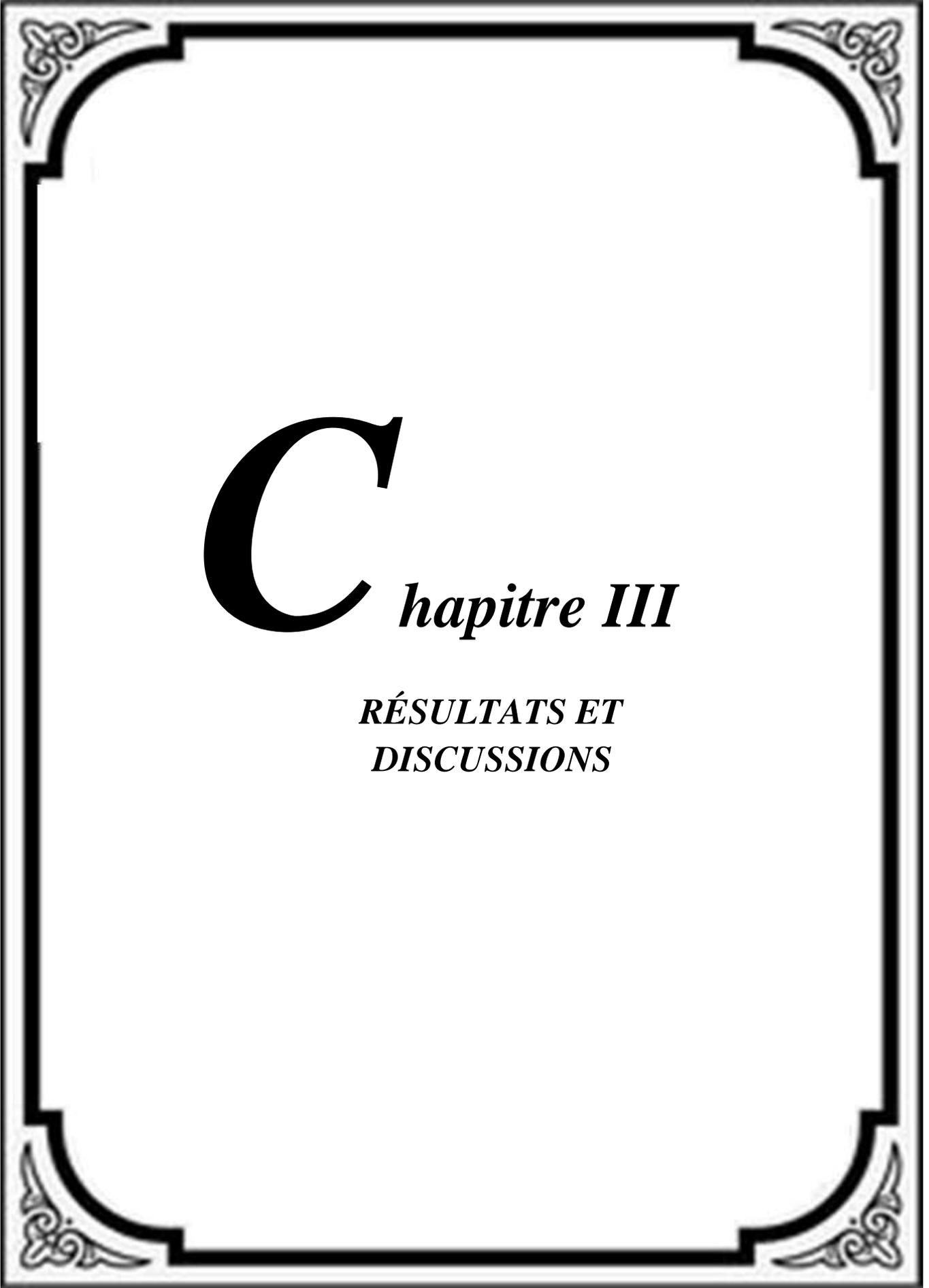
- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres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

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

II.14. Conclusion

Dans Ce chapitre, nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté sur tous les points essentiels et relatifs à notre travail.

Et nous avons cité les méthodes des premiers principes (*ab-initio*), tel que la méthode FP-LMTO à, en décrivant ses définitions et ses principes. Finalement, nous avons brièvement exposé Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.



C *hapitre III*

*RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS*

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type *ab-initio* autorisent la prédiction des différentes propriétés physico-chimiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

L'objectif de ce chapitre est dédié à l'étude de différentes propriétés physiques pour les alliages Heusler Fe₂VAl.

Dans ce chapitre, nous exposons des investigations sur les différents propriétés structurales, électroniques et leurs interprétations qui sont inscrits dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode FP- LMTO qui est implémentée dans le code de calcul MINDLAB [1], que nous avons décrit dans le chapitre précédent, nous avons traité le terme échange et de corrélation par l'approximation LDA (Approximation de la Densité Locale). Dans cette approche où le résultat obtenu montre que ces alliages Heusler q sont des très bons candidats pour des applications spintronique dans le future.

III.2. Méthodes et détails de calcul

Dans ce contexte, les différentes propriétés de Le composé Fe₂VAl sont étudiées avec les méthodes de premiers principes [2, 3] basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [2, 4]. Nous avons utilisé la méthode FP- LMTO [5] (Linear muffin-tin orbital) qui est implémenté dans le code Mindlab. L'énergie d'échange et de corrélation est paramétrée par l'approximation de la Densité Locale (LDA) [6].

Les calculs DFT (LDA) sont utilisés pour déterminer et obtenir les différentes propriétés des composés et aussi de faire une comparaison avec autre résultats disponibles dans la littérature.

III.3. la stabilité structurale

Les alliages Full Heusler cristallisent dans la structure L2₁ et ont une composition stoechiométrique de type Fe₂VAl. En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées, occupent les sites Fe (0, 0, 0) et Fe (1/2, 1/2, 1/2), le site V (1/4, 1/4, 1/4), et le site Al (3/4, 3/4, 3/4) comme le montre la figure III.1.

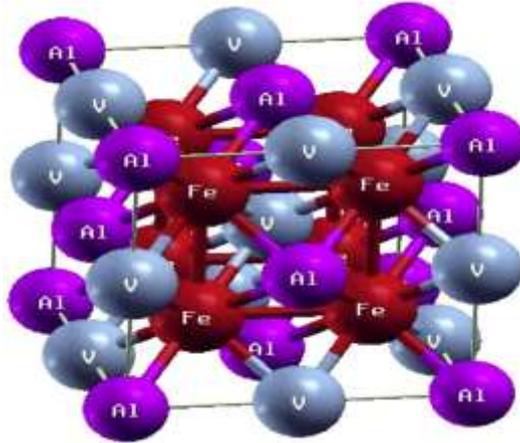


Figure III.1 Composition de la structure cristalline de Fe₂Val a la phase (L2₁)

Pour déterminer les paramètres de structure des matériaux à l'équilibre statique il est essentiel d'étudier ces propriétés structurales commençons par savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée B' . Cela nous permet d'avoir la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques, élastiques etc. Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [7] :

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

E_0 , B_0 , B' et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre.

Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

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

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B' p}{B_0} \right]^{1/B'} \quad (\text{III.4})$$

Chapitre III..... RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Pour étudier les propriétés structurales du matériau Fe_2Val , on a identifié la phase la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre de la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume.

La courbe illustrant la variation de l'énergie totale en fonction du volume de Fe_2Val avec l'approximation LDA, pour les phases (X_a) et (L_{21}), est représenté par la figure ci-dessous. et (III-2).

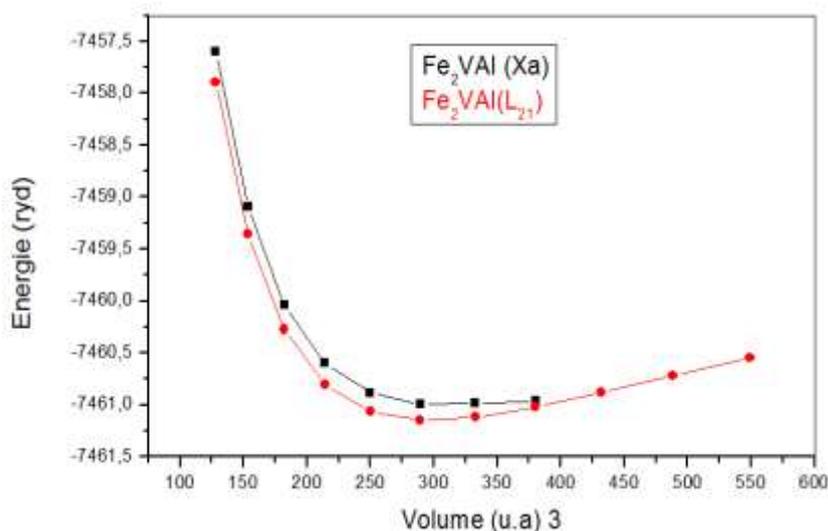


Figure III.2 La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Fe_2Val avec l'approximation LDA, dans les phases (X_a) et (L_{21})

D'après la figure III.2 de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de Fe_2Val en remarque que :

- La courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour La phase (L_{21}) est au-dessous de la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la phase (X_a) c.-à-d. La valeur de l'énergie minimal pour La phase (L_{21}) (-7458.994) est plus petit par rapport à la valeur de l'énergie minimal pour La phase (X_a) (-7460.976), donc la phase (L_{21}) est plus stable par rapport à la phase (X_a) pour le composée Fe_2Val ; ou on peut dire que dans les conditions normales, le composée Fe_2Val est stable dans la phase (L_{21}).

Les paramètres structuraux de maille a_0 , le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B' calculés par l'approche (LDA) pour la phase la plus stable (L_{21}), et comparés avec des résultats expérimentaux et autres calculs sont regroupés dans le tableau suivant.

Chapitre III..... RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Matériaux	Calculs	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'
Fe ₂ Val	Nos calculs	5.70	220.53	4.35119
	Expérimentale	5.71250 ⁸ , 5.76246 ⁹ , 5.7649 ⁹	220.851 ¹⁰ 212,50 ⁸	5.3 ⁸
	Autres calculent	5.595 ¹⁰ , 5.71251 ⁸ , 5.71252 ¹¹		

Tableau III.1 Le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 , sa première dérivée B' .

Le tableau (III. 1) regroupe toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivé B' qui sont calculées par la méthode FP-LMTO en utilisant l'approximation LDA, pour la phase la plus stable ($L2_1$). Ce tableau comprend également les valeurs expérimentales afin de faciliter la comparaison. Les conclusions que l'on peut tirer sont :

- Les résultats obtenus (le paramètre de maille à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B_0) sont en bon accord avec des mesures expérimentales et d'autres calculs théoriques disponibles.
- Le paramètre du réseau (a_0) à l'équilibre, obtenu par LDA, est sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale,
- Le dérivé de module de compressibilité (B'_0) calculé à l'équilibre est d'environ 4.
- La différence entre notre valeur de module de compressibilité (B'_0) et la valeur des autre calcule est due à l'approximation et la méthode utilisés.

III.4. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature des matériaux. Les propriétés électroniques du solide (structure de bande, densité d'état) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap. Ces derniers sont calculés pour alliages Heusler Fe_2VAI à leur état d'équilibre avec le paramètre de maille optimisé de la structure la plus stable.

III.4.1. Structures de bandes

Le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. Un atome comporte à plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former des bandes d'énergie.

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

Le niveau de Fermi constitue les niveaux d'énergie tendent à être vides et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau.

En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi, on obtiendra soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant.

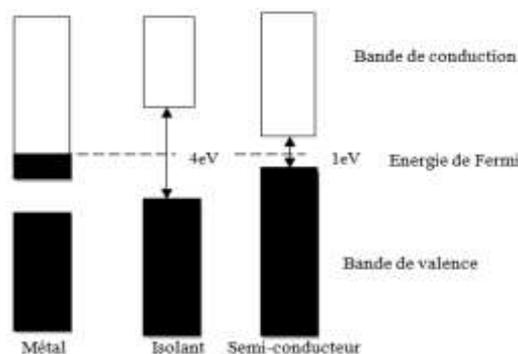


Figure III.3 Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant

La structure de bande du composé Fe₂VAl calculées par la méthode (FP-LMTO) avec l'approximation LDA a la phase la plus stable (L2₁) en utilisant le paramètre de maille optimiser est illustrée dans la Figure (III.4),

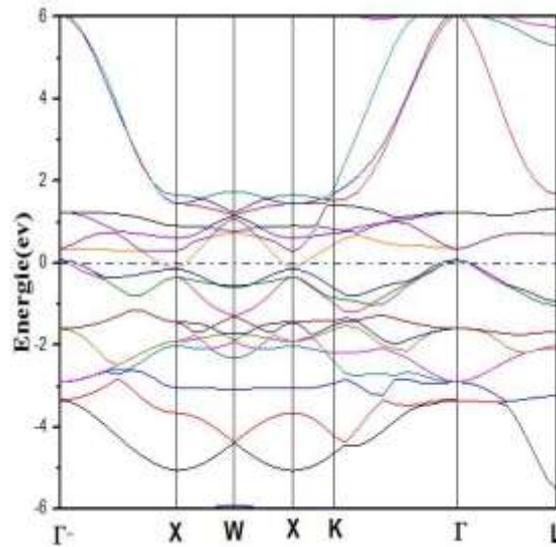


Figure III.4 Structure de bande de composé Fe₂VAl.

D'après la structure de bande présentée dans la Figure III.4, on remarque qu'il y'a une contacte entre la bande de valence et la bande de conduction, mais il n'y'a pas une forte chauvechement des bandes entre la bande de valence et la bande de conduction. Donc le composé Heusler Fe₂VAl à un caractère intermédiaire entre les semi-conducteur et les métaux et on les appelle un caractère semi-métallique.

III.4.2. Densité d'états électronique

La densité d'état (DOS : Density of State) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'état.

La densité peut être décomposée en densité d'état totale et partielle donnée par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{l,t} g_l^t(E) \quad (III. 4)$$

Chapitre III..... RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ou $g_i^t(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphère t, caractérisé par les harmoniques sphérique avec le nombre quantique azimutal. De la même façon, $g^{out}(E)$ est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la région interstitielle.

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

La densité d'état totale de Fe_2Val est calculées par la méthode (FP-LMTO) avec l'approximation LDA a la phase la plus stable ($L2_1$) en utilisant le paramètre de maille optimiser.

Ce densité d'état totale obtenue par la méthode précédente est représentées dans les figures (III.5) et (III.6) sans et avec utilisation du spin polarisé

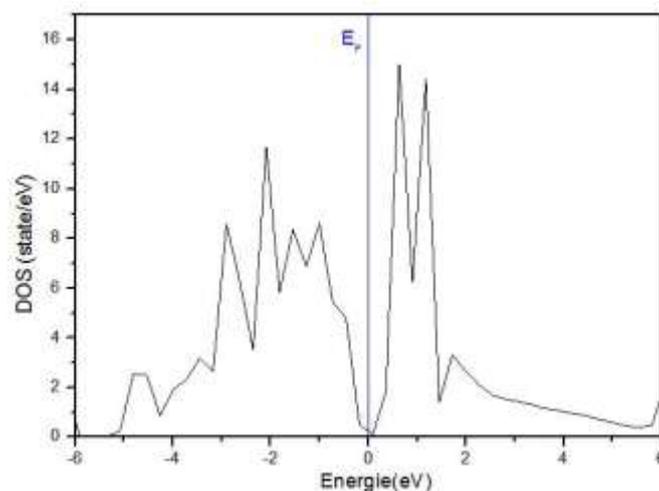


Figure III.5 La densité d'état totale pour le composé Fe_2Val calculer par l'approximation LDA pour la phase ($L2_1$) sans utiliser le spin polarisé.

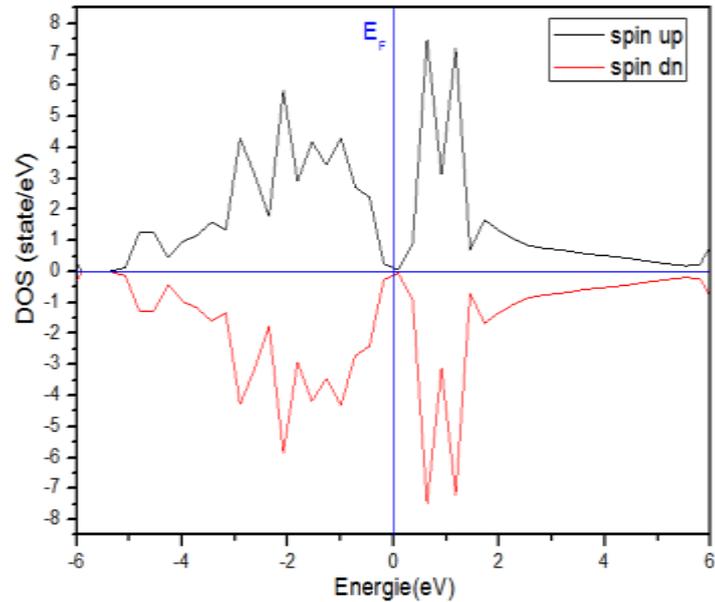
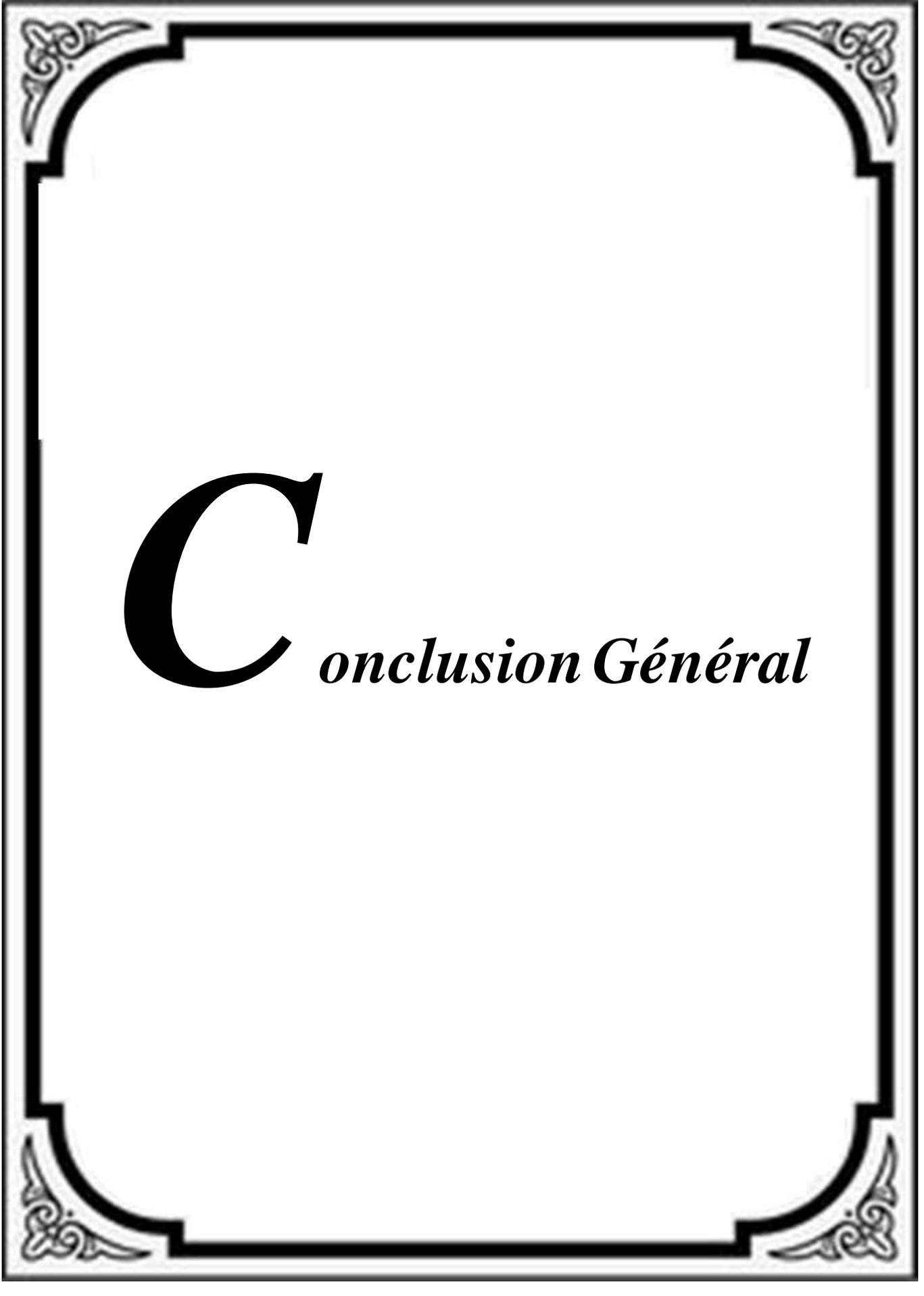


Figure III.6 La densité d'état totale pour le composé Fe_2VAI calculé par l'approximation LDA pour la phase ($L2_1$) pour les deux directions d'orientation des spins : spin-up et spin-down.

D'après la densité d'état totale présentée dans la Figure III.5 (sans utilisée le spin polarisé) III.6 (avec l'utilisation de spin polarisé) III.4, même remarque pour la structure de bande : il existe une faible contribution au niveau de fermi ce qui donne que le composé Heusler Fe_2VAI à un caractère intermédiaire entre les semi-conducteur et les métaux et on les appelle un caractère semi-métallique.



Conclusion Général

Conclusion Générale

L'objectif de cette mémoire était de présenter une étude théorique des différentes propriétés physiques d'un alliage full heusler Fe_2VAl , et nous sommes intéressés à étudier les alliages Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels.

Les calculs ont été réalisés au moyen de la méthode FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital) basée sur la DFT (la théorie de la fonctionnelle de densité). L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par l'approximation (LDA)

➤ En ce qui concerne les caractéristiques structurelles :

Nous avons trouvé que le composé full heusler Fe_2VAl se cristallise dans la phase ($L2_1$) dans les conditions normales ; et les résultats obtenus (le paramètre de maille à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B_0) sont en bon accord avec des mesures expérimentales et d'autres calculs théoriques disponibles.

➤ En ce qui concerne les propriétés électroniques :

Nous avons trouvé à partir de structure de bande et la densité d'état total avec et sans spin polarisée que le composé full heusler Fe_2VAl a un caractère semi-métallique ; Ces résultats peuvent utilisés ou exploités dans le domaine de la spintronique.

L'une des possibilités futures de ce travail est de comprendre également comment ces propriétés sont corrélées aux conditions de fonctionnement (mécanique, thermique, chimique,.....)

RÉSUMÉ

Une méthode de calcul Ab-Initio a été utilisée pour étudier les propriétés structurales et électroniques d'alliage Heusler Fe₂VAl, en utilisant la méthode FP-LMTO. L'énergie de d'échange-corrélation est décrite dans l'approximation la Densité Locale (LDA).

Cette plateforme nous a permis de déterminer les paramètres structuraux à l'équilibre comme le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') dans la structure la plus stable.

D'après les résultats des paramètres structuraux dans la phase L₂₁ et déterminé les propriétés électroniques.