

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de recherche scientifique
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin
d'études Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

MAGHMOULI ISMAIL

**Etude de premier principe des propriétés structurales, élastiques,
électroniques et magnétiques des composés Heusler.**

Sous la Direction de :

Dr. Heciri Djamila

Septembre 2021

Dédicace

Je dédie ce travail à :

La mémoire de mon père.

Ma mère DJAMILA ,symbole de fidélité, de courage et de la patience. Que dieu la garde.

Mes sœurs et mes frères, plus particulièrement FAIZA et IBTISSAM.

Tous ceux et celles qui m'ont encouragé.

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu de m'avoir donné la force et la patience de terminer ce travail. Je souhaite adresser aussi mes vifs remerciements à certaines personnes qui m'ont aidé durant de ces deux dernières années.

Je remercie sincèrement mon encadreur madame HECIRI DJAMILA de m'avoir encadré et pour ces précieux conseils et son aide durant toute la période du travail.

Je tiens à exprimer mes respectueux remerciements à Monsieur KAMEL ZANAT, Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma, pour leur aide précieuse et sa disponibilité.

Je remercie également monsieur le chef de département pour son aide précieuse pendant les années d'études.

Je remercie pareillement l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'être des examinateurs de ce travail.

Je remercie les plus sincères s'adressent à tous les enseignants et personelles du département de physique.

Résumé

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons réalisé une étude théorique en employant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) pour déterminer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés Full-Heusler Fe_2TiZ ($Z = \text{As}$ et Sb). Les deux composés adoptent la structure cubique ordonnée $L2_1$ avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les propriétés structurales et élastiques obtenues sont en bon accord avec les données disponibles. L'étude de la structure de bandes montre que le composé Fe_2TiAs est semi-métal, tandis que Fe_2TiSb est proche d'un semi-métal. Le moment magnétique calculé est égale à $1\mu_B$ pour chaque composé et cette valeur reste relativement constante en faisant varier le moment magnétique en fonction du paramètre du réseau.

Abstract

In the framework of the theory of the density functional (DFT), we conducted a theoretical study by using the Linearized Potential Linearized Linearized Plane Wave Method (FP-LAPW) to determine structural, elastic, electronic and magnetic properties Full-Heusler Fe_2TiZ ($Z = \text{As}$ and Sb) compounds. The two compounds adopt the ordered cubic structure $L2_1$ with the space group $Fm\bar{3}m$. The exchange and correlation potential is treated using the approximation of the generalized gradient (GGA). The structural and elastic properties obtained are in good agreement with the available data. The study of the band structure shows that the Fe_2TiAs compound is half-metal, while Fe_2TiSb is near half-metal. The magnetic moment calculated is equal to $1\mu_B$ for each compound and this value rests relatively constant by varying the magnetic moment as function to the lattice parameter.

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-1	Introduction.....	05
I-2	Théorème de Bloch.....	05
I-3	Equation de Schrödinger.....	06
I-4	L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique).....	07
I-5	La méthode de Hartree-Fock.....	08
I-6	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	09
I-7	Les différentes interactions présentes dans la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$	10
I-8	Les équations de Kohn et Sham.....	11
I-9	Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	12
	I-9-1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	13
	I-9-2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	14
I-10	La solution des équations de Kohn et Sham.....	14
I-11	La procédure de calcul dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	15
	Références.....	17

Chapitre II

La méthode linéaire des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II-1	Introduction.....	19
II-2	Les fonctions de base de la méthode LAPW.....	19
II-3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	21

II-3-1	Principe de la méthode LAPW.....	21
II-3-2	Le rôle des énergies de linéarisation.....	22
II-4	Présentation de la densité de charge et le potentiel.....	23
II-4-1	Construction des étoiles.....	24
II-4-2	les harmoniques du réseau.....	25
II-5	Détermination des potentiels.....	27
II-5-1	La solution de l'équation de Poisson.....	27
II-5-2	Le potentiel d'échange et de corrélation.....	28
II-6	Le code Wien 2K.....	30
	Références.....	32

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1	Introduction.....	34
III-2	Présentation des matériaux étudiés.....	34
III-3	Détails de calcul.....	35
III-4	Propriétés structurales.....	36
III-5	Propriétés élastiques.....	38
III-6	Propriétés électroniques.....	43
III-6-1	Structure de bandes.....	43
III-7	Propriétés magnétiques.....	46
	Références.....	49
	Conclusion générale.....	51

Introduction générale

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui possèdent des propriétés électroniques et magnétiques extrêmement variées. Actuellement des études peuvent être réalisées pour un large spectre d'applications. Ils nous intéresseront dans le cadre de ce travail du fait de leurs caractéristiques avantageuses dans le domaine de l'électronique de spin ou la spintronique.

La prédiction de la demi-métallicité de certains membres de composés de cette famille a été découverte dans les années 80 par Groot et ses collaborateurs [01]. Depuis ce temps, plusieurs études théoriques et expérimentales ont contribué à prouver que ces alliages avaient toutes les caractéristiques attendues d'un matériau magnétique promoteur pour les applications de la spintronique. Cette famille d'alliages a ainsi su s'illustrer avec des composés présentant en même temps une forte polarisation en spin au niveau de Fermi [02] et une grande température de Curie [03]. Ces remarquables propriétés font que de nombreux alliages Heusler et semi Heusler sont actuellement au centre d'une intense activité de recherche visant à les incorporer en tant qu'électrode magnétique dans des jonctions tunnel magnétiques, des vannes de spin ou encore dans des dispositifs hyperfréquences.

A l'aide d'un très grand nombre de méthodes *ab initio*, des exploitations théoriques des propriétés physiques des matériaux se font à l'heure actuelle. C'est grâce aux énormes progrès de la technologie moderne des ordinateurs, les calculs des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des métaux, semi-conducteurs et alliages ont connu un développement considérable. Les méthodes *ab initio* permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Ces méthodes sont un moyen nécessaire qui aide la prédiction de nouveaux composés et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoires.

Les études de premier principe (*ab-initio*) effectués sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures

expérimentales. Parmi les différentes méthodes ab-initio, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Elle est l'une des plus précises et très employée aujourd'hui, elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode FP-LAPW présente une amélioration de la méthode APW; elle est employée pour traiter les semi-conducteurs. Sa rapidité de calcul est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales élastiques, électroniques et magnétiques des composés Fe_2TiAs et Fe_2TiSb dans la phase Heusler de type $L2_1$ structure (prototype Cu_2MnAl et groupe d'espace $Fm-3m$) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Ce mémoire comprend trois chapitres :

Le chapitre I a été consacré à la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Un rappel du théorème de Hohenberg et Kohn, ainsi que les équations de Kohn et Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation ont été rapportés.

Dans Le chapitre II, nous avons rappelé les détails de la méthode FP-LAPW : les fonctions de base, la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, ainsi que le calcul de la densité électronique.

Les résultats, l'interprétation et la discussion sont exposées dans le chapitre III. Nous avons commencé par présenter les résultats de l'étude des propriétés structurales (paramètre cristallin, module de compressibilité et sa dérivée) des composés étudiés à l'équilibre statique dans la phase Heusler de type $L2_1$ structure. Par la suite nous avons présenté les résultats de l'étude des propriétés électroniques (structure de bandes) obtenues à l'aide des approximations GGA ainsi que les propriétés magnétiques. Nous avons terminé le manuscrit avec une conclusion générale qui contient tous les principaux résultats obtenus.

Références

[01] De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G. & Buschow. *Phy. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).

[02] T. Graf, C. Felser, & S. S. Parkin, *Prog. Solid State Chem.* **39**, 1–50 (2011).

[03] C. Felser, , L. Wollmann, , S. Chadov, G. H. Fecher, & S. S. Parkin. *APL Mater.* **3**, 041518 (2015).

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-1 Introduction

La discernement des différentes propriétés physiques d'un matériau solide consiste à étudier le comportement des électrons dans ce matériau en interaction entre eux et avec les ions. La détermination de ses propriétés à l'état fondamental se fait à l'aide de la mécanique quantique en basant principalement sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules, la résolution de l'équation de Schrödinger est une tâche mathématiquement irréalisable. Face à ce problème, les physiciens et mathématiciens ont proposé des différentes approximations dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger de ces systèmes aux inconnues multiples.

I-2 Théorème de Bloch

Dans un réseau cristallin périodique, le potentiel cristallin des électrons est une fonction périodique de même période que le cristal :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T}) \quad (\text{I-1})$$

Tel que :

\vec{T} représente le vecteur translation du réseau cristallin.

La périodicité du potentiel cristallin entraîne une propriété fondamentale de la fonction d'onde des électrons donnée par le théorème de Bloch: Les fonctions d'onde stationnaires d'un électron dans un cristal périodique sont des fonctions de Bloch de la forme :

$$\varphi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{I-2})$$

Tel que :

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T}) \quad (\text{I-3})$$

est périodique avec la période du cristal et \vec{k} est le vecteur d'onde.

Le théorème de Bloch montre que la fonction d'onde d'un électron est une onde plane (terme en $e^{i\vec{k}\vec{r}}$) d'amplitude variable mais périodique $u_k(\vec{r})$. L'indice k indique que la fonction $u_k(\vec{r})$ dépend du vecteur d'onde \vec{k} . Le problème des bandes d'énergie est donc simplifié, il suffit de trouver les fonctions propres de l'électron dans la maille élémentaire, ensuite utiliser le théorème de Bloch pour les déterminer dans les autres mailles du cristal.

I-3 Equation de Schrödinger

Un cristal est composé d'un grand nombre de noyaux et d'électrons en interaction. Le calcul de l'énergie totale de ce système est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger [01] des états stationnaires:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-4})$$

Tel que :

H est l'hamiltonien du système, ψ sa fonction d'onde et E son énergie (la valeur propre de H). La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent:

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots) \quad (\text{I-5})$$

\vec{r}_i représentant les positions des électrons et \vec{R}_i sont les coordonnées des noyaux.

L'hamiltonien exact du système englobe toutes les formes d'énergie:

$$H = - \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right\} - \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} + \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i, j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I-6})$$

$$H = \sum_{\alpha} T_{\alpha} + \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha, i} V_{\alpha i} + \sum_{i, j} V_{ij} \quad (\text{I-7})$$

Tel que :

(T_{α}) présente l'opérateur énergie cinétique des noyaux.

(T_i) indique l'opérateur énergie cinétique des électrons.

($V_{\alpha\beta}$) est l'opérateur énergie potentielle d'interaction noyau/noyau.

($V_{\alpha i}$) est l'opérateur énergie potentielle d'interaction noyau/électron.

(V_{ij}) est l'opérateur énergie potentielle d'interaction électron/électron.

Le nombre de variables intervenant dans l'équation de Schrödinger joue un rôle important pour sa résolution. Dans le cas général où le nombre de variables est extrêmement élevé, la recherche d'une solution devient une tâche très compliquée. Afin de pallier à cette situation difficile, plusieurs approximations ont été introduite en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

I-4 L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

La première approximation qui traite le problème de calcul de la structure électronique des matériaux à l'état solide, est celle de Born-Oppenheimer (adiabatique) [02]. Elle est basée sur la considération que la masse d'un noyau est notamment supérieure à celle de l'électron (les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents) et les noyaux seront considérés comme figés. Ceci mène à négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Les noyaux peuvent être traités comme des particules classiques, tandis que les électrons sont traités de façon quantique. Lorsque les noyaux changent leurs positions, les électrons peuvent ajuster rapidement leur distribution. Cela revient donc à étudier les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes:

$$H_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I-8})$$

Tel que :

H_e est l'hamiltonien électronique

$\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ la fonction d'onde électronique qui dépend simultanément des positions \vec{r} des électrons et des positions \vec{R} des noyaux.

E_e est l'énergie des électrons qui dépend des coordonnées des noyaux \vec{R} . L'hamiltonien électronique s'écrit:

$$H_e = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} + \sum_{i,j} \left\{ \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} - \sum_{\alpha,i} \left\{ \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} \right\} \quad (\text{I-9})$$

Dans cette approximation, les mouvements des noyaux sont pris en considération pour l'étude de vibrations des noyaux sur les sites cristallographiques. La fonction d'onde totale du système s'écrit:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \psi_N(\vec{R}) \quad (\text{I-10})$$

Tel que :

ψ_N est la fonction d'onde des noyaux qui est la solution de l'équation de Schrödinger associée au mouvement des noyaux :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \psi_N(\vec{R}) \quad (\text{I-11})$$

L'énergie totale du solide est exprimée par la formule:

$$E = E_e(\vec{R}) + E_{réseau} \quad (\text{I-12})$$

I-5 La méthode de Hartree-Fock

Grâce aux simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer, le mouvement des électrons est décrit par l'équation (II-8). Cependant, sa résolution n'est pas évidente, du fait de la difficulté liée à la détermination des termes V_{ij} correspondant aux interactions électrostatiques entre les différents électrons. Ces termes d'interaction supposent que les mouvements électroniques sont interdépendants. Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations interdépendantes.

Hartree [03] a remplacé le terme décrivant l'interaction des électrons dans l'hamiltonien électronique H_e par un champ effectif $U_{eff}(r)$ dans lequel chaque électron se trouve soumis à l'action du champ produit par tous les autres électrons :

$$H_e = \sum_i T_i + \sum_{\alpha,i} V_{\alpha i}(r) + \sum_i U_{eff}(r)$$

$$H_e = \sum_i (T_i + V_{\alpha}(r) + U_{eff}(r)) = \sum_i H_i \quad (\text{I-13})$$

La fonction d'onde totale du système électronique a la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons :

$$\psi_e = \varphi_1(r_1) \cdot \varphi_2(r_2) \cdot \varphi_3(r_3) \dots \varphi_N(r_N) \quad (\text{I-14})$$

L'énergie du système s'écrit :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (\text{I-15})$$

Le principal défaut qui caractérise l'approximation de Hartree, c'est que le principe de Pauli selon lequel la fonction d'onde totale du système doit être antisymétrique pour toute permutation des électrons à cause de l'indiscernabilité des fermions, n'est pas pris en compte. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater [04] construit à partir de N fonctions d'ondes mono électroniques ψ_i et de cette manière le principe d'exclusion de Pauli est satisfait. Ainsi, en supposant les positions des noyaux fixes, ce qui permet de ne plus faire référence à leurs coordonnées :

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-16})$$

En effet Cette méthode, qui est assez lourde, l'état fondamental a un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai on ne peut espérer obtenir qu'une borne, supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est la raison pour laquelle la méthode de la fonctionnelle de densité vient de simplifier spécialement les calculs et s'avère bien plus adaptée.

I-6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est développée dans les années 60 par Hohenberg et Kohn. Elle consiste à montrer que les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. La DFT repose sur deux théorèmes fondateurs.

Dans le premier théorème, Hohenberg et Kohn [05] ont établi que la densité électronique d'un système d'électrons en interaction, soumis à un potentiel externe, détermine implicitement ce potentiel à une constante additive. L'énergie totale est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$.

$$E = E[\rho] \quad (\text{I-17})$$

Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(r)$ indépendante du potentiel externe telle que :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{I-18})$$

V_{ext} est le potentiel externe qui traduit l'interaction coulombienne électron/noyau.

$F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité:

$$\begin{cases} E[\rho] \geq E_0 \\ E[\rho_0] = E_0 \end{cases} \quad (\text{I-19})$$

E_0 , ρ_0 représentent respectivement l'énergie totale de l'état fondamentale et sa densité.

Ceci signifie que la densité de l'état fondamental minimise l'énergie et que cette valeur minimale est l'énergie totale de l'état fondamental.

Toutes les propriétés de l'état fondamental peuvent être obtenues à partir de la densité de l'état fondamental.

La distribution des électrons dans les systèmes magnétiques dépend du spin des électrons, la densité totale est décomposée en deux densités de spin haut et bas. Donc l'énergie totale et toutes les propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle de ces deux densités :

$$E = E[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (\text{I-20})$$

La détermination d'un état d'énergie dépend de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho]$ qui est valable pour l'atome, la molécule et le solide. Malheureusement cette fonctionnelle n'est pas connue, car le théorème de Hohenberg et Kohn ne fournit pas son expression exacte.

I-7 Les différentes interactions présentes dans la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$

Dans la plupart des cas, $F_{HK}[\rho]$ est représentée comme suit :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J_{ee}[\rho] \quad (\text{I-21})$$

$T[\rho]$ et $J_{ee}[\rho]$ représentent respectivement l'énergie cinétique et l'interaction mutuelle entre les électrons.

Pour déterminer l'expression de la fonctionnelle inconnue, il faut chercher les expressions de $T[\rho]$ et $J_{ee}[\rho]$

$$\begin{aligned} \text{A partir de : } J_{ee} &= \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{ncl}[\rho] \\ &= E_H[\rho] + E_{ncl}[\rho] \end{aligned} \quad (\text{I-22})$$

$E_H[\rho]$: énergie d'interaction de coulomb classique.

$E_{ncl}[\rho]$: terme inconnu qui contient toutes les parties non classiques.

L'énergie totale s'écrit :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{ncl}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{I-23})$$

Le problème essentiel dans la recherche de $E[\rho]$ provient du terme de l'énergie cinétique et sa solution a été trouvée par Kohn et Sham [06] en 1965. Ils ont écrit cette grandeur comme étant la somme de deux termes :

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_{un}[\rho] \quad (\text{I-24})$$

$T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique d'électrons sans interaction qui est similaire à celle dans l'approximation de Hartree–Fock.

$T_{un}[\rho]$ représente la différence entre $T[\rho]$ et $T_s[\rho]$; donc on peut écrire :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r + E_{ncl}[\rho] + T_{un}[\rho] \quad (\text{I-25})$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I-26})$$

$E_{xc}[\rho]$: représente l'énergie d'échange et de corrélation, elle regroupe la différence entre $T[\rho]$ et $T_s[\rho]$ et la partie non classique de l'interaction électron/électron E_{ncl} .

Le terme d'échange et de corrélation provient essentiellement de la forme de l'interaction électron/électron qui est l'un des problèmes majeurs rencontrés dans les méthodes quantiques. Cette interaction de nature électrostatique (coulombienne) traduit la répulsion entre les électrons.

I-8 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{nn}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{nn}[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ne}[\rho] \quad (\text{I-27})$$

tel que:

$T_s[\rho]$: représente l'énergie cinétique des électrons sans interaction.

$E_H[\rho]$: est l'énergie de Hartree.

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (\text{I-28})$$

$E_{nn}[\rho]$: provient de l'interaction entre noyaux.

$E_{xc}[\rho]$: est l'énergie d'échange et de corrélation.

$E_{ne}[\rho]$: est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons et noyaux.

Rappelons que dans la DFT, seule la valeur minimale de l'énergie a une signification physique. Kohn et Sham ont dérivé une expression variationnelle qui permet de calculer la densité électronique à partir des fonctions d'ondes à un électron. On obtient ce résultat en appliquant le principe variationnel, la minimisation de l'énergie totale :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{I-29})$$

Il conduit à un système de N équations (N nombre d'électrons) couplées, similaires aux équations de Hartee-Fock appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I-30})$$

Tel que :

la densité est obtenue par la sommation sur tous les états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{occ} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I-31})$$

φ_i sont les orbitales de la particule, ε_i sont les valeurs propres correspondantes.

$V_{KS}(r)$ est le potentiel effectif de Kohn et Sham, chaque électron subit l'effet de ce potentiel crée par les autres électrons, il est donné par :

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{I-32})$$

$V_{ext}(r)$ est le potentiel externe dû aux noyaux atomiques, $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree et $V_{xc}(r)$ est le potentiel d'échange et de corrélation. Les deux derniers potentiels $V_H(r)$ et

$V_{xc}(r)$ sont donnés par :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{I-33})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(r)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I-34})$$

$V_{xc}(r)$ est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité.

Dans cette méthode, le problème à N corps est transformé en la recherche de la minimisation d'une fonctionnelle de la densité ρ (fonction de trois variables). Les équations de Kohn et Sham doivent être résolues d'une manière auto-cohérente puisque les états électroniques occupés génèrent une densité de charge qui produit le potentiel électronique qui a été utilisé pour construire ces équations.

L'expression analytique de $V_{xc}(r)$ n'existe que si l'énergie d'échange et de corrélation a une expression bien définie.

I-9 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Dans l'approche de Kohn et Sham (KS); le terme d'échange et de corrélation reste inconnu. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de Kohn et Sham difficile. Le calcul de potentiel d'échange et de corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I-9-1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [07-08] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r en négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de celle d'une particule

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho = \rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (\text{I-35})$$

Tel que :

$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène. Cette énergie peut être paramétrisée, on cite plusieurs paramétrisations comme celle de Wigner (1938) [10], Hedin et Al (1971) [13] et Perdew et Al (1981) [12].

Pour les systèmes magnétiques, l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas, il s'agit de l'approximation de la densité locale du spin [09]

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{I-36})$$

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} [\rho(r)]$$

ε_{xc} est purement locale; elle s'écrit :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I-37})$$

Tel que :

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [06], Wigner [10], Ceperly et Alder [11] Perdew et Wang [12] Hedin et Lundqvist [13].

I-9-2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation de la densité locale (LDA) a permis de décrire une grande variété de propriétés physiques dans de nombreux systèmes différents. Généralement elle a donné de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles. Cependant dans certains cas, les résultats étaient en contradiction avec l'expérimental. La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite.

La GGA est donnée par différentes paramétrisations comme celle de Perdew et ses collaborateurs (1992, 1996) [12-14].

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle est basée sur l'hypothèse que l'énergie d'échange et de corrélation est fonction de la densité d'électrons et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{I-38})$$

I-10 La solution des équations de Kohn et Sham

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{I-43})$$

Tel que :

$\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de développement. Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution self-consistante des équations de Kohn et Sham consiste à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales qui minimisent l'énergie totale. Pour cela l'énergie peut être représentée en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s[\rho]$.

$$E[\rho] = \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r + E_m[\rho] \quad (\text{I-44})$$

Où la somme est calculée sur toutes les orbitales occupées et ρ , V_H , V_{xc} sont donnés par les équations (II-31), (II-33) et (II-34) respectivement. L'optimisation des coefficients $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistante se font séparément.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients $C_{i\alpha}$ pour une densité de charge fixe. Ceci est fait en utilisant quelques techniques numériques. Spécialement si les bases sont données, la matrice hamiltonienne et de recouvrement, H et S sont déterminées, et l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I-45})$$

est résolue à chaque point k dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.

I-11 La procédure de calcul dans la théorie de la fonctionnelle de la densité

Les équations (II-30), (II-31), et (II-43) sont résolues d'une manière itérative en utilisant la méthode de calcul de Broyden (1965) [16] qui est illustrée dans la figure (II-1). Le cycle self-consistant dans le calcul de la fonctionnelle de la densité commence par l'introduction d'une densité de départ $\rho^m(r)$ qui permet de calculer le potentiel $V_{KS}(r)$. Après la résolution de l'hamiltonien obtenu, on obtient l'énergie et les valeurs propres et les vecteurs propres correspondants. Ces valeurs propres permettent de recalculer une nouvelle densité de sortie qui doit être testée suivant les conditions de convergence. Alors, si la densité de sortie obéit à ses conditions, on s'arrête, si non, on mélange la densité de sortie et d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I-46})$$

Tel que :

α est le paramètre de mixage et l'indice i représente le nombre de l'itération. Le processus se répète jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

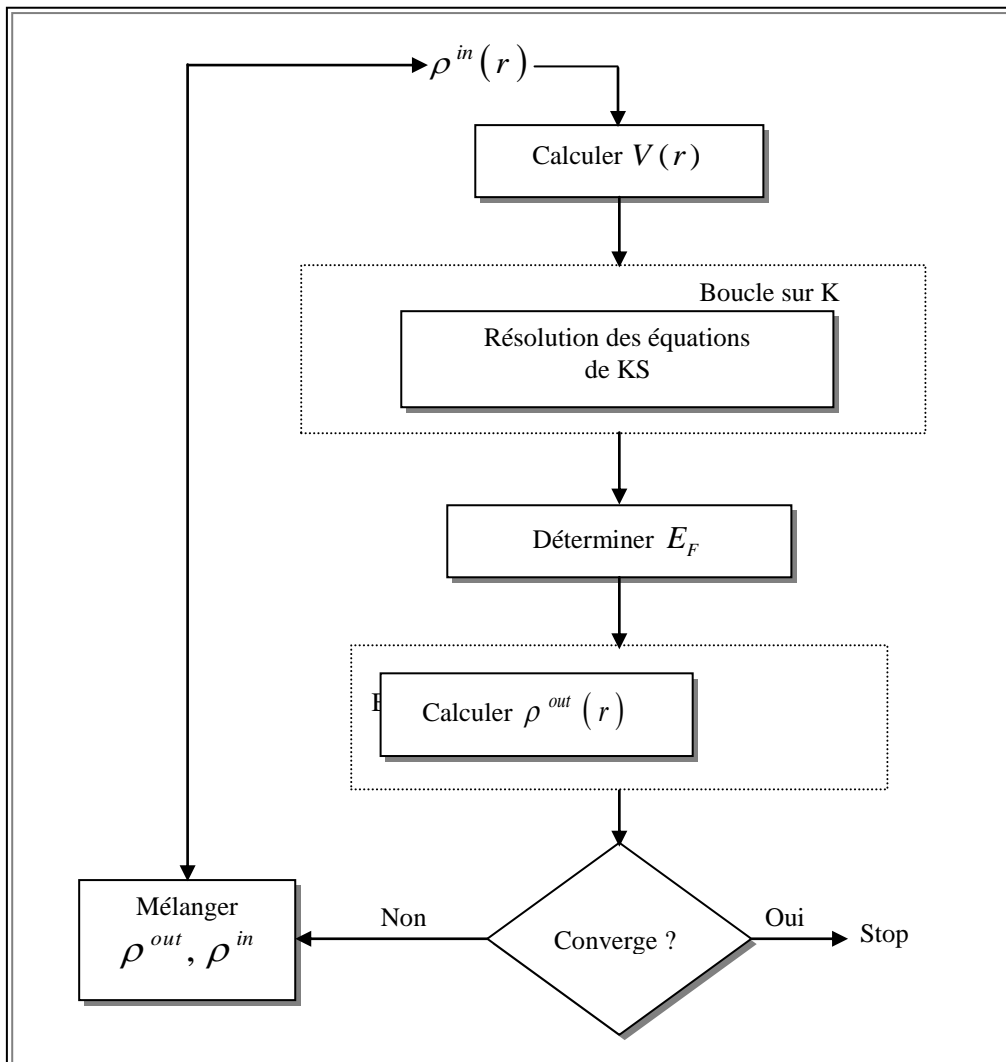


Figure I-1: Le schéma des calculs self-consistent de la fonctionnelle de la densité

Références

- [01] E. Schrödinger, Ann. Physik 84 (1926) 361.
- [02] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [03] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24(1928)89.
- [04] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [05] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964)864.
- [06] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A. 140 (1965)1133.
- [07] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry67 (1996) 139.
- [08] R.M. Dreizler and J. da Provincia, DensityFunctionalMethods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [09] C. Bowen, G. Supiyama and B. J. Alder, Phys. Rev. B. 50 (1994)14838; S. Moroni, D. M. Ceperly, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. 45 (1995)689.
- [10] E. Wigner, Phys. Rev. 46 (1934) 1001.
- [11] D.M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [12] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [13] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C. 4 (1971) 2064.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996)3865.
- [15] A. D. Becke and E. R. chem, J. Phys. 124. (2006) 222011.
- [16] C. G. Broyden. Math. Comp,19(1965)577.

Chapitre II

La méthode linéaire des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II-1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons aborder les détails de la méthode utilisée dans le calcul de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Il est important de noter qu'il existe différentes méthodes de calculs. Ces dernières diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [01], qui est l'une des méthodes les plus précises basée sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée dans nos calculs.

Dans un premier temps, nous allons revoir les différents aspects de la méthode des ondes planes augmentées (APW) qui représente la base de la méthode LAPW.

II-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [02]. En 1937 il introduisait des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, qui correspondent à l'équation de Kohn-Sham, basée sur la DFT.

La méthode APW est basée principalement sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. D'après cette approximation la maille unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α . L'autre type de régions sont les interstitielles (II) (l'espace vide) (figure (II-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

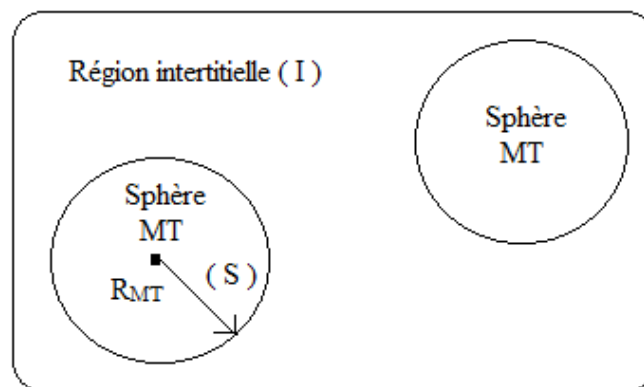


Figure II-1 : Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

tel que :

Ω est le volume de la maille unitaire.

C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement.

la fonction radiale $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-2})$$

où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère, E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-2) sont orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les différentes énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3).

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère muffin-tin MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G J_l(|\vec{G} + \vec{k}| R_{MT}) Y_{lm}(\vec{G} + \vec{k}) \quad (\text{II-4})$$

tel que :

R_{MT} : le rayon de la sphère muffin-tin MT .

Les coefficients A_{lm} contiennent le terme U_l au dominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles U_l s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients A_{lm} divergent (donc La méthode APW ainsi créée quelques difficultés de calcul).

De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, car les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R_{MT})$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels $U_l(R_{MT})$ s'annule à la limite de la sphère. c'est le problème de l'asymptote.

Afin de chercher une solution pour ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [03] et Andersen [04].

II-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II-3-1 Principe de la méthode LAPW

La présence d'asymptotes dans la méthode des ondes planes augmentées APW était le principal inconvénient néanmoins elle fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres.

En 1975, Anderson a proposé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) dans la quelle les fonctions de base dans les sphères muffin-tin non chevauchées où le potentiel a une symétrie sphérique, sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-5})$$

Dans la région interstitielle un développement en ondes planes est utilisé.

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

où B_{lm} sont les coefficients correspondants à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

la fonction U_l peut être développée au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(\varepsilon, r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II-7})$$

Tel que :

$O((\varepsilon - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Le passage vers la méthode LAPW entraîne des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

-Dans la méthode LAPW, les bandes d'énergie précises à un point k donné sont obtenues par une simple diagonalisation, et ceci fait réduire le temps de calcul. par contre dans la méthode APW l'énergie est calculée pour chaque bande.

-Le problème d'asymptote est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui assure le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, (car la continuité de la dérivée de la fonction radiale assure la continuité de la fonction d'onde aux limites des sphères) .

La base de la méthode LAPW est plus flexible car il y a plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW

Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

1. la détermination des fonctions radiales $U(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}(r)$ par rapport à l'énergie.
2. la détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} en imposant la continuité de la fonction d'onde et sa dérivée à la limite de la sphère muffin-tin.

II-3-2 Le rôle des énergies de linéarisation

Lorsque le paramètre d'énergie E_l est égal à l'énergie de bande ε , la méthode LAPW qui dérive de la méthode APW, se réduit (diminué) à elle. Cependant l'erreur commise dans le calcul des fonctions d'ondes (calcul de la densité de charge) est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et pour l'énergie des bandes, cette erreur est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$. Donc, il est nécessaire de choisir le paramètre E_l auprès des centres des bandes pour assurer des résultats raisonnables.

On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état de cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est pas satisfaite exactement sauf dans le cas où les états de cœur n'ont pas le même nombre azimutale l . L'effet de cette orthogonalité inexacte aux états de cœur dans la méthode LAPW est sensible au choix de paramètre E_l .

Un problème très fréquent est rencontré dans cette méthode; c'est le cas où il y'a un chevauchement entre la base LAPW's et les états de cœur [05]. Ceci introduit des faux états de cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont faciles à identifier, elles ont une très petite dispersion et elles sont hautement localisées dans les sphères.

II-4 Représentation de la densité de charge et du potentiel

Dans la méthode LAPW, les fonctions d'ondes sont représentées selon un choix particulier lié à chaque type de région. Ce choix rend la méthode LAPW efficace. En particulier, une expansion d'harmoniques sphériques dans une maille radiale utilisée dans les sphères et une expansion d'ondes planes dans la région interstitielle. Cependant, la variation rapide des fonctions d'ondes implique une variation rapide de la densité de charge et du potentiel, qui nécessite que leurs représentations soient équivalentes en flexibilité.

La solution des équations de Kohn-Sham obtenue par la méthode LAPW se base sur l'utilisation de la double représentation duelle aussi bien pour la densité de charge et le potentiel que pour les fonctions d'ondes : une expansion en ondes planes dans la région interstitielle et une expansion en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères.

Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'Hamiltonien ainsi d'accélérer le temps de calcul, l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire.

Les symétries utilisées sont :

- 1- La densité à l'intérieur de la sphère possède la symétrie du site.
- 2- La densité à l'extérieur, c.à.d, la région interstitielle possède la symétrie du groupe d'espace.
- 3- La densité est une quantité réelle.

4- La densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents qui sont reliés par l'opération de symétrie.

L'utilisation des symétries adaptées est nécessaire. Donc, on utilise des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

II-4-1 Construction des étoiles

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (Star).

Les étoiles sont définies dans la région interstitielle par :

$$\Phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG(r-t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m Gr} \quad (\text{II-8})$$

R sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial $\{R/t\}$.

N_{op} est le nombre des opérations du groupe spatial.

m_s est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile, inférieur à N_{op} .

φ est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

On note que les stars sont orthogonales.

Il est important de noter que :

- L'onde plane donnée se trouve uniquement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.
- Pour un réseau de haute symétrie, il y a plus d'étoiles que d'ondes planes.
- Toutes les composantes d'une étoile ont le même $|\vec{G}|$, mais pas forcément toutes les ondes planes avec un $|\vec{G}|$ donné doivent être dans la même étoile.
- Toutes les fonctions qui ont la symétrie du réseau, peuvent être développées en étoiles.
- Les étoiles vérifient la condition d'orthogonalité :

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3r \Phi_s^* \Phi_{s'} = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{II-9})$$

Ω est le volume de la cellule unitaire.

La construction des étoiles est schématisée dans la figure (II-2). Commençons par la construction d'une boîte dans l'espace réciproque qui peut contenir toutes les ondes qui sont susceptibles de vérifier la condition $|G_i| \leq G_{max}$. Lorsque toutes ces ondes planes sont synthétisées, on les classe dans des listes suivant leur longueur (on note que tous les éléments de l'étoile ont la même longueur). Ces listes seront à leur tour subdivisées en listes d'ondes

planes reliées par la symétrie ceci forme les étoiles Φ_s . Les facteurs de phases sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

$$\{R/t\}r' = Rr + t \quad (\text{II-10})$$

En partant de l'équation (IV-4) on a :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iRGt} \quad (\text{II-11})$$

La somme est sur toutes les opérations du groupe spatial qui transforme G à RG . Pour les réseaux qui ont une symétrie d'inversion, l'origine de la cellule unitaire peut être choisie dans un site d'inversion et dans ce cas les phases sont choisies de telle façon que les Φ_s soient des fonctions réelles et donc les coefficients de Φ_s pour la densité et le potentiel sont aussi réels.

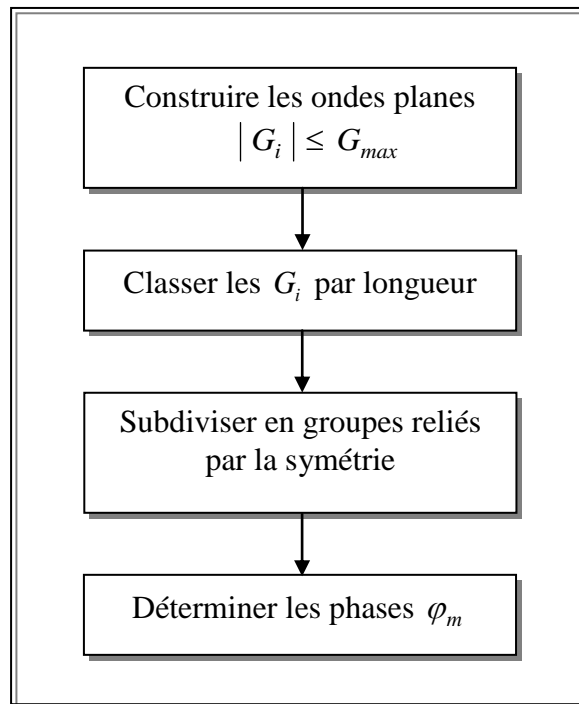


Figure II-2 : Construction des étoiles.

II-4-2 Les harmoniques du réseau

La symétrie qui existe à l'intérieur des sphères nécessite l'utilisation des harmoniques du réseau K_v comme étant la bonne représentation d'une composante sphérique. Elles sont des harmoniques sphériques et sont référencées par rapport au centre de la sphère et construites en utilisant la symétrie du site.

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m c_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{II-12})$$

R_α est la position du centre de l'atome α . La somme est sur m plutôt que sur l et m car les rotations de Y_{lm} ne se couplent pas à l . Les coefficients c_{vm} sont déterminés à condition que les harmoniques sphériques restent réelles et invariantes sous les rotations correspondantes au site symétrique et qu'elles soient orthogonales. La construction des harmoniques du réseau K_v est schématisée dans la figure (II-3), en utilisant la matrice de rotation :

$$D(R) = (-1)^p D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{II-13})$$

α, β et γ sont les angles d'Euler, p est le déterminant de R (1 ou -1).

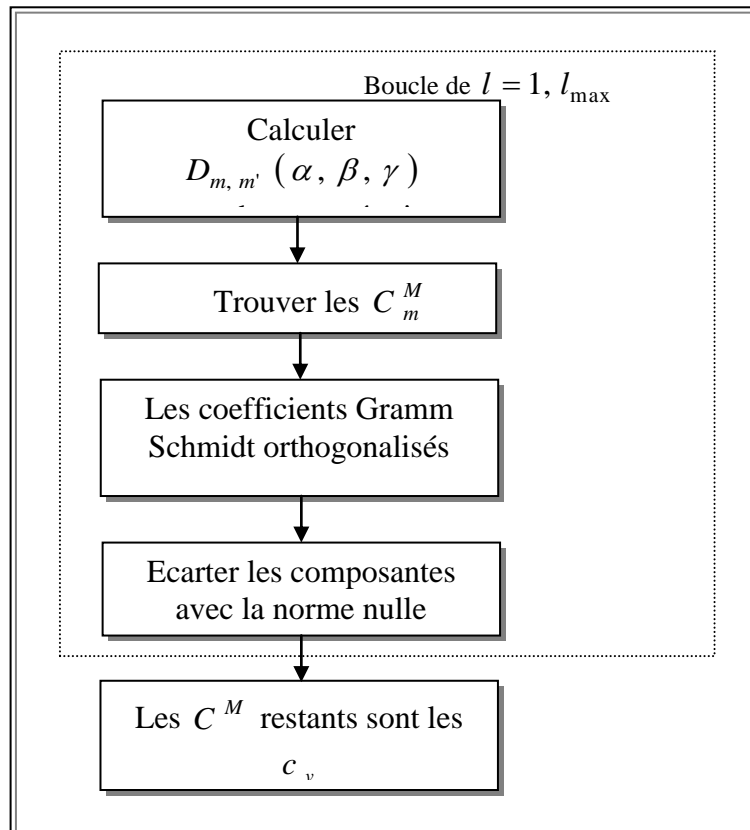


Figure II-3 : La construction des harmoniques du réseau.

II-5 Détermination des potentiels

II-5-1 La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel V_{KS} qui apparaît dans les équations de Kohn et Sham comprend le terme d'échange et de corrélation et le terme coulombien $V_c(r)$. Ce terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

La détermination de $V_c(r)$ est obtenue à partir de la densité de charge en utilisant l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-14})$$

En général la solution n'est pas évidente dans l'espace réel. Il est possible de faire l'intégrale dans l'espace réciproque où l'équation de Poisson est diagonale, en tenant compte des conditions aux limites, on trouve :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-15})$$

Les moments multipolaires à l'intérieur de la sphère sont calculés par l'expression cidessous :

$$q_{lm} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_v} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{II-16})$$

Cependant, dans la méthode LAPW, $\rho(r)$ contient une densité du cœur qui varie rapidement alors, le développement de Fourier pour $\rho(G)$ ne converge pas. Hamann [06] et Weinert [07] ont développé une méthode hybride pour surmonter ces problèmes, elle est basée sur ces trois observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et elle varie rapidement à l'intérieur des sphères
- le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend seulement de la charge interstitielle et des multipôles de la charge à l'intérieur de la sphère.
- Les ondes planes représentent une description complète de la densité interstitielle, puisque la transformée de Fourier de n'importe quelle fonction qui est confinée dans les sphères peut être ajoutée sans que la charge interstitielle change.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{IV-17})$$

La procédure illustrée dans la figure (II-4) est connue sous le nom de la méthode de la *pseudo-charge*

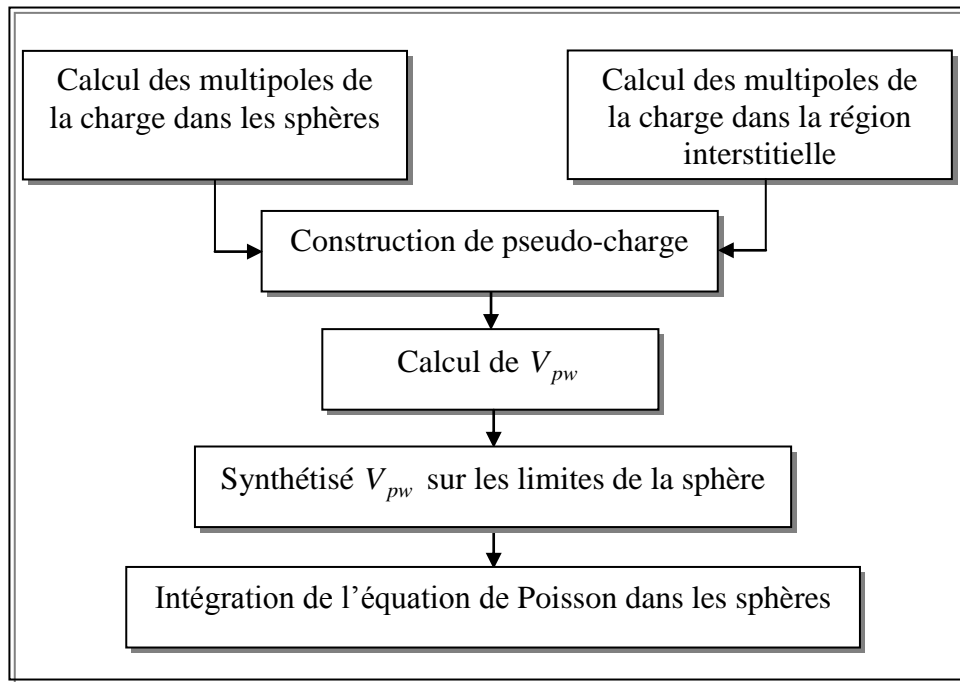


Figure II-3 : La solution de l'équation de Poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge

II-5-2 Le potentiel d'échange et de corrélation

Contrairement au potentiel coulombien, le potentiel d'échange et de corrélation qui a une expression approchée, donnée par l'approximation de la densité locale LDA, est non linéaire. Donc, il doit être calculé dans l'espace réel où il est diagonal. Le problème nécessite l'obtention d'une représentation de la densité de charge dans l'espace réel afin de calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$, on le transforme par la suite dans la représentation LAPW.

La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier [8, 9] pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel.

Nous commençons par la détermination des coefficients des ondes planes, qui sont construites à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle, une FFT est alors utilisée pour transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le calcul de $V_{xc}(r)$ est fait en chaque point de la maille incluant ceux qui sont à l'intérieur des sphères pour éviter les

oscillations de Gibbs entre les points de la maille. Lorsqu'on revient à l'espace réciproque par la FFT, le potentiel $V_{xc}(r)$ est transformé en une représentation en ondes planes pour laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

La même procédure a été appliquée à l'intérieur des sphères à l'exception des transformations qui sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale se trouve déjà dans une grille de l'espace réel et les transformations pour ces coordonnées ne sont pas nécessaires, le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Donc les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la grille de l'espace réel. La transformation de K_v en une représentation dans l'espace réel est faite en évaluant l'équation (IV-8) à chaque point angulaire, parce que les valeurs de K_v sont calculées à chaque point de la grille radiale. La transformation inverse de V_{xc} en harmoniques du réseau est réalisée en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés illustrée dans la figure (II-4).

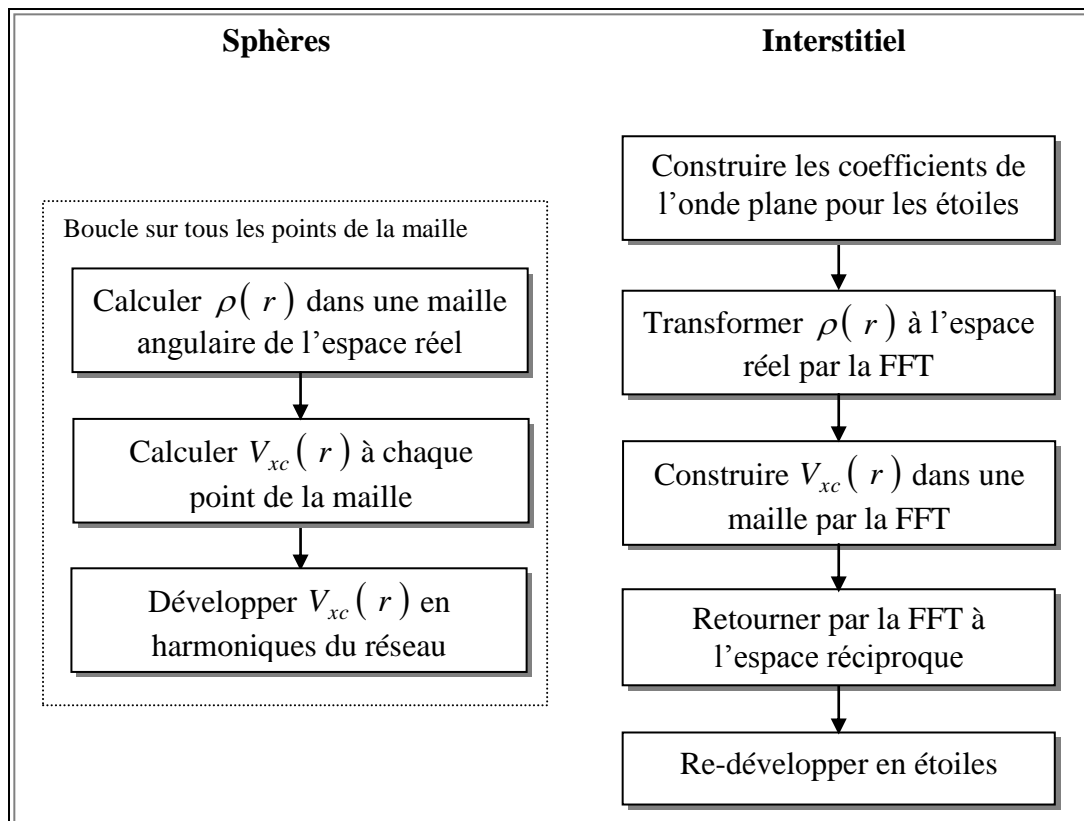


Figure II-4 : Le potentiel d'échange et de corrélation

II-6 Code Wien 97

P. Blaha, K. Schwarz et leurs collaborateurs [01] ont développé le code Wien qui est l'implémentation de la méthode FP-LAPW. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré dans la figure (IV-9). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes qui gènèrent :

NN un programme qui vérifie le non chevauchement des sphères.

LSTART Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

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

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

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

LAPW0 Génère le potentiel à partir d'une densité calculée par **DSTART**.

LAPW1 Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER Mélange les densités d'entrées et de sorties.

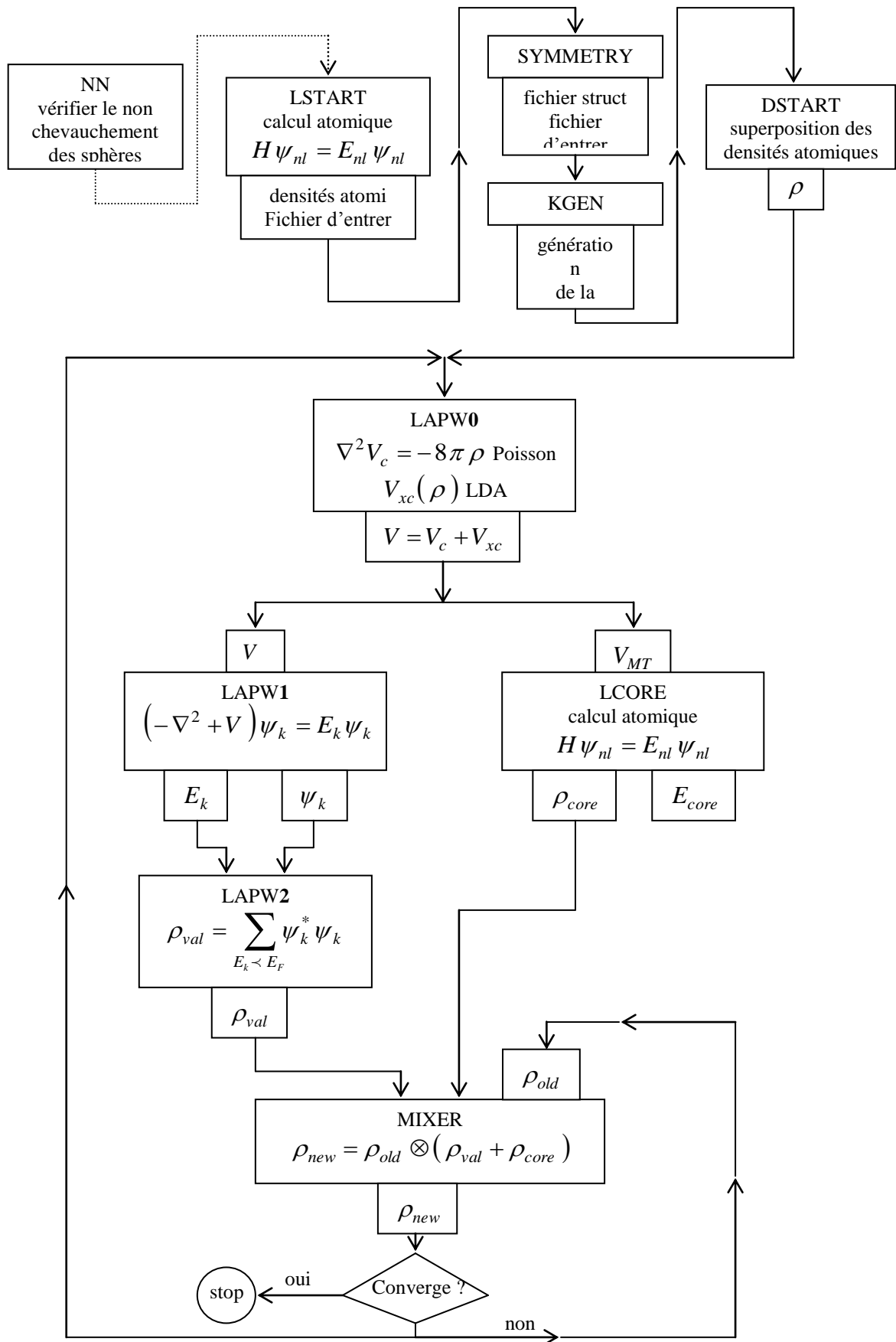


Figure II-5: Schéma du code WIEN2k

Références

- [01] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Vienna, University of Technology, Austria, 2001.
- [02] J.C. Slater, Phys. Rev 51 (1937) 846.
- [03] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F. 5 (1975)2041.
- [04] O.K. Andersen, Phys. Rev B. 12 (1975)3060.
- [05] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6th Ed. (Wiley, New York, 1986).
- [06] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.
- [07] M. Weinert, J. Math. Phys. 22(1981)2433.
- [08] D. J. Singh, Phys. Rev. B. 44 (1991) 7451.
- [09] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B. 42 (1990) 8858.

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1 Introduction

Les alliages d'Heusler sont des composés ternaires aux propriétés électroniques et magnétiques extrêmement variées. En fait, ce type des matériaux est étudié pour un large spectre d'applications, allant de la thermoélectricité au solaire, ils nous intéresseront dans le cadre de cette mémoire du fait de leurs caractéristiques avantageuses pour l'électronique de spin.

Dans ce travail, nous présentons une étude théorique sur les propriétés structurales, élastiques électroniques et magnétiques des composés Full-Heusler Fe_2TiAs et Fe_2TiSb dans la structure stable qui est la structure cubique ordonnée $L2_1$ de type Cu_2MnAl . Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linearisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En optimisant la structure cristalline des deux composés, nous avons déterminé les paramètres cristallins de l'état fondamental tel que le paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' pour cette phase cubique. Pour vérifier la stabilité mécanique des composés étudiés, nous avons calculé les constantes élastiques C_{ii} . Ses dernières sont utilisées par la suite pour déterminer les propriétés mécaniques. Les propriétés électroniques ont été calculées à travers l'analyse de la structure de bandes pour chaque composés. Le moment magnétique des deux composés a été déterminé.

III-2 Présentation des matériaux étudiés

Les alliages Heusler sont regroupés en deux types des composés ternaires. Le premier type est présenté par la formule chimique X_2YZ , il est connu par les alliages Full-Heusler. Le deuxième type est nommé les alliages semi-Heusler (Half-Heusler) avec une composition stoechiométrique XYZ .

Les composés Fe_2TiZ ($Z=\text{As}, \text{Sb}$) cristallisent dans une structure cubique $L2_1$ de type Cu_2MnAl , dans laquelle les positions Wyckoff des atomes sont: l'atome de Fe occupe 8c (1/4, 1/4, 1/4), Ti occupe 4a (0, 0, 0) et l'élément de groupe principal Z (As et Sb) occupe 4b (1/2, 1/2, 1/2) [1]. La structure cubique $L2_1$ peut être vue comme quatre réseaux cubiques face-centrées en s'interpénétrant, dont deux sont également occupés par des atomes de Fe. La figure III-1 représente la structure de Fe_2TiZ ($Z=\text{As}$ et Sb).

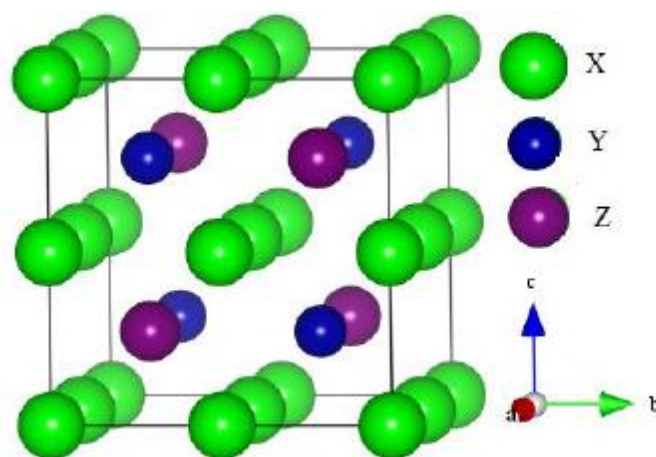


Figure III-1: La structure cristalline des composés Fe_2TiZ ($Z=\text{As}$ et Sb).

III-3 Détails de calcul

En basant sur le formalisme de la de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW [2] implémenté dans le code WIEN2k [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [4].

Dans la méthode FPLAPW, l'espace est divisé en deux types de régions: les sphères muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas et la zone interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin et en série de Fourier dans les zones interstitielles. Dans nos calculs, le développement est fait dans les sphères muffin-tin avec un cutoff $l_{max}=10$, tandis que dans la région interstitielle le paramètre $R_{mt} \times k_{max}$ qui contrôle la taille des bases est pris égal à 7 (ou R_{mt} est le plus petit rayon des sphères MT et k_{max} st le maximum du vecteur d'onde K). Nous avons utilisé une maille de $12 \times 12 \times 12$ points-k pour l'intégration dans la première zone de Brillouin pour la structure cubique $L2_1$.

Il est important de noter que le choix d'un certain paramètre tel que le rayon de coupure ($R_{mt} \times k_{max}$) et le nombre de points spéciaux (Nkpts) est crucial pour l'obtention de fiables résultats. C'est la raison pour laquelle et pour faire le choix ces paramètres, nous avons basé sur des travaux théoriques qui utilisent la méthode de

calcul (FP-LAPW) [2] et qui ont été réalisés pour ses composés. Les états de valence considéré pour chaque atome sont comme suit: Fe ($3d^64s^2$), Ti ($3d^24s^2$), As ($4s^23d^{10}4p^3$) et Sb ($4d^{10}5s^25p^3$).

III-4 Propriétés structurales

Pour déterminer la phase stable des composés Fe_2TiX ($X= As$ et Sb), nous avons appliqué la méthode de l'optimisation de l'énergie totale pour la phase non-magnétique (NM) et la phase ferromagnétique (FM). L'énergie totale est calculée en fonction du volume de la maille unitaire des deux phases. En faisant le fit des courbes à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (EOS), les résultats obtenus sont représentés sur les Figures III-2 et III-3.

L'équation d'état de Murnaghan [5] est donnée par l'équation :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (III-1)$$

où B et B' sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée, tandis que E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume de la maille unitaire à l'état fondamental, respectivement. Ces paramètres sont à leur tour liés au volume de la maille unitaire par l'équation (III-2):

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad (III-2)$$

Le module de compressibilité B est déterminé par:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III-3)$$

D'après ces figures, on observe clairement que ces deux composés ont la plus faible énergie en phase FM et par conséquent, ils ont un état fondamental ferromagnétique. Tous les résultats structuraux de l'état fondamental à l'aide l'approximation GGA sont reportés dans les tableaux III-1 et confrontés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Les valeurs des paramètres de maille d'équilibre sont de 5,78 Å et 6,03 Å pour Fe_2TiAs et Fe_2TiSb , respectivement. Les valeurs obtenues des paramètres de réseau sont en concordance avec les valeurs réalisées par S. Sharma et al [1].

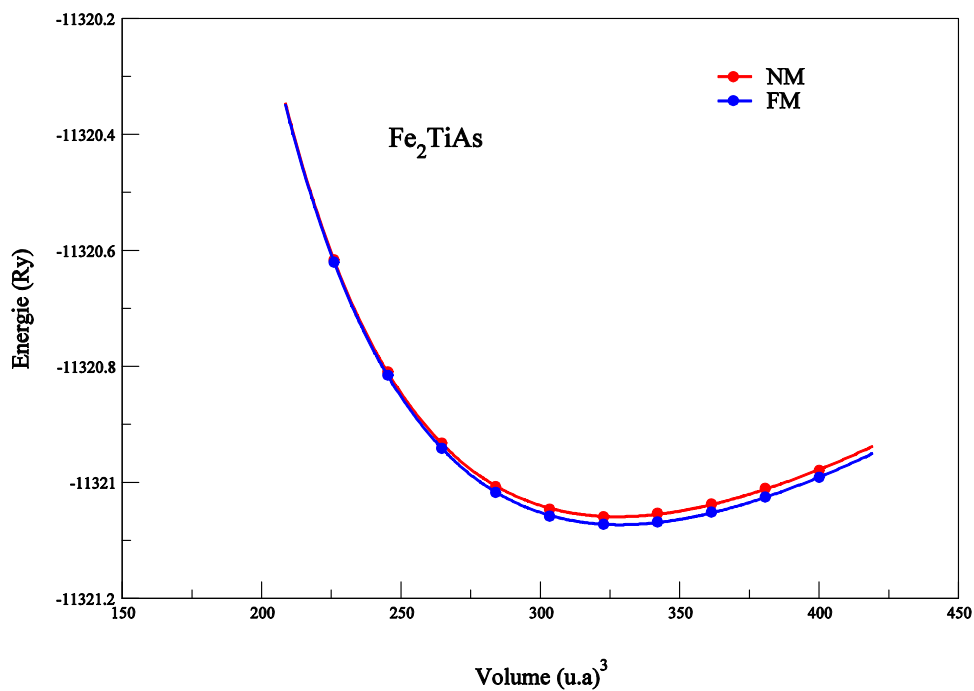


Figure III-2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Fe₂TiAs en utilisant l'approximation GGA.

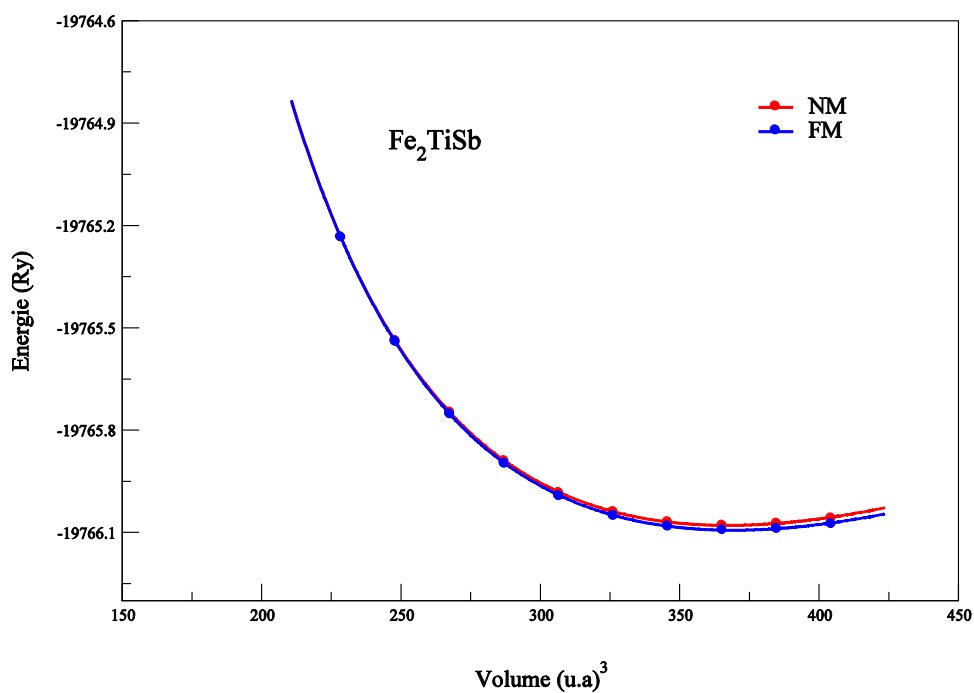


Figure III-3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Fe₂TiSb en utilisant l'approximation GGA.

	a	B	B'	E_{tot}
Fe₂TiAs				
Notre trav.NM	5.789	208.091	4.148	-11321.05772
Notre trav.FM	5.795	213.143	4.012	-11321.07158
Théo [1](FM)	5.78			
Théo [6](FM)	5.74			
Fe₂TiSb				
Notre trav.NM	6.013	215.411	3.651	-19766.07691
Notre trav.FM	6.024	211.619	3.6658	-19766.09094
Théo [1](FM)	6.03			
Théo [6](FM)	6.00			

Tableau III.1: Les paramètres structuraux à l'équilibre des composés Fe₂TiZ (Z=As et Sb) (paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' (GPa)⁻¹) calculés par la GGA comparés avec d'autres calculs théoriques.

Concernant le module de compressibilité, nous avons constaté que la valeur supérieure appartient au composé Fe₂TiAs ceci est reliée directement à la valeur inférieure du paramètre cristallin. Le module de compressibilité est inversement proportionnel au volume de la maille unitaire. Nous avons constaté aussi que ses valeurs pour les deux matériaux sont adjacentes, ce qui indique que le composé Fe₂TiAs est légèrement compressible que Fe₂TiSb.

III-5 Propriétés élastiques

Dans ce travail, nous avons étalé notre étude sur les propriétés élastiques, car la connaissance des constantes élastiques des matériaux a un double intérêt. Elle sert à vérifier la stabilité mécanique, la rigidité, la résistance, la dureté et le comportement à la fragilité ou à la ductilité des matériaux [7]. Elle permet aussi de déduire les propriétés fondamentales des matériaux, par exemple les potentiels inter-atomiques, les spectres de phonons.

Due à la symétrie cubique présentant dans les composés Full-Heusler (de type Cu₂MnAl), les matériaux proposés possèdent trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les constantes élastiques calculées pour les composés étudiés Fe₂TiAs et Fe₂TiSb en utilisant l'approximation GGA sont portées dans le tableau III.2. A notre connaissance aucun travail expérimental, n'a été fait.

Néanmoins, nous avons reporté dans ce tableau les résultats du travail théorique réalisé par S. Sharma et ses collaborateurs [1] pour faire confronter les résultats.

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}
<i>Fe₂TiAs</i>			
Notre travail	219.858	198.479	87.386
Théo [1]	238.2	211.2	120.5
<i>Fe₂TiSb</i>			
Notre travail	218.170	165.632	99.449
Théo [1]	228.3	172.8	75.5

Tableau III-2. Les constantes élastiques calculées (en GPa) des composés Fe₂TiAs et Fe₂TiSb

D'après ce tableau, nous avons remarqué qu'il y a une légère différence entre nos résultats et celles de S. Sharma malgré que les deux calculs sont réalisés avec la même méthode (FP-LAPW). Nous avons interprété ce désaccord du fait que les paramètres pris dans les calculs ne sont pas les mêmes précisément lorsqu'il s'agit du nombre de points spéciaux (NKpts). Nous avons pris une grille de $12 \times 12 \times 12$, tandis que S. Sharma et al [1] ont pris une grille de $30 \times 30 \times 30$ ce qui signifie que le nombre des points spéciaux est différent.

Les constantes élastiques doivent satisfaire aux critères de stabilité mécanique. Pour une structure cubique les conditions de stabilité mécanique sont [8]:

$$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) > 0; \quad C_{44} > 0 \quad (\text{III-3})$$

$$(C_{11} - C_{12}) > 0; \quad C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III-4})$$

Comme il est montré dans le tableau III.2, les constantes élastiques C_{ij} de Fe₂TiAs et Fe₂TiSb vérifient les conditions de stabilité mécanique, démontrant que ces composés sont mécaniquement stables. La valeur C_{11} est supérieure à C_{12} et C_{44} , ce qui indique que les deux composés sont difficiles à compresser le long des axes X.

Nous avons appliqué l'approximation Voigt–Reuss–Hill [9, 10, 11] pour évaluer le module de cisaillement G à partir des constantes élastiques C_{ij} . Pour cela, nous avons pris l'arithmétique moyenne des deux bornes bien connues pour les monocristaux. les modules pour la structure cubique sont définis comme:

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III} - 7)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{III} - 5)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III} - 6)$$

Le module de cisaillement G est donné par:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III} - 8)$$

Nous avons également prédit le module de Young $Y(E)$ et celui de Poisson ν , qui sont liés au module de compressibilité B et le module de cisaillement G par [12]:

$$Y = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III} - 9)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III} - 10)$$

Les résultats des propriétés mécaniques de Fe_2TiAs et Fe_2TiSb sont illustrés dans le tableau III-3. On constate que le module de compressibilité B_H est une valeur de 205.605 pour Fe_2TiAs GPa et une valeur de 183.144 GPa pour Fe_2TiSb , ce qui indique que Fe_2TiAs est moins compressible que Fe_2TiSb .

Composé	B_V	B_R	G_V	G_R	B_H	G_H	E_H	ν
Fe_2TiAs								
Notre travail	205.605	205.605	56.706	22.580	205.605	39.643	111.746	0.409
Théo [1]					221.8	53.3	148.01	0.39
Fe_2TiSb								
Notre travail	183.144	183.144	70.176	47.035	183.144	58.605	158.869	0.355
Théo [1]					191.32	59.1	160.75	0.33

Tableau III-4. Les propriétés mécaniques de Fe_2TiAs et Fe_2TiSb

Les modules de compressibilité calculées à partir des constantes élastiques C_{ij} sont respectivement 205.605 GPa et 183.144 GPa pour Fe₂TiAs et Fe₂TiSb respectivement qui sont très proches aux valeurs calculées à partir de l'équation d'état de Murnaghan (213.143 GPa et 211.619 GPa). La proximité entre les deux résultats estime la précision des calculs élastiques.

Le module de cisaillement G_H de Fe₂TiSb (58.605 GPa) est supérieur à celui de Fe₂TiAs (39.643 GPa), qui provient fondamentalement d'un plus grand C_{44} de Fe₂TiSb. Notre résultat est raisonnable et en bon accord avec ce lui de S. Sharma malgré qu'ils ont obtenu une valeur de C_{44} plus élevée pour le composé Fe₂TiAs. Il est clair que le module d'Young de Fe₂TiSb est nettement plus grand que celui de Fe₂TiAs ce qui signifie qu'il est le plus rigide.

Selon la règle de Pugh [13], les valeurs du rapport B/G sont considérées comme un critère permettant de prévoir la fragilité et la ductilité des matériaux. Lorsque la valeur de (B/G) est inférieures à 1.75, le matériau possède le caractère fragile. Pour la valeur de (B/G) est supérieure à 1.75 ceci prouve le caractère de la ductilité. Dans notre cas, la valeur de B/G est égale à 5.186 et 3.125 pour Fe₂TiAs et Fe₂TiSb respectivement. En se basant sur ces résultats, on peut dire que les valeurs (B/G) pour les deux composés sont supérieures à 1.75 ce qui indique que les deux matériaux sont ductiles. Notre résultat s'accorde parfaitement avec ce lui de S. Sharma et al [1].

Frantsevich [14] a proposé l'utilisation du coefficient de Poisson comme critère pour classer les composés comme suit : les matériaux qui possèdent un $\nu < 0.26$ sont considérés fragiles et les matériaux qui possèdent un $\nu > 0.26$ sont considères ductiles. Comme il est indiqué dans le tableau III-3, les valeurs du coefficient de Poisson pour les composés Fe₂TiAs et Fe₂TiSb sont supérieurs à 0.26, ceci indique que ces composés sont ductiles. Ce résultat s'accorde parfaitement avec la prédiction en utilisant (B/G) .

Le paramètre fondamental étroitement lié au point de fusion et aux chaleurs spécifiques du solide est la température du Debye (θ_D). Une température du Debye

élevée indique un cristal plus rigide et ces cristaux se révèlent avoir des points de fusion élevés et des conductivités thermiques importantes.

la température du Debye est donnée par l'équation suivante [15]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{m} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III} - 11)$$

avec h est la constante de la planche, k est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, n est le nombre d'atomes par molécule, m est la masse molaire, ρ est la densité de la cellule unitaire et v_m est la moyenne vitesse du son. La vitesse moyenne du son est en outre exprimée en termes de vitesses du son de compression (v_l) et de cisaillement (v_t) telles que données par :

$$v_m = \left(\frac{1}{3} \right) \left[\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right]^{-1/3} \quad (\text{III} - 12)$$

avec

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III} - 13)$$

et

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (\text{III} - 14)$$

θ_D étant la température requise pour activer tout le mode phonon d'un cristal, de grandes valeurs θ_D indiquent qu'une énergie élevée est nécessaire pour exciter les phonons dans le cristal et ces matériaux sont très favorables à la production d'énergie thermoélectrique.

Nous avons calculé la température du Debye pour les matériaux étudiés et les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III-4.

Composé	v_t	v_l	v_m	θ_D
Fe ₂ TiAs	2225.63	5682.89	2522.71	326.587
Fe ₂ TiSb	2618.42	5528.76	2946.08	366.897

Tableau III-4. La vitesse du son (en m / s) et la température de Debye (en K) des composés Fe₂TiAs et Fe₂TiSb

Selon les valeurs obtenues, on remarque que le composé Fe₂TiSb a une température de Debye θ_D plus élevée que celle du composé Fe₂TiAs. Ceci signifie que la conductivité thermique est plus importante pour Fe₂TiSb que pour Fe₂TiAs. On constate aussi que le matériau Fe₂TiSb est très favorable à la production d'énergie thermoélectrique que le composé Fe₂TiAs.

III-6 Propriétés électroniques

III-6-1 Structure de bandes

Après la détermination des paramètres structuraux de l'état fondamental, nous avons employé les paramètres optimisés pour effectuer un cycle self consistant suivi d'un calcul de la structure de bandes des deux alliages de Heusler Fe₂TiAs et Fe₂TiSb. Ceci nous a permis de déterminer les bandes d'énergies des matériaux étudiés le long des lignes de hautes symétries dans la première zone de Brillouin. On note que ces deux composés sont ferromagnétiques ce qui résulte que le calcul des structures de bandes doivent être dans deux directions de spin. On calcule les structures de bandes pour les électrons de spin majoritaire (spin-up) et pour les électrons de spin minoritaire (spin-down).

Nous avons calculé la structure de bandes des composés Fe₂TiAs et Fe₂TiSb à l'aide de l'approximation GGA. Les schémas de bandes des deux composés pour les électrons de spin-up et les électrons de spin-down sont représentés sur les figures III-4, III-5, III-6 et III-7.

Le composé Fe₂TiAs

Nous avons remarqué d'après la structure de bandes du composé ferromagnétique Fe₂TiAs pour les électrons de spin majoritaire (spin-up) représentée sur la figure III-4 que deux bandes de conduction traversent le niveau de Fermi (E_F) dans différents points. Nous avons constaté que ce composé est métallique.

La structure de bandes du composé Fe₂TiAs pour les électrons de spin minoritaire (spin-down) est illustrée sur la figure III-5. Nous avons observé clairement que ce composé possède un gap de valeur 0.37 eV dans la direction Γ -X. Ceci indique que le composé Fe₂TiAS est un semi-conducteur avec un gap indirect dans cette orientation de spin.

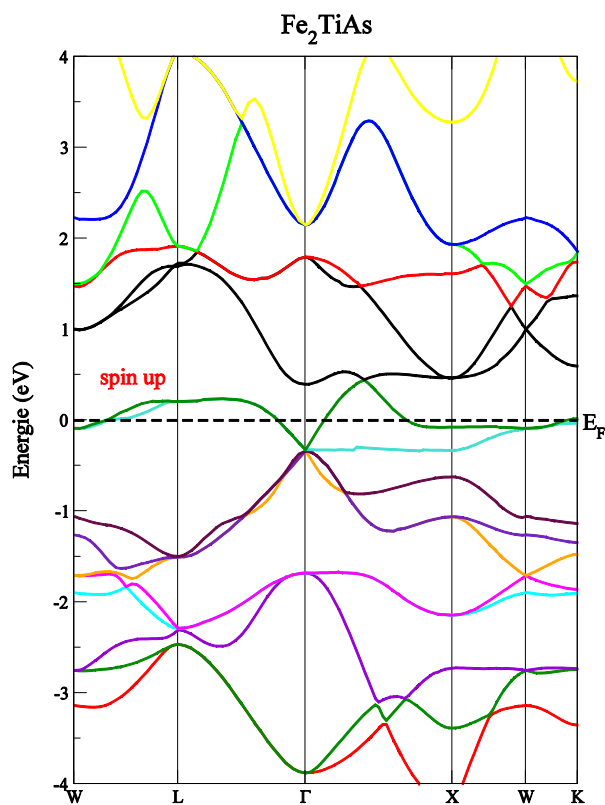


Figure III-4: La structure de bandes des électrons spin-up pour Fe_2TiAs

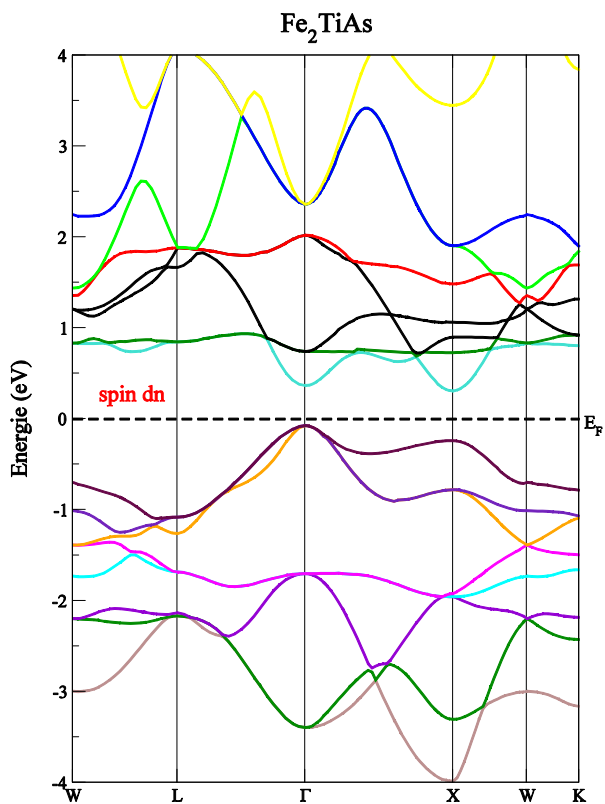


Figure III-5: La structure de bandes des électrons spin-dn pour Fe_2TiAs .

D'après ces deux résultats, nous avons constaté que la nature de la semi-métallicité est appréciable dans ce composé. Notre résultat est en parfait accord avec celui obtenu par Sharma et al. [1]. Ces derniers ont trouvé les mêmes résultats, c'est-à-dire que le composé Fe_2TiAs est métallique pour les électrons de spin majoritaire et pour les électrons de spin minoritaire, le composé est un semi-conducteur avec un gap indirect Γ -X de valeur 0.36 eV.

Le composé Fe_2TiSb

La structure de la bande des électrons de spin majoritaire (spin-up) de Fe_2TiSb est présentée sur la figure III-6. Elle montre également la nature métallique, car il existe deux bandes de conduction qui traversent le niveau de Fermi (E_F). Dans le cas des électrons de spin minoritaire (spin-down), la structure de bandes est illustrée sur la figure III-7.

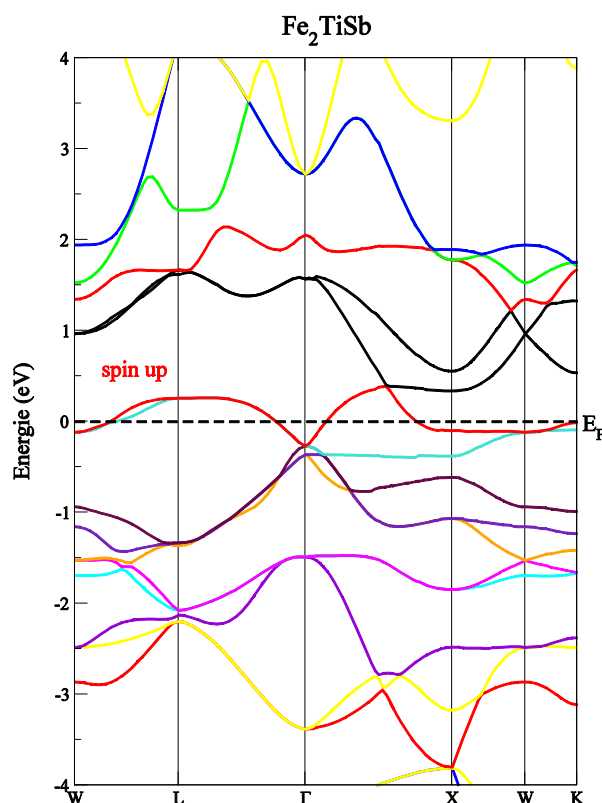


Figure III-6: La structure de bandes des électrons spin-up pour Fe_2TiSb

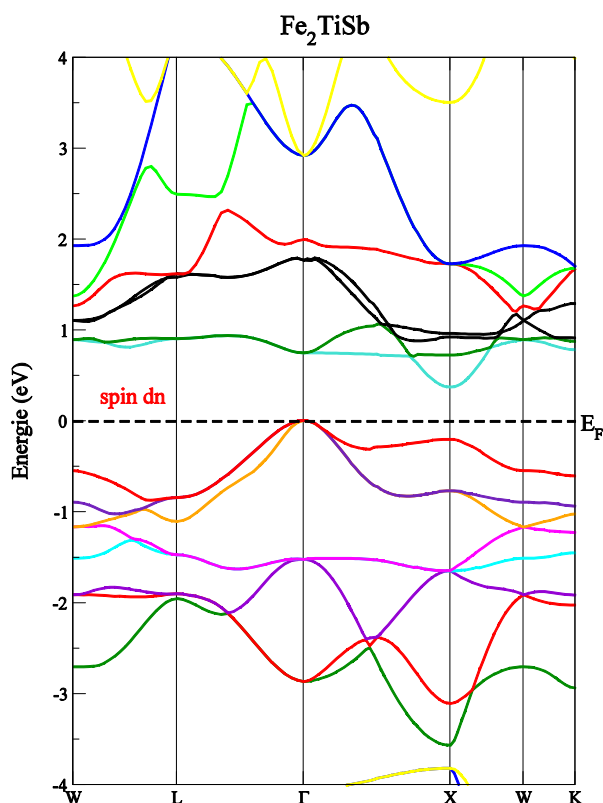


Figure III-7: structure de bandes des électrons spin-dn pour Fe_2TiSb .

Nous avons remarqué que la bande de valence traverse légèrement le niveau de Fermi (E_F). Ainsi, il s'agit d'un composé de nature presque semi-métallique. Notre résultat est en parfait accord avec le travail de Sharma et al [1] et le travail de Naghibolashrafi et al [16]. Cependant, H. Luo et al [6] ont prédit ce système comme un ferrimagnétique semi-métallique avec une polarisation de spin de 100 % en utilisant la méthode du pseudopotentiel. Il convient de noter que pour certains semi-conducteurs, les calculs DFT peuvent ne pas fournir une position fiable du niveau de Fermi (E_F).

III-7 Propriétés magnétiques

Le Tableau III.2 regroupe les résultats obtenus pour le moment magnétique total, le moment magnétique interstitiel et les moments magnétiques de chaque atome qui constitue les composés Fe_2TiZ ($Z = \text{As}$ et Sb) à l'état d'équilibre. En raison de faire une comparaison, nous avons présenté sur le même tableau les valeurs

théoriques pour les composés Fe_2TiZ ($Z = \text{As}$ et Sb) qui sont déjà disponibles dans la littérature.

La relation entre le moment magnétique total M_{Tot} et le nombre d'électrons de valence Z_{Tot} est donnée par la règle de Slater et Pauling [17-18] suivant cette expression $M_{Tot} = Z_{Tot} - 18$ pour les composés demi-Heuslers de formule chimique (XYZ) , où X , Y , et Z sont les trois atomes par unité de formule. Tandis que le moment magnétique des composés full-Heuslers de stoechiométrie X_2YZ est donné par la relation $M_{Tot} = Z_{Tot} - 24$.

$m^{spin} (\mu_B)$	Fe	Ti	Z	M_{Tot}
Fe₂TiAs				
Notre travail	0.64191	-0.16095	-0.00146	0.98932≈1
Théo [1]	0.64	-0.16	-0.001	1
Théo [6]	0.66	-0.38	0.04	1
Fe₂TiSb				
Notre travail	0.68245	-0.18958	-0.00778	0.99865≈1
Théo [1]	0.68	-0.19	-0.01	1
Théo [6]	0.72	-0.46	0.02	1

Tableau III.5: Calcul du moment magnétique total (M_{Tot} en μ_B) et les moments magnétiques atomiques dans les composés Fe_2TiZ ($Z = \text{As}$ et Sb).

Les configurations des électrons de valence pour les éléments de transition sont: Fe ($3d^64s^2$), et Ti ($3d^24s^2$) et pour les atomes Z sont: ($4s^23d^{10}4p^3$) pour As et ($4d^{10}5s^25p^3$) pour Sb. Les composés Fe_2TiZ ($Z = \text{As}$ et Sb) présentent 25 électrons de valence.

D'après le Tableau III.5, on remarque que le moment magnétique total est égal à 1 μ_B pour les composés Fe_2TiZ ($Z = \text{As}$ et Sb), donc le moment magnétique pour ces derniers matériaux est en satisfaction avec la règle de Slater-Pauling pour les structures demi-métalliques ferromagnétiques (HMF) et confirme le caractère demi-métallique. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Sharma [1] et de Luo [6].

Pour les applications de dispositifs, généralement les matériaux se subissent une croissance sous forme de films épitaxiaux ou hétérostructures, la distorsion du réseau à l'interface entre le film et le substrat se produisant fréquemment. Par conséquent, les effets du paramètre de réseau sur les propriétés magnétiques sont

nécessaires. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié la variation du moment magnétique en fonction du paramètre du réseau pour les deux systèmes.

Les figures III-8 et III-9 présentent la variation du moment magnétique en fonction du paramètre du réseau pour les deux composés Fe_2TiAs et Fe_2TiSb , respectivement. Nous avons remarqué que le moment magnétique total garde sa valeur entière fixe de $1\mu_B$ à toutes les valeurs de constante de réseau.

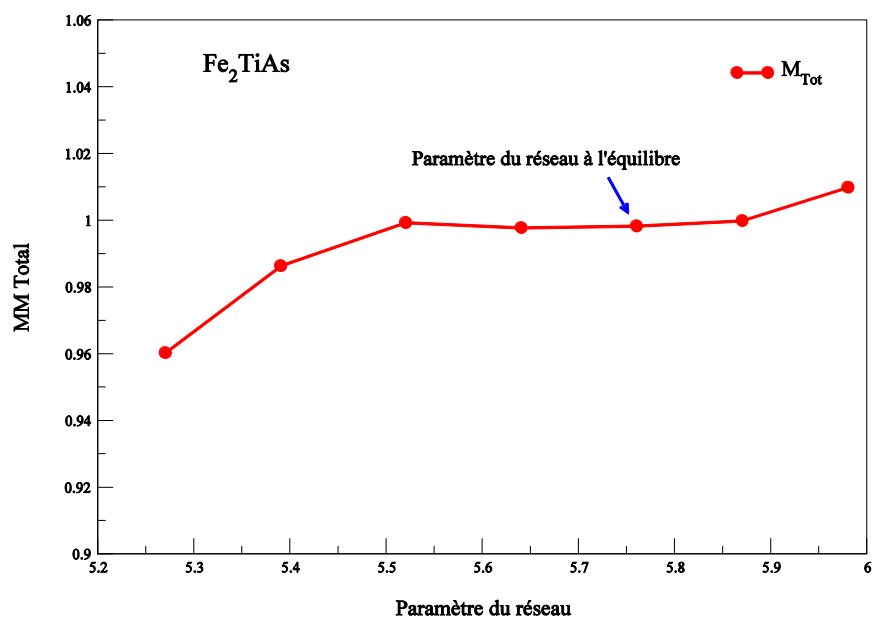


Figure III-8: La variation du moment magnétique total en fonction du paramètre du réseau pour le composé Fe_2TiAs .

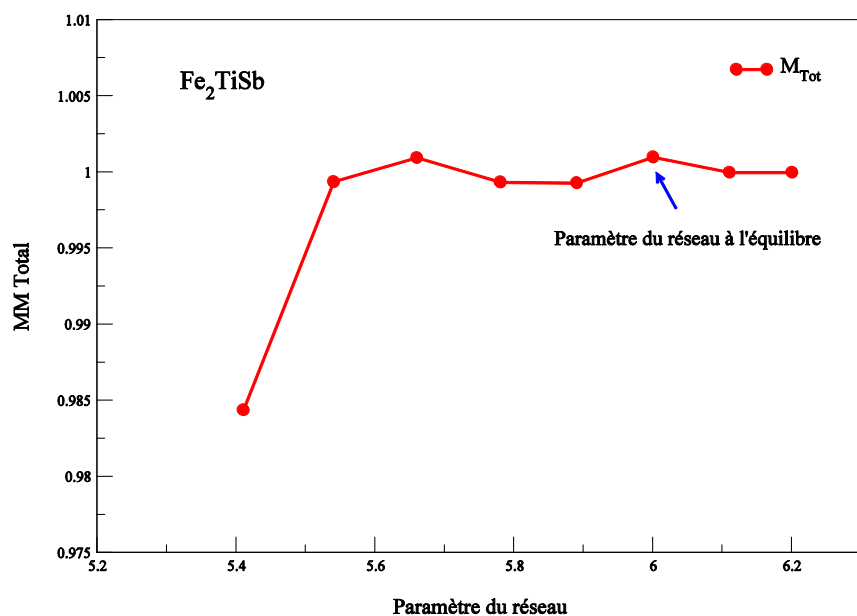


Figure III-9: La variation du moment magnétique total en fonction du paramètre du réseau pour le composé Fe_2TiSb .

Références

- [01] S. Sharma, P. Kumar, *Chin. Jour. Phys* 55,1972 (2017).
- [02] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin.and S.B Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59(1990) 399.
- [03] P. Blaha, K. Schwartz, G.Madesen, Kvasnicka and J. Luits, Wien 2k, Vienna University of Technology, 2000.
- [04] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.* 77, 3865 (1996).
- [05] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944)
- [06] H. Luo, G. Liu, F. Meng, J. Li, E. Liu and G. Wu, *J. Mag. Magn. Mater.* 324, 3295 (2012).
- [07] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 2493–2500.
- [08] F. Mouhat and F.X. Coudert, *Phys. Rev.B* 90 (2014), p. 224104.
- [09] W. Voigt, B.G. Teubner, Leipzig und Berlin, 1928.
- [10] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49–58.
- [11] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* 65 (1952),pp. 349–354.
- [12] D.H. Wu, H.C. Wang, L.T. Wei, R.K. Pan, and B.Y. Tang, *J. Magnes. Alloys* 2 (2014), pp. 165–174.
- [13] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [14] S.A.B. I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, I.N. Frant, *Naukova Dumka*, Kiev, 1983.
- [15] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids.* 24 (1963) 909–917.
- [16] N. Naghibolashrafi, S. Keshavarz, Vinay I. Hegde, A. Gupta, W. H. Butler, J. Romero, K. Munira, P. LeClair, D. Mazumdar, J. Ma, A. W. Ghosh and C. Wolverton, *Phys. Rev. B* 93, 104424 (2016).
- [17] T. Graf, C. Fecher, S. S. P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.* 39, 5 (2011).
- [18] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 174429 (2002).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les alliages d'Heusler sont des composés ternaires aux propriétés électroniques et magnétiques extrêmement variées. En fait, ce type des matériaux est étudié pour un large spectre d'applications, allant de la thermoélectrique au solaire, ils nous intéresseront dans le cadre de cette mémoire du fait de leurs caractéristiques avantageuses pour l'électronique de spin.

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude théorique sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés Full-Heusler Fe_2TiAs et Fe_2TiSb dans la structure stable qui est la structure cubique ordonnée $L2_1$ de type Cu_2MnAl . Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linearisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre en utilisant l'approximation GGA dans la phase non-magnétique et la phase ferromagnétique. Les résultats obtenus pour les deux composés montrent que la phase la plus stable est la phase ferromagnétique. Le paramètre du réseau (a) obtenu s'accorde parfaitement avec ceux déterminés théoriquement.

L'étude des propriétés élastiques a été réalisé en utilisant la GGA. Les constantes élastiques (C_{ij}) des deux composés Fe_2TiAs et Fe_2TiSb obéissent aux critères de stabilité. La valeur C_{11} est supérieure à C_{12} et C_{44} , ce qui indique que les deux composés sont difficiles à compresser le long des axes X.

A l'aide de l'approximation de Voigt–Reuss–Hill, nous avons déterminé les propriétés mécaniques des deux composés à savoir le module de compressible (B), le module cisaillement (G), le module de Young (E) et le coefficient poisson (ν).

Les modules de compressibilité calculées à partir des constantes élastiques C_{ij} sont très proches aux valeurs calculées à partir de l'équation d'état de Murnaghan. Cette similitude entre les deux résultats estime la précision des calculs élastiques.

Selon les valeurs de B/G et de ν , nous avons constaté que les deux composés Fe_2TiAs et Fe_2TiSb sont des matériaux ductiles.

L'étude de la structure de bandes du composé ferromagnétique Fe_2TiAs pour les électrons de spin majoritaire (spin-up) montre que ce composé est métallique. Tandis que la structure de bandes pour les électrons de spin minoritaire (spin-down) indique que ce composé est un semi-conducteur avec un gap indirect Γ -X de valeur 0.37 eV. La nature de la semi-métallicité est appréciable dans ce composé.

La structure de la bande de Fe_2TiSb pour électrons de spin majoritaire (spin-up) montre également la nature métallique. Dans le cas des électrons de spin minoritaire (spin-down), ce composé possède la nature proche de semi-métallique. Notre résultat est en parfait accord avec les travaux disponibles.

Le moment magnétique total est égale à $1\mu_B$ pour les composés Fe_2TiZ ($Z = \text{As}$ et Sb). Ce résultat est en satisfaction avec la règle de Slater-Pauling.

Le moment magnétique total garde relativement sa valeur entière fixe de $1\mu_B$ en faisant sa variation en fonction du paramètre de réseau.