

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ 8 MAI 1945 – GUELMA

FACULTÉ DES MATHÉMATIQUES ET INFORMATIQUES ET SCIENCES DE LA
MATIÈRE

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES
Spécialité : Sciences Physique

Propriétés électroniques, magnétiques et optiques des composés intermétalliques : binaires Ni_3X ($X = Mn, Fe, Al$) et ternaires $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$

Présentée par

M^{elle} Latifa MEZHOUDI

DIRECTEUR DE THÈSE : **Pr. A. MEDDOUR**

Devant le jury :

Présidente :	M^{me}. Sabah CHETTIBI	Professeur	Université de Guelma
Rapporteur :	Mr. Athmane MEDDOUR	Professeur	Université de Guelma
Examineurs :	Mr. Noureddine BENSLIM	Professeur	Université d'Annaba
	Mr. Hakim BAAZIZ	Professeur	Université de M'sila

2017

استخدمنا طريقة SPR-LMTO لدراسة الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية و الضوئية للمركبات الثنائية Ni_3X ($X = Mn, Fe, Al$) و المركبات الثلاثية $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$). في حساباتنا لكثافة الحالات الإلكترونية (DOS) استخدمنا مجال الطاقة من -10 إلى +10 إلكترون فولط. حسبت أطراف الموصلية الضوئية على نطاق الطاقة من 0.083 إلى 5.640 إلكترون فولط. درسنا تأثير العنصر X (Mn, Fe, Al) على الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية و الضوئية للنكل. وناقشنا أيضا تأثير إضافة الألومنيوم (Al) للمركب Ni_3Mn على نفس الخصائص. ثم قمنا بحساب معامل الحرارة النوعية الإلكترونية، γ ، للمركبات المختلفة. القيم التي تم الحصول عليها لـ γ الخاصة بالمركبات الثلاثية أكبر بكثير، مقارنة بتلك الخاصة بالمعادن المكونة لها. تبين الدراسة على سبائك Ni_3X أن Ni_3Al يملك موصلية أفضل بالمقارنة مع تلك الخاصة بالمركبات Ni_3Mn و Ni_3Fe . وجدنا أن Ni_3Mn ، مضاف إليه Al ، يحافظ على الطابع المغناطيسي ويؤدي إلى نقص في العزم المغناطيسية ويحسن، من ناحية أخرى، الموصلية الضوئية. نوعيا، المنحنيات النظرية للموصلية الضوئية تتفق جيدا مع تلك المحصل عليها تجريبيا. قيم العزم المغناطيسية المحسوبة للمركبات المختلفة متفقة جيدا مع القيم النظرية والتجريبية الأخرى.

كلمات مفتاحية: سبائك النيكل – سبائك المركبات – المغناطيسية – الموصلية الضوئية – DFT – SPR-LMTO

Abstract

We have used the SPR-LMTO method to study the electronic, magnetic and optical properties of binary compounds Ni_3X ($X = Mn, Fe, Al$) and those of the ternary compounds $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$). Our calculations of the electronic density of states (DOS) were performed on the energy interval from -10 to +10 eV. Optical conductivity spectra were calculated on the range from 0.083 to 5.640 eV. We have studied the effect of the element X ($X : Mn, Fe, Al$) on the electronic, magnetic and optical properties of the nickel. We have also discussed the effect of doping the intermetallic compound Ni_3Mn by aluminum (Al) on the same properties. Then, we have calculated the coefficient of the electronic specific heat, γ , for the different compounds. The values obtained of γ for the ternary compounds are much larger, compared to those of the constituent metals. The study on Ni_3X alloys shows that Ni_3Al has better conductivity compared with those of Ni_3Mn and Ni_3Fe compounds. We found that Ni_3Mn , doped with Al , maintains the ferromagnetic character, leads to a decrease of the magnetic moments and improves, however, the optical conductivity. Qualitatively, the shape of the theoretical optical conductivity curves coincide well with those obtained experimentally. The magnetic moments values calculated for the different compounds are in good agreement with theoretical and experimental literature.

Keywords : Nickel Alloys – Intermetallic Compounds – Magnetism – Optical Conductivity – DFT – SPR-LMTO.

Résumé

Nous avons utilisé la méthode SPR-LMTO pour étudier les propriétés électroniques, magnétiques et optiques des composés binaires Ni_3X ($X = Mn, Fe, Al$) et celles des composés ternaires $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$). Nos calculs des densités d'états électroniques (DOS) ont été effectués sur l'intervalle d'énergie de -10 à +10 eV. Les spectres de conductivité optique ont été calculés sur l'intervalle allant de 0.083 à 5.640 eV. Nous avons étudié l'effet de l'élément X ($X : Mn, Fe, Al$) sur l'évolution des propriétés électroniques, magnétiques et optiques du Nickel. Nous avons également discuté l'effet du dopage du composé intermétallique Ni_3Mn par l'aluminium (Al) sur les mêmes propriétés. Nous avons, ensuite, calculé le coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ , pour les différents composés. Les valeurs obtenues de γ pour les composés ternaires sont beaucoup plus grandes, comparées à celles des métaux constituants. L'étude faite sur les alliages Ni_3X montre que Ni_3Al a une meilleure conductivité comparée avec celles des composés Ni_3Mn et Ni_3Fe . Nous avons constaté que Ni_3Mn , dopé par Al , maintient le caractère ferromagnétique et conduit à une diminution des moments magnétiques et améliore, en revanche, la conductivité optique. Qualitativement, l'allure des courbes de conductivité optique théorique coïncide bien avec celles obtenues expérimentalement. Les valeurs des moments magnétiques calculées pour les différents composés sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales de la littérature.

Mots clés : Alliages de Nickel – Composés Intermétalliques – Magnétisme – Conductivité Optique – DFT – SPR-LMTO.

DÉDICACES

Je dédie cette réussite spécialement à mes très chers parents qui n'ont épargné aucun effort pour m'aider et pour m'encourager. Mes parents, qui étaient toujours prêts à sacrifier tous chers et précieux pour que je puisse poursuivre mes études. Leurs conseils, leur soutien moral et leurs prières m'ont beaucoup aidé et m'ont toujours poussé à mieux faire. Je les remercie infiniment pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. J'espère que je serai digne de leurs sacrifices et que je serai toujours à la hauteur de leurs espérances.

*À mes chers frères, **Noureddine** et **Hemza**, et à leurs familles.*

*À mes chères sœurs, **Salíha** et **Souhíla**, et à leurs familles.*

*À mes chers neveux **Abdelkarim**, **Abderrahmène**, **Mustapha Elamine** et **Anís**.*

*À mes chères nièces **Loudjaine** et **Roueya**.*

À toute la famille.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique des matériaux (L2PM) de l'université 8 Mai 1945 de Guelma.

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon encadreur **Mr Athmane MEDDOUR**, Professeur à l'université de Guelma, pour la grande patience avec laquelle il a suivi ce travail jusqu'à son achèvement. Je le remercie également pour ses conseils et son aide.*

*Je veux adresser tous mes remerciements à **Mme Sabah CHETTIBI**, Professeur à l'université de Guelma, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*J'exprime également ma gratitude à **Mr Noureddine BENSLIM**, Professeur à l'université d'Annaba, et **Mr Hakim BAAZIZ**, Professeur à l'université de M'sila, qui ont accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.*

*Mes vifs remerciements vont aussi à **mes collègues** ainsi qu'aux **chercheurs** du laboratoire du physique des matériaux.*

*Je tiens à remercier vivement toutes **mes amies**, particulièrement **Ouarda**.*

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Liste des Tableaux

Tableau 1 Valeurs du paramètre de réseau et des rapports des rayons <i>muffin-tin</i> , utilisés dans nos calculs pour la cellule fcc de composés binaires Ni_3X ($X = Mn, Fe, Al$).....	72
Tableau 2 Énergie de Fermi, densité d'états au niveau de Fermi et coefficient de chaleur spécifique électronique dans les composés Ni_3X	82
Tableau 3 Valeurs du moment magnétique orbital, de spin et total dans les composés Ni_3X	83
Tableau 4 Positions des maximums M_1 et M_2 des deux structures de Ni et X, respectivement, dans les composés Ni_3X où ΔM représente l'écart entre les positions des deux structures.....	85
Tableau 5 Paramètres de réseau et rapports des rayons <i>muffin-tin</i> utilisés dans nos calculs pour la supercellule bcc des composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$	89
Tableau 6 Énergie de Fermi, densité d'états au niveau de Fermi, et coefficient de chaleur spécifique électronique dans les composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$	98
Tableau 7 Moments magnétiques orbital, de spin et total dans les composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$	99
Tableau 8 Positions des maximums M_1 et M_2 des deux structures de Ni et Mn, respectivement, dans les composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$. ΔM représente l'écart entre les deux structures.....	103

Liste des Figures

Fig. I-1 a/ Structure $L1_2$, b/ Structure $L1_0$	14
Fig. I-2 a/ Structure DO_3 , b/ Structure $B2$	15
Fig. I-3 Structure DO_{19}	15
Fig. I-4 Type de solutions solides de substitution	19
Fig. I-5 Icosaèdre régulier de Kasper, vu selon un axe de symétrie d'ordre 5	25
Fig. I-6 Magnétisation des alliages $Mn_{1-x}Ni_xAl$ à 10 K et 50 kOe en fonction de x . Les carrés pleins, (Hara et al.) ; cercles ouverts, (Tsuboya and Sugihara)	29
Fig. I-7 Moment magnétique par atome de Mn, p_{Mn} , et moment moyen par atome du métal de transition, p_T pour les alliages $Mn_{1-x}Ni_xAl$ en fonction de x	30
Fig. I-8 Dépendance du champ hyperfin (cercles) et décalage isomère (carrés) sur l'environnement de fer $n(Fe)$. Symboles remplis, spécimen avec $S = 0.68$; symboles ouverts, spécimen avec $S = 0.77$	31
Fig. III-1 Cellule fcc de composé Ni_3X ($X = Mn, Fe, Al$)	70
Fig. III-2 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Ni_3Mn	71
Fig. III-3 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Ni_3Fe	71
Fig. III-4 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Ni_3Al	72
Fig. III-5 Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Ni_3Mn . Le niveau de Fermi est égal à zéro	73

Fig. III-6 Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Ni_3Fe . Le niveau de Fermi est égal à zéro	74
Fig. III-7 Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Ni_3Al . Le niveau de Fermi est égal à zéro	74
Fig. III-8 Densité d'états partielle PDOS de Ni et Mn dans le composé Ni_3Mn . Le niveau de Fermi est égal à zéro	79
Fig. III-9 Densité d'états partielle PDOS de Ni et Fe dans le composé Ni_3Fe . Le niveau de Fermi est égal à zéro	80
Fig. III-10 Densité d'états partielle PDOS de Ni et Al dans le composé Ni_3Al . Le niveau de Fermi est égal à zéro	81
Fig. III-11 Courbes de conductivité optique des composés Ni_3X (X : Mn, Fe, Al)	84
Fig. III-12 Représentation de la supercellule bcc des composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ utilisée dans nos calculs. La superstructure est constituée de huit cellules fcc. Y = Mn si $x = 0$ et Y = Al, si $x = 0.25, 0.50$ et 0.75	89
Fig. III-13 Densités d'états partielles PDOS de Ni et Mn dans le composé binaire Ni_3Mn	91
Fig. III-14 Densités d'états partielles PDOS de Ni, Mn et Al dans le composé ternaire $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$	94
Fig. III-15 Densités d'états partielles PDOS de Ni, Mn et Al dans le composé ternaire $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$	95
Fig. III-16 Densités d'états partielles PDOS de Ni, Mn et Al dans le composé ternaire $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$	96
Fig. III-17 Coefficient de la chaleur spécifique électronique en fonction du pourcentage d'aluminium dans les composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$	98
Fig. III-18 Aimantation totale de spin en fonction du pourcentage d'aluminium pour les composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$	100

Fig. III-19 Conductivité optique des composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ en fonction de l'énergie.....**101**

Table des matières

Les trois résumés (Ar, En, Fr)	i
Dédicaces	ii
Remerciements	iii
Liste des Tableaux	iv
Liste des Figures	v
Table des matières	viii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	01
CHAPITRE I : Les intermétalliques	
1 Généralités sur les métaux de transition	05
1.1 Introduction	05
1.2 Classification des métaux de transition	05
1.2.1 Métaux 3d	05
1.2.2 Métaux 4d	06
1.2.3 Métaux 5d	07
1.3 Propriétés magnétiques des métaux de transition	08
1.3.1 Origine du magnétisme	08
1.3.2 Magnétisme des métaux de transition	09
1.4 Propriétés chimiques des métaux de transition	11
2 Les trois états de structure de la matière	12
2.1 Introduction	12
2.2 Structures ordonnées	12
2.2.1 Structures ordonnées dérivant de la structure cubique à faces centrées.....	13
2.2.2 Structures ordonnées dérivant de la structure cubique centrée	14
2.2.3 Structures ordonnées dérivant de la structure hexagonale compacte	15
2.3 Métaux dans un état d'ordre intermédiaire	16
3 Solutions solides	16
3.1 Solutions solides primaires	17
3.2 Solutions solides d'insertion	18
3.3 Solutions solides de substitution	18
3.4 Solutions solides intermédiaires	19

3.4.1	Solutions ordonnées et désordonnées	19
3.4.2	Composés intermétalliques ordonnés (Composés définis)	21
4	Généralités sur les composés intermétalliques	21
4.1	Introduction	21
4.2	Alliages à base de composés intermétalliques	22
4.3	Différentes phases de composés intermétalliques	23
4.3.1	Phases de Hume-Rothery	24
4.3.2	Composés topologiquement compacts	24
4.4	Propriétés et applications des intermétalliques	25
4.4.1	Progrès des études sur les composés intermétalliques	25
4.4.2	Applications optique des intermétalliques	26
4.4.2.1	Introduction	26
4.4.2.2	Applications basé principalement sur les propriétés optiques	27
4.4.3	Magnétisme dans les composés intermétalliques à base de métaux de trans. ...	28
a.	Groupe de manganèse	29
b.	Groupe de nickel	30
	Bibliographie	34

CHAPITRE II : Formalisme théorique et méthodes de calcul

Introduction	37
1^{ère} PARTIE : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	38
1.1 Approximations fondamentales	38
1.1.1 Approximation de Born Oppenheimer	39
1.1.2 Approximation à un électron	39
1.1.3 Approximation de Hartree	40
1.1.4 Approximation de Hartree-Fock	41
1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	43
1.3 Equations de Kohn-Sham	44
1.4 Approximation de la densité locale (LDA)	45
1.5 Approximation de la densité locale des spins (LSDA)	46
2^{ème} PARTIE : Méthodes de calcul	47
2.1 Introduction	47
2.2 Méthode cellulaire	48
2.3 Méthode LMTO	49

2.3.1	Approximation <i>muffin-tin</i>	49
2.3.2	Approximation de la sphère atomique (ASA)	50
2.3.3	Orbital <i>muffin-tin</i> non relativiste	51
2.3.4	Orbitale <i>muffin-tin</i> relativiste	53
2.4	Méthode LMTO-ASA	57
2.4.1	Fonctions de base	57
2.5	Méthode SPR-LMTO-ASA	59
2.5.1	Equation de Dirac pour un potentiel dépendant du spin	59
2.5.2	Méthode LMTO relativiste (RLMTO)	61
2.5.3	Méthode SPR-LMTO	64
2.6	Calcul de la structure de bandes	66
2.7	Convergence et stabilité	67
	Bibliographie	68
CHAPITRE III : Résultats et discussions		
1^{ère} PARTIE : Étude des composés intermétalliques binaires Ni₃X		69
1.1	Introduction	69
1.2	Détails de calcul	69
1.3	Propriétés structurales	70
1.4	Propriétés électroniques	73
1.5	Propriétés thermique	82
1.6	Propriétés magnétiques	83
1.7	Propriétés optiques	83
1.8	Conclusion	85
2^{ème} PARTIE : Étude des composés intermétalliques Ni₃Mn_{1-x}Al_x		87
2.1	Introduction	87
2.2	Détails de calcul	87
2.3	Propriétés électroniques	90
2.4	Propriétés thermique	97
2.5	Propriétés magnétiques	99
2.6	Propriétés optiques	100
2.7	Conclusion	104
	Bibliographie	105
CONCLUSION GÉNÉRALE		107

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, les matériaux occupent une place très importante dans la vie de tout le monde à cause de leurs diverses applications. Ils sont largement utilisés dans beaucoup de domaines tels que le transport, la communication, la médecine, l'aéronautique, le stockage magnétique et bien d'autres applications que nous rencontrons et que nous utilisons dans notre quotidien sans s'en apercevoir parfois. En effet, le développement de la technologie et le progrès, qu'ont connus les sociétés, ont été étroitement associés à l'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des nouveaux matériaux avec une compréhension et une maîtrise de plus en plus fines de leurs propriétés [1]. Nous citons à titre d'exemple les matériaux intelligents [2] ou les matériaux à mémoires de formes dont les applications ont apporté beaucoup de solutions à des problèmes très complexes surtout en médecine telle que la chirurgie cardiovasculaire, la chirurgie dentaire et la chirurgie orthopédique où, en effet, beaucoup de matériaux ont été utilisés (prothèses) pour remplacer des parties du corps humain.

Le développement de nouveaux matériaux passe par la connaissance de leurs diverses propriétés structurales, thermodynamiques, électroniques, mécaniques, optiques, magnétiques et autres [1]. Ainsi, les méthodes d'élaboration et de caractérisation des matériaux se sont multipliées dans le but de développer des matériaux à propriétés préformantes. À côté de l'expérience les travaux de simulation trouvent leur place dans les études faites sur les matériaux où, en effet, la simulation permet de prédire les propriétés des matériaux et permet d'orienter les recherches expérimentales sans trop gaspiller le temps et les moyens. Dans certains cas, des prédictions de nouveaux matériaux ont été faites et plus tard, elles ont été confirmées par des mesures expérimentales.

Au cours de ces dernières années, les méthodes de calcul des propriétés des matériaux à l'état solide mises au point se sont multipliées ; entre autres, les méthodes *ab initio* qui sont devenues un outil indispensable et incontournable pour prédire et déterminer les différentes propriétés des matériaux.

Ainsi, le développement des méthodes de simulation et l'amélioration de la puissance de calcul des ordinateurs ont permis l'étude d'une grande gamme de matériaux, parmi lesquels les composés intermétalliques [3-5] qui occupent actuellement une position privilégiée dans le domaine des sciences des matériaux à cause de leurs applications multiples. Par la diversité de

Introduction Générale

combinaisons des éléments métalliques, les composés intermétalliques présentent des possibilités très variées en tant que matériaux structuraux alternatifs aux matériaux métalliques actuellement disponibles [1].

Les composés intermétalliques de type $L1_2$ à base de métaux de transition présentent un intérêt scientifique et technologique considérables ; ils ont fait l'objet de nombreuses recherches au cours des dernières décennies et continuent à intéresser les chercheurs en raison de leurs excellentes propriétés ; entre autres, on cite la bonne résistance mécanique à haute température, la bonne ductilité à la température ambiante, la bonne résistance à la corrosion et la stabilité chimique. Les recherches effectuées sur ces composés sont de natures expérimentales et théoriques.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'étudier une série de matériaux cristallisant dans la structure $L1_2$; ces composés sont à base de métaux de transition et sont considérés comme des candidats potentiels pour diverses applications, notamment en mécanique pour les raisons suscitées.

Notre objectif est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et optiques de ces composés. Pour cela, nous avons employé une méthode de simulation quantique de premier principe (ab initio). Il s'agit de la méthode LMTO, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet de donner des résultats précis concernant les propriétés des solides. Son intérêt réside dans le fait qu'elle réduit le système multi corps à un système à un corps subissant un champ moyen créé par les autres particules et de rendre donc facile la résolution de l'équation de Schrödinger..

Le manuscrit de cette thèse est structuré en trois chapitres comme suit :

Dans le premier chapitre est présenté un bref rappel sur les composés intermétalliques et sur leurs propriétés ; les composés qui ont fait objet de cette thèse sont aussi présentés.

Le deuxième chapitre passe en revue les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité ; on trouve également dans ce chapitre les principes généraux de la méthode LMTO implantée dans le code PY-LMTO [6] permettant de déterminer les propriétés fondamentales des matériaux considérés.

Introduction Générale

Le détail des calculs ainsi que les résultats obtenus et leurs interprétations sont donnés dans le chapitre III.

Enfin, une conclusion générale est donnée avec des perspectives.

Bibliographie

- [1] Sekkal, A., Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques a base de terre rare, Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, (2014)
- [2] Meddad, M., Cherif, A. , Eddiai, A.: Matériaux intelligents et leurs applications: Types Electro-Active pour la récupération d'énergie dans les Systèmes Autonomes. PAF (2016)
- [3] Westbrook, J. H., Fleischer, R. L.: Intermetallic Compounds, John Wiley & Sons, Vol. 3: Progress. Chichester (2002)
- [4] Westbrook, J. H., Fleischer, R. L.: Intermetallic Compounds — Principles and Practice, John Wiley & Sons, Vol.2. Chichester (1995)
- [5] Sauthoff , G.: Intermetallics, Wiley-VCH, Weinheim (1995)
- [6] Perlov, A., Yaresko, A., Antonov, V. : PY-LMTO, a Spin-polarized Relativistic Linear Muffin-tin Orbitals Package for Electronic Structure Calculations. Unpublished

CHAPITRE I :
Les intermétalliques

1 Généralités sur les métaux de transition

1.1 Introduction

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques remarquables. Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines). Le fer est, parmi eux, le plus abondant et le plus utilisé.

Le bloc d est situé entre les groupes 2 et 13 de la classification périodique et comporte trois lignes de 10 éléments (éléments 3d, 4d, 5d) dont la première se situe à la quatrième ligne de la classification.

Les métaux de transition sont des éléments du bloc d, qui remplissent progressivement une sous-couche électronique d en dessous d'une sous-couche s saturée, conformément à la règle de Klechkowski [1]. Leurs configurations électroniques sont le plus souvent $3d^n4s^2$, $4d^n5s^2$ et $5d^n6s^2$, ce qui les regroupe en trois catégories.

1.2 Classification des métaux de transition

Les métaux de transition peuvent être classés comme suit :

1.2.1 Métaux 3d

Élément	Symbole/ Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre/ ppm)
Scandium	Sc 21	[Ar] $3d^14s^2$	+3	25, 31 ^{ème}

Chapitre I : Les intermétalliques

Titane	Ti 22	[Ar] 3d ² 4s ²	+2 +3, +4	6320, 9 ^{ème}
Vanadium	V 23	[Ar] 3d ³ 4s ²	De +2 à +5	136, 19 ^{ème}
Chrome	Cr 24	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	De +2 à +6	122, 21 ^{ème}
Manganèse	Mn 25	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	De +2 à +7	900, 12 ^{ème}
Fer	Fe 26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	De +2 à +6	50000, 4 ^{ème}
Cobalt	Co 27	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	De +2 à +5	29, 30 ^{ème}
Nickel	Ni 28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	De +2 à +4	99, 22 ^{ème}
Cuivre	Cu 29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	De +1 à +3	68, 25 ^{ème}
Zinc	Zn 30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	+2	76, 24 ^{ème}

1.2.2 Métaux 4d

Élément	Symbole/ Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croue terrestre/ ppm)
Yttrium	Y 39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	+3	31, 29 ^{ème}
Zirconium	Zr 40	[Kr] 4d ² 5s ²	+2 +3, +4	162, 18 ^{ème}

Chapitre I : Les intermétalliques

Niobium	Nb 41	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	De +2 à +5	20, 32 ^{ème}
Molybdène	Mo 42	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	De +2 à +6	1.2, 55 ^{ème}
Technétium	Tc 43	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	De +2 à +7	-
Ruthénium	Ru 44	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	De +2 à +8	10 ⁻⁴
Rhodium	Rh 45	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	De +2 à +6	10 ⁻⁴
Palladium	Pd 46	[Kr] 4d ¹⁰	0, +2, +4	1.5. 10 ⁻²
Argent	Ag 47	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	De +1 à +3	8. 10 ⁻²
Cadmium	Cd 48	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	+2	16. 10 ⁻²

1.2.3 Métaux 5d

Élément	Symbole/ Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croue terrestre/ ppm)
Lanthane	La 57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	+3	35, 28 ^{ème}
Hafnium	Hf 72	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	+2 +3, +4	2.8, 44 ^{ème}
Tantale	Ta 73	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	De +2 à +5	1.7, 52 ^{ème}

Chapitre I : Les intermétalliques

Tungstène	W 74	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	De +2 à +6	1.2, 55 ^{ème}
Rhénium	Re 75	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	De +2 à +7	10 ⁻³
Osmium	Os 76	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	De +2 à +8	5. 10 ⁻³
Iridium	Ir 77	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	De +2 à +6	10 ⁻³
Platine	Pt 78	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	0, +2, de +4 à +6	10 ⁻²
Or	Au 79	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	+1, +3, +5	4. 10 ⁻³
Mercure	Hg 80	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	+1, +2	8. 10 ⁻²

1.3 Propriétés magnétiques des métaux de transition

1.3.1 Origine du magnétisme

Dans l'atome isolé qui possède une sous-couche électronique incomplète (la sous-couche 3d des métaux de transition et la sous-couche 4f des métaux de terres rares), le moment magnétique atomique provient de la contribution orbitale du moment magnétique $\vec{\mu}_L$ et de la contribution du spin de moment magnétique $\vec{\mu}_S$.

Dans la matière condensée, le magnétisme résulte de l'alignement parallèle des moments de spin couplés par l'interaction d'échange qui est d'origine électrostatique et de très courte portée. Lorsque l'énergie d'échange E_{ex} est supérieure à l'activation thermique, et selon son signe, on observe les ordres magnétiques suivants :

- Un ordre ferromagnétique pour $E_{ex} > 0$ (les moments $\vec{\mu}_S$ sont parallèles entre eux).
- Un ordre antiferromagnétique pour $E_{ex} < 0$ (les moments $\vec{\mu}_S$ sont antiparallèles et se compensent exactement).

- Un ordre ferrimagnétique pour $E_{\text{ex}} < 0$ (existence de deux types de moments différents couplés antiparallèlement et appartenant à deux sous-réseaux distincts ; il subsiste un moment magnétique résultant).

1.3.2 Magnétisme des métaux de transition

Les ions des éléments de transition possèdent des propriétés magnétiques tout à fait remarquables qui tiennent à leur structure électronique. L'état fondamental de l'ion libre peut être trouvé grâce aux trois règles de Hund. L'état fondamental est ^{2S+1}L (plus grand S et plus grand L des états possibles, règles de Hund N°1 et 2) [2]. En introduisant le couplage spin-orbite, l'état $^{2S+1}L_J$ le plus stable est celui de J minimum pour une couche d^n avec $n \leq 5$ et celui de J maximum pour une couche d^n avec $n > 5$ (règle de Hund N°3). On peut décrire les propriétés magnétiques par le moment magnétique $m_e = g [J (J+1)]^{1/2}$ (exprimé en magnéton de Bohr) avec :

$$g = 1 + [J (J+1) + S (S+1) - L (L+1)] / [2J (J+1)] \quad (\text{I-1})$$

Cependant, pour de nombreux éléments, le moment orbital L est bloqué. Le moment magnétique s'exprime alors en fonction du seul spin S, $m_e = g [S (S+1)]^{1/2}$ et le couplage spin-orbite augmente avec Z.

Parmi les métaux de transition 3d, le fer, le cobalt et le nickel présentent la propriété remarquable de posséder une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique en dessous de la température de Curie T_C ; ils sont ferromagnétiques. Cette aimantation spontanée augmente lorsque la température décroît et devient maximale à 0 K. La susceptibilité magnétique χ , définie par l'équation $\chi = M(H)/H$ où $M(H)$ est l'aimantation induite par le champ magnétique H, dépend fortement de la température. Elle obéit à la loi de Curie $\chi = C/(T-T_C)$, où C est la constante de Curie du matériau considéré.

Pour des températures T supérieures à T_C , l'agitation thermique tend à désorienter les moments magnétiques et le matériau perd son aimantation. Une aimantation spontanée ne peut exister que si les moments magnétiques portés par les atomes se mettent collectivement en ordre. Afin d'expliquer cet ordre, Weiss a émis en 1907 l'hypothèse de l'existence d'une interaction favorisant l'alignement des moments magnétiques des différents atomes, à laquelle il a donné le nom de champ moléculaire [3].

Chapitre I : Les intermétalliques

Le concept de champ moléculaire, qui nécessite de décrire le matériau comme une assemblée de dipôles magnétiques en interaction, a permis à Weiss d'expliquer l'ensemble des caractéristiques essentielles des matériaux ferromagnétiques, qu'il s'agisse de leur aimantation spontanée, ou de leur transition de phase vers un état paramagnétique à haute température ; les valeurs de la température critique déduites de la théorie du champ moléculaire de Weiss sont toutefois plus faibles que les valeurs mesurées expérimentalement.

La véritable origine physique de la mise en ordre des moments magnétiques, qui s'alignent parallèlement entre eux lorsque le matériau présente une aimantation spontanée, n'a en fait pu être fournie que grâce à l'apport de la mécanique quantique.

En 1928, Heisenberg a montré que l'interaction responsable de cet alignement est d'origine purement quantique ; cette interaction est due au principe d'exclusion de Pauli et à la répulsion coulombienne entre électrons [4]. L'intensité de cette interaction est bien supérieure à celle couplant des dipôles magnétiques.

Pour les métaux de transition, le moment magnétique des atomes provient essentiellement du spin, le moment magnétique orbital étant bloqué. Heisenberg a proposé de modéliser les interactions d'échange entre les spins de deux atomes voisins (repérés par les indices i et j) par une énergie d'échange E_{ij} proportionnelle au produit scalaire des spins S_i et S_j portés par ces atomes :

$$E_{ij} = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j \quad (\text{I-2})$$

Où J_{ij} est l'intégrale d'échange qui peut prendre une valeur positive (les moments magnétiques tendent dans ce cas à s'orienter parallèlement entre eux, conduisant à un ordre ferromagnétique) ou une valeur négative (qui favorise une orientation antiparallèle des moments magnétiques et un ordre antiferromagnétique ou ferrimagnétique).

Dans le modèle de Heisenberg, l'intégrale d'échange J_{ij} est isotrope et l'énergie d'échange dépend de l'angle entre les spins S_i et S_j , mais pas de l'orientation de S_i par rapport aux axes cristallographiques. Cette interaction est à courte portée et J_{ij} devient très faible pour des atomes séparés par une distance $|\vec{r}_{ij}|$ supérieure à deux fois la distance interatomique. En d'autres termes, les couplages sont négligeables au-delà des seconds voisins.

Dans le cas des métaux de transition de la première série (Fe, Co, Ni), le moment magnétique est essentiellement dû à la différence entre le nombre d'électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire qui peuplent les bandes 3d. Ces bandes relativement étroites et partiellement occupées décrivent des états électroniques de Bloch caractérisés par une hybridation entre les orbitales atomiques de symétrie s, p et surtout d.

Le modèle de Heisenberg est incompatible avec la notion d'état électronique de Bloch délocalisé sur l'ensemble du cristal : le modèle de Heisenberg considère au contraire que chaque électron est localisé sur un site atomique unique. Il s'applique donc mal aux métaux de transition.

Une approche phénoménologique du ferromagnétisme montre que la condition d'apparition du ferromagnétisme est définie par la compétition entre : le gain d'énergie d'interaction associée au déséquilibre entre les populations des deux types de spins qui occupent les bandes 3d (Principe de Pauli [5]) ; l'accroissement d'énergie cinétique lié au transfert d'électrons depuis les bandes 3d ↓ vers les bandes 3d ↑. Le critère d'apparition du ferromagnétisme qui découle de cette compétition est le critère de Stoner, qui stipule qu'un gaz d'électrons est ferromagnétique si :

$$\lambda \cdot N(E_F) > 1 \quad (\text{I-3})$$

Où λ est un coefficient qui décrit le couplage d'échange répulsif entre les électrons des bandes de spins opposés et $N(E_F) = N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi E_F .

1.4 Propriétés chimiques des métaux de transition

Tous les éléments de transition sont des métaux. Ils sont presque tous durs, à haute température de fusion et d'ébullition. Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Certains sont des aimants (fer, cobalt, nickel). Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides. La plupart sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux « nobles » non attaqués (Cu, Ag, Au). Leur chimie est déterminée par la sous-couche d.

Les énergies d'ionisation sont relativement faibles et donc les degrés d'oxydation sont nombreux. Ils peuvent monter jusqu'à 8 dans la deuxième et la troisième ligne (Ru, Os).

Chapitre I : Les intermétalliques

Les électrons d sont très sensibles à l'environnement chimique. Les niveaux d'énergie, dégénérés dans l'ion libre, vont être séparés dans un environnement cristallin ou moléculaire (complexes). L'environnement des voisins est appelé sphère de coordination.

La levée de dégénérescence est déterminée par la symétrie du site (octaédrique, tétraédrique, ...). Son importance augmente de la première ligne à la troisième. De nombreuses géométries sont possibles car la sphère de coordination est souvent très plastique. La description de ces phénomènes peut se faire de manière purement ionique (modèle du champ cristallin) ou moléculaire (théorie du champ des ligands).

La sous-couche d incomplète et les règles de Hund (l'état le plus stable est celui de plus haute multiplicité de spin) permet l'existence de composés magnétiques extrêmement divers, avec un spin maximum $S = 5/2$ pour le manganèse (II) ou le fer (III).

2 Les trois états de structure de la matière

2.1 Introduction

L'observation des matériaux nous conduit à distinguer trois états fondamentaux de la matière : gazeux, liquide et solide. L'atome est l'élément constitutif de la matière. Etablir un modèle de structure de la matière, c'est décrire l'arrangement des atomes en donnant leurs positions et la répartition des différentes espèces. D'un point de vue structural, on est amené à classer les matériaux en trois catégories correspondantes aux états, désordonnées, ordonnées et intermédiaires [6].

2.2 Les structures ordonnées

Une structure est ordonnée si autour de chaque atome, les proches voisins sont disposés suivant un arrangement bien défini, et qui se répète rigoureusement à l'identique dans tout le cristal ; cet ordre à grande distance est caractéristique de l'état ordonné.

A une température donnée, chaque atome de l'édifice cristallin vibre autour de sa position d'équilibre : ces positions restent parfaitement ordonnées même à grande distance.

Les amplitudes des vibrations atomiques augmentent avec la température : elles deviennent tellement importantes, que les forces de liaisons entre atomes sont brisées ; l'ordre cristallin

est alors détruit : c'est la fusion. Pour tout solide, il existe donc une température de fusion. Elle se produit sans retard lorsque la température croît. Par contre, le phénomène inverse qui est la solidification, se produit en général avec un certain retard lorsque la température décroît [6].

On se limite aux structures ordonnées décrivant des structures principales des métaux purs, c'est-à-dire des structures cubiques à faces centrées, cubiques centrées et hexagonales compactes ; les structures désordonnées ne seront pas évoquées dans ce contexte malgré leur importance car le travail dans le cadre de cette thèse est limité aux structures ordonnées.

2.2.1 Structures ordonnées dérivant de la structure cubique à faces centrées

a. Structure $L1_2$ cubique simple (Fig. I-1-a).

Les composés : $AuCu_3$, Ni_3Al , Ni_3Fe , Ni_3Mn cristallisent dans la structure $L1_2$

Coordonnées des sous- réseaux :

- α (0 0 0)
- β $\begin{cases} (1/2 & 1/2 & 0) \\ (1/2 & 0 & 1/2) \\ (0 & 1/2 & 1/2) \end{cases}$

b. Structure $L1_0$ quadratique simple (Fig. I-1-b).

Les composés : $AuCu$, AlT , $NiPt$, $FePd$ cristallisent dans la structure $L1_0$

Coordonnées des sous réseaux :

- α $\begin{cases} (0 & 0 & 0) \\ (1/2 & 1/2 & 1/2) \end{cases}$
- β $\begin{cases} (1/2 & 0 & 1/2) \\ (1/2 & 1/2 & 0) \end{cases}$

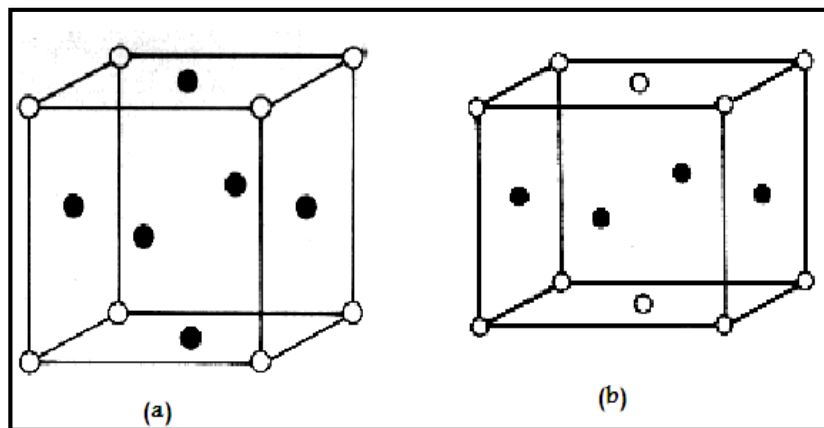


Fig. I-1 a/ Structure L1₂, b/ Structure L1₀ [7]

2.2.2 Structures ordonnées dérivant de la structure cubique centrée

a. Structure DO₃ cubique à faces centrées (Fig.I-2-a).

Les composés : Fe₃Al, Fe₃Si, Au₃Al cristallisent dans la structure DO₃

Coordonnées des sous réseaux :

- $\alpha \begin{cases} (1/2 & 1/2 & 0) & (0 & 1/2 & 1/2) & (1/2 & 0 & 1/2) & (1/2 & 1/2 & 0) \\ (1/2 & 1/2 & 1/2) & (0 & 1/2 & 0) & (0 & 0 & 1/2) & (1/2 & 1/2 & 1/2) \\ (1/4 & 1/4 & 1/4) & (1/4 & 3/4 & 3/4) & (3/4 & 1/4 & 3/4) & (3/4 & 3/4 & 1/4) \end{cases}$
- $\beta (1/4 \quad 1/4 \quad 3/4) (1/4 \quad 3/4 \quad 1/4) (3/4 \quad 1/4 \quad 1/4) (3/4 \quad 3/4 \quad 3/4)$

b. Structure B2 cubique simple (Fig. I-2-b).

Les composés : CuZn, FeAl, NiAl, CuBe, CuPd, AgMg cristallisent dans la structure

B2

- $\alpha (0 \quad 0 \quad 0)$
- $\beta (1/2 \quad 0 \quad 1/2)$

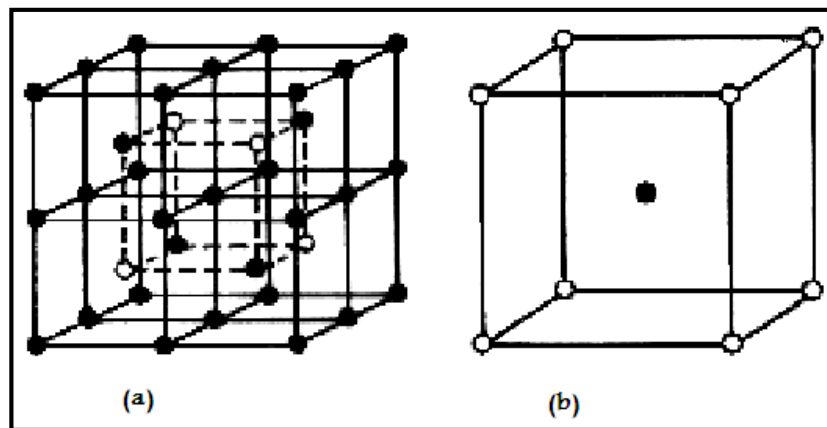


Fig. I-2 a/ Structure DO₃, b/ Structure B2 [7]

2.2.3 Structures ordonnées dérivant de la structure hexagonale compacte

Structure DO₁₉ hexagonal (Fig. I-3).

Les structures: Mg₃Cd, Ni₃Sn, Co₃V, Ti₃Sn cristallisent dans la structure DO₁₉

Coordonnées des sous- réseaux :

- α (0 0 0) (1/2 2/3 1/2)
- β $\left\{ \begin{array}{l} (1/2 0 0) (0 1/2 0) (1/2 1/2 0) \\ (5/6 2/3 1/2) (5/6 2/3 1/2) (5/6 1/6 1/2) \end{array} \right.$

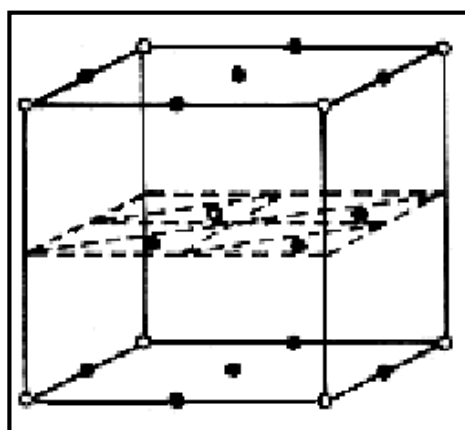


Fig. I-3 Structure DO₁₉ [7]

2.3 Métaux dans un état d'ordre intermédiaire

Dans la matière condensée désordonnée, il n'y a pas d'ordre à grande distance mais peut exister, un ordre à courte distance, entre proches voisins. D'un autre côté, les défauts cristallins introduisent un certain désordre dans un solide cristallisé. Malgré ces écarts, la distinction entre les deux états ordonné et désordonné est nette.

Il existe d'autres matériaux très usuels comme les matières plastiques, les textiles, les caoutchoucs que l'on peut considérer dans un état d'ordre intermédiaire entre l'ordre parfait du cristal et le désordre du liquide. De point de vue structural, on peut les classer en deux catégories :

- Ils sont cristallisés (ordonnés) mais les écarts à l'ordre sont très importants et ils concernent un grand nombre d'atomes.
- Ils sont non cristallins (désordonnés), mais il existe un ordre à moyenne distance.

L'élément de base est une très grosse molécule (une macromolécule), qui est formée par la répartition en ligne d'un groupe d'atome (le monomère). Cette chaîne polymérique peut compter jusqu'à 10.000 monomères orientés les uns par rapport aux autres quasiment au hasard, et prenons donc un nombre de configuration quasi infinie. Dans ce type de matériaux, on distingue deux familles selon l'ordre ou le désordre domine [6].

3 Solutions solides

Les solutions solides sont des agrégats, chimiquement homogènes, résultant de l'addition d'un ou de plusieurs éléments étrangers (éléments d'alliage) dans un métal pur lorsque ce dernier est présent en faible teneur dans un alliage. Il s'agit de mélanges intimes à l'échelle atomique dont les atomes du métalloïde ou du métal B peuvent entrer en solution dans le métal A (souvent appelé matrice) [8].

Dans certains cas, les métaux en présence sont miscibles en toute proportion. C'est le cas par exemple de l'or (Au) et de l'argent (Ag) qui forment une solution solide continue.

La plupart du temps, il existe une concentration limitée (limite de solubilité) en atomes de soluté au-delà de laquelle la structure cristalline est modifiée. Dans l'intervalle de concentration borné par cette concentration limite, la solution solide est dite primaire ou

terminale (exemple le laiton α_1). Au-delà de cette concentration, les deux constituants peuvent former une solution solide ayant une structure cristalline différente de celle du métal de base : il s'agit d'une solution solide intermédiaire (exemple le laiton β_1).

On observe également des solutions dont l'existence n'est possible que dans un domaine de concentration limité : on dit alors que les constituants forment un composé défini.

Les atomes étrangers peuvent entrer en solution avec le métal de base soit en se substituant à ses atomes, on parle alors de solution solide de substitution ; soit en se plaçant aux interstices de son réseau, on parle alors de solution solide d'insertion. On peut distinguer ces deux types de solutions solides par des mesures combinées de densité et de paramètre cristallin (par diffraction de rayons X) [9].

3.1 Solutions solides primaires

C'est des solutions solides formées à partir du solvant pur ou du soluté pur. Elles ont évidemment la structure cristallographique du métal pur dont elles dérivent. Si les deux métaux purs ont la même structure cristallographique, la solution peut être continue.

Les solutions solides primaires sont définies par la limite de solubilité du ou des éléments d'alliages (B) dans le métal de base (A). Des règles empiriques, appelées règles de Hume-Rothery, permettent d'évaluer qualitativement cette grandeur [9] :

- Effet de taille : Cet effet est relié à la variation d'énergie élastique due à la mise en solution. Si les diamètres atomiques des éléments (A) et (B) diffèrent de plus de 15%, la solubilité de (B) dans (A) sera très limitée (quelques % atomiques seulement).
- Effet de l'électronégativité (polarisation) : Si les éléments (A) et (B) ont des électronégativités très différentes, ils ont tendance à former des liaisons à caractère non métallique (ionique ou covalente), ce qui diminue considérablement la solubilité primaire.
- Effet de valence : La solubilité d'un élément de valence élevée est plus forte dans un solvant de valence faible que dans le cas inverse.

- Effet de concentration électronique : La solubilité limite est gouvernée par la concentration électronique (nombre d'électrons de valence par atome).

3.2 Solutions solides d'insertion

Lorsque le rayon atomique de l'élément B est suffisamment faible, cet élément peut occuper les sites interstitiels de la structure A. Seuls les atomes de faible diamètre pourront conduire à des solutions solides de ce type, par exemple C, N, O, H, B [10]. Il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59% de celui de la matrice A.

Les solutions solides interstitielles sont surtout rencontrées dans les métaux de transition (ou de terres rares, ou d'actinides). Cela est sans doute dû à la facilité de créer une liaison covalente forte entre les orbitales de valence d d'un métal de transition et les orbitales s et p des atomes légers précités. Dans les métaux alcalins, beaucoup plus électropositifs, il y a tout de suite tendance à former un composé ionique tel que $\text{Li}^+ \text{H}^-$. Les solutions solides interstitielles ont toujours un caractère métallique marqué.

Les solutions solides interstitielles peuvent présenter des phénomènes d'ordre : par exemple, le carbone dissous dans le tantale peut s'ordonner pour donner une phase Ta_{64}C [9].

3.3 Solutions solides de substitution

La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution : les atomes étrangers occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de base.

La structure cristalline est en général inchangée mais le paramètre de maille varie avec la concentration en atomes étrangers. Les atomes de base et de l'élément d'alliage peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau et la solution est dite désordonnée, c'est le cas quand les deux éléments constituants sont parfaitement équivalents (même structure cristalline et dimensions atomiques voisines).

Dans d'autres cas, il y a une tendance plus ou moins marquée à l'acquisition d'un ordre (solution ordonnée) ou à un rassemblement d'atomes du même type comme cela est indiqué sur la Fig. I-4.

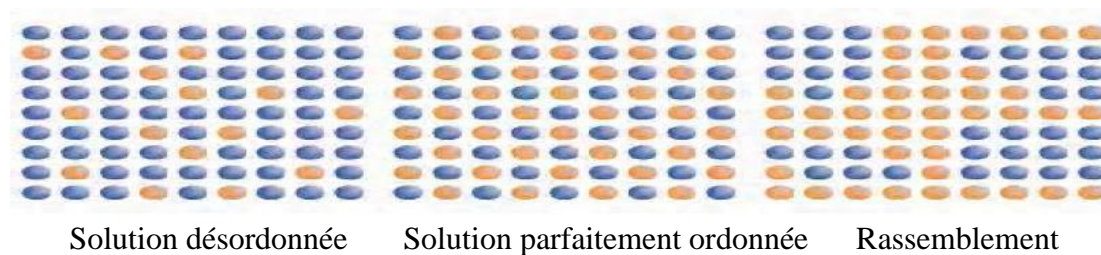


Fig. I-4 Type de solutions solides de substitution

3.4 Solutions solides intermédiaires

Quand les deux types d'atomes métalliques A et B sont de tailles très différentes, ils ont tendance à former des composés ordonnés dont le domaine de composition est souvent très étroit.

Le domaine d'existence de ces phases intermédiaires évoquées précédemment est compris entre deux valeurs limites de la concentration en élément d'addition. Lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné, on parle de composé intermétallique ou composé défini. Ces composés ne sont généralement stables que sur des domaines de concentration beaucoup plus étroits que les solutions solides intermédiaires désordonnées.

Aussi, peut-on les qualifier de composés stœchiométriques bien que l'écart à la stœchiométrie soit parfois très important. Suivant les cas, ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Ce caractère décroît quand on passe des solutions solides intermédiaires aux composés intermétalliques à caractère plus ou moins covalent (ou ionique).

Approximativement, on peut classer les phases intermédiaires en plusieurs ensembles : solutions solides ordonnées, désordonnées (ou à faible énergie de mise en ordre), composés intermétalliques ordonnés.

3.4.1 Solutions solides ordonnées et désordonnées

Les phases intermédiaires peuvent être désordonnées ou ordonnées suivant qu'un site du réseau cristallin est occupé indifféremment par un type A ou B, ou au contraire préférentiellement par un atome de ces atomes [10].

Une solution solide est désordonnée si la probabilité de trouver un atome A en un site donné ne dépend pas de la nature des atomes occupant les sites voisins. Dans ce cas, les deux

éléments en présence doivent être équivalents. Les solutions sont rarement idéalement désordonnées.

Une solution solide est complètement ordonnée si à chaque type d'atome correspond un type de site donné. Dans ce cas, les liaisons entre les atomes des deux éléments sont énergétiquement favorisées par rapport aux liaisons entre atomes de même type.

À haute température, l'ordre sera détruit par l'agitation thermique qui provoque un brassage permanent des atomes sur les divers sites. La structure ordonnée disparaît à partir d'une température critique T_c (température de transformation ordre-désordre). Les phénomènes d'ordre se rencontrent aussi bien dans les solutions de substitution que d'insertion [9].

- **Structure $L1_0$ (type AuCu)**

C'est une structure c.f.c formée par l'alternance de plans (001) d'atomes de (Cu) et de plans (001) d'atomes de (Au). Le cube perd ainsi certains de ses éléments de symétrie. La structure ordonnée devient quadratique avec $c/a = 0.93$ correspondant à un effet stérique de tassement de la structure.

- **Structure $L1_2$ (type AuCu₃)**

C'est également une structure c.f.c dans laquelle les atomes d'une espèce se trouvent aux sommets du cube et les atomes de l'autre espèce se trouvent aux centres des faces du cube, ce qui correspond dans le cas de Au et Cu à la composition stœchiométrique AuCu₃. La symétrie de la maille n'est pas cubique à faces centrées mais cubique simple.

- **Structure L2 (type CsCl ou laiton beta)**

Le laiton β a une structure cc. Pour la composition équiatomique, la structure ordonnée présente une alternance de plans de Cu et de Zn du type (001) ; une espèce d'atomes occupe le centre du cube et l'autre les sommets du cube. La symétrie cubique centrée est perdue, elle devient cubique simple.

3.4.2 Composés intermétalliques ordonnés (Composés définis)

On distingue généralement pour les composés intermétalliques :

- Les composés électroniques (phases de Hume-Rothery) tels que : $\text{CuZn}\beta$, Cu_3Al ou Cu_5Sn .
- Les phases de Laves : du type AB_2 ordonné où le rapport des rayons atomiques r_A / r_B est souvent voisin de 1.2 et qui peuvent se présenter sous trois formes : MgZn_2 (hexagonal), MgCu_2 (cubique), CuAl_2 ou MgNi_2 (hexagonal) [9].
- Les phases σ qui apparaissent dans de nombreux alliages de métaux de transition par exemple autour de la composition équiatomique dans le diagramme (Fe-Cr) sont souvent considérées comme appartenant à cette catégorie. Elles ont pourtant un domaine d'existence assez étendu. Leurs structures sont complexes [10].

4 Généralités sur les composés intermétalliques

4.1 Introduction

Les composés intermétalliques binaires constituent une nouvelle classe de matériaux. Ils sont composés de deux ou plusieurs éléments métalliques de type métal-métal ou métal-semi métal dont les structures cristallines sont différentes de celles des métaux constitutifs. Ainsi, ces éléments sont répartis dans des proportions bien précises formant une solution solide ordonnée continue pour un ordre atomique à longue distance pour certains domaines de concentration.

Les composés AB , A_3B , AB_3 sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phase intermédiaire est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. De façon très restrictive, on parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné.

D'ailleurs, cet état ordonné peut se maintenir ou non jusqu'à la température de fusion du composé. Ils sont formés lorsque la force de liaison entre les atomes différents (par exemple A-B) est plus grande que celle entre des atomes tels que (A-A, B-B). Ces matériaux possèdent des structures cristallines ordonnées. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de

valence (ou concentration électronique), facteur de taille des atomes, facteurs électrochimiques (différence d'électronégativité).

Dans les composés intermétalliques à la différence des métaux ordinaires la nature non directionnelle de la liaison métallique est partiellement perdue, et les liaisons prennent un caractère mixte, devenant partiellement métallique, partiellement covalente, et partiellement ionique, cela peut modifier profondément le caractère de la nouvelle phase en termes de structure cristalline, chimique, mécanique et électrique, et en raison de leurs liaisons mixtes ils occupent une position intermédiaire entre les métaux et les céramiques [11]. Il est noté que ces matériaux sont supposés aussi pour combler les lacunes existantes entre les structures des céramiques et les alliages métalliques.

Le désordre dans ces composés est souvent substitutionnel et spécialement les matériaux intermétalliques binaires qui présentent, comme les composés ioniques, des environnements d'un atome d'une espèce par des atomes de l'autre espèce. Cette situation est perdue dans tout le domaine de température pour des éléments de caractéristiques atomiques différentes. Pour des éléments proches, il y a un phénomène de désordre qui apparaît à haute température [12].

En comparaison avec les matériaux métalliques, les composés intermétalliques présentent des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes, une résistance mécanique élevée à haute température, une faible densité, température de point de fusion élevée, une bonne résistance à la corrosion et une stabilité thermique [13-15] qui sont souvent supérieurs aux métaux ordinaires.

4.2 Alliages à base de composés intermétalliques

Un effort important est actuellement consacré à l'amélioration de différentes propriétés par la diversité de combinaisons des éléments métalliques ou non métalliques avec des composés intermétalliques en vue d'élargir la gamme d'utilisation de ces matériaux en fonction des grandeurs physiques (la pression et la température).

Plusieurs études théoriques et expérimentales ont montré que les propriétés mécaniques peuvent être améliorées par l'addition d'un troisième élément tel que le carbone, le bore, et les éléments de métaux de transition (3d-4d) [16, 17]. Par exemple, l'addition des éléments tels que Nb, Cu, Ta, Zr, B et C ont été envisagées pour le renforcement de précipitation, tandis

que Cr, Ti, Mn, Si, Mo, V et Ni sont ajoutés dans l'alliage FeAl pour le renforcement de solution solide [15].

En général, l'adjonction d'éléments de renforcement, soit une précipitation ou une solution solide de renforcement est utilisée pour améliorer les propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction élevée et la résistance au fluage.

Les travaux de recherche sur les composés FeAl [18] et NiAl [19] ont mis en évidence l'effet bénéfique du dopage en bore sur le comportement à la rupture à température ambiante : une fragilité intrinsèque intergranulaire du mode de rupture après le dopage en bore devient intragranulaire par clivage avec un gain effectif d'allongement à la rupture.

La présence de carbone (C) dans ces alliages peut améliorer la ductilité en fournissant des interfaces matrice en carbure qui agissent comme des pièges à l'hydrogène, ce qui réduit la sensibilité de l'alliage à la fragilisation par l'hydrogène [20, 21].

En outre, Dans les alliages TiAl de type B2, l'addition de vanadium (V), de manganèse (Mn), de tantale (Ta) et de niobium (Nb) améliorent également la ductilité sans effet notable sur la limite élastique. L'addition d'éléments comme le chrome (Cr) et le hafnium (Hf) semble augmenter la limite élastique. La tenue à l'oxydation est plutôt améliorée par Ta, Nb et Cr, tandis que V et Mn ont tendance à l'abaisser [22].

4.3 Différentes phases de composés intermétalliques

Les composés intermétalliques peuvent être classés en deux grandes catégories selon la stabilité du composé qui dépend généralement de sa structure électronique (ses liaisons chimiques, la coordinence, l'ordre), sa composition chimique et son domaine de stabilité en fonction de la température et de la pression et sa structure cristallographique. Parmi les plus importants, citons [23] :

Composés intermétalliques formés entre deux métaux : phases de Hume-Rothery et les composés topologiquement compacts.

4.3.1 Phases de Hume-Rothery

Les phases de Hume-Rothery dépendent essentiellement du nombre (concentration) des électrons par atomes, à partir desquelles un changement de structure entraîne une modification d'énergie du solide. Les structures de ces composés sont déterminées par la concentration électronique des électrons de valence autour des nombres caractéristiques suivants :

- ✓ $7/4$ pour une structure Hexagonale compacte (Phase ϵ). Comme la structure CuZn_3
- ✓ $3/2$ pour une structure cubique centrée (Phase β) : CuZn
- ✓ $21/13$ pour une structure cubique avec une maille géante (Phase γ). Celle de la structure Cu_5Zn_8 contient 52 atomes avec un groupe d'espace $I\bar{4}3m$ (cI52) ; cette structure peut être observée par une super cellule de $3 \times 3 \times 3$ d'une maille cubique centrée (bcc) [24].

Ces rapports désignent le nombre des électrons de valence par rapport aux nombres d'atomes métalliques.

4.3.2 Composés topologiquement compacts

Les composés topologiquement compacts sont basés sur l'empilement des sphères atomiques. Au lieu de considérer la compacité au sens géométrique qui correspond à la compacité maximale des sphères atomiques de même taille. Cette notion est introduite par J. S Kasper et F. C Frank en deux temps 1958-1959 [23] ; elle considère aussi que l'interaction entre les proches voisins peut être décrite par des figures géométriques. Dans ce cas, l'espace géométrique est rempli avec des polyèdres convexes irréguliers : les polyèdres de Kasper. Ceux-ci, au nombre 4 n'ont que des faces triangulaires (20, 24, 26, 28) avec des sommets où convergent 5 ou 6 arêtes.

Parmi ces quatre polyèdres, nous citons l'icosaèdre régulier de Kasper avec ses 20 faces triangulaires équilatérales égales et ses 12 sommets marquant des axes d'ordre 5 (Fig. I-5). La symétrie icosaédrique se retrouve dans d'autres polyèdres comme le dodécaèdre, formé de douze faces pentagonales identiques, ou le triacontaèdre, formé de trente faces égales en forme de losange.

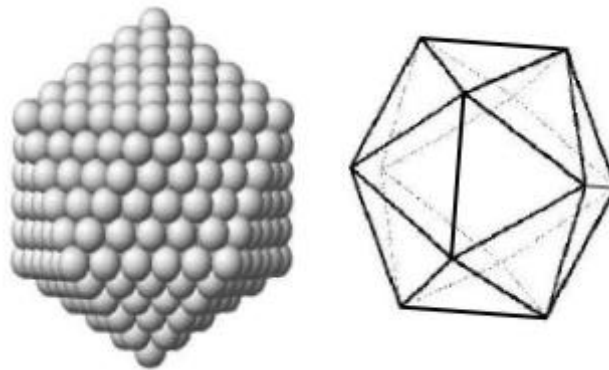


Fig. I-5 Icosaèdre régulier de Kasper, vu selon un axe de symétrie d'ordre 5

Ces polyèdres s'interpénètrent de façon que chaque atome situé en un sommet d'un polyèdre se trouve au centre d'un autre polyèdre. La structure peut être décrite par un empilement de tétraèdre plus ou moins distordu.

Pour préciser les termes, nous parlons de composé intermétallique quand la composition stœchiométrique est atteinte, et de phase ou alliage intermétallique s'il agit d'une solution solide sur la base du composé. Il existe donc une diversité colossale de composés intermétalliques tant par leur nombre que par leur variété (type de phases, cristallographie...) et leur champ d'application et par conséquent très vaste.

4.4 Propriétés et applications des intermétalliques

4.4.1 Progrès des études sur les composés intermétalliques

Avant les années 70, très peu de progrès ont été faits en matière d'études et de développements sur les composés intermétalliques en raison de leur fragilité intrinsèque à la température ambiante, cela limitait leurs utilisations industrielles. À la fin des années 70, quelques progrès remarquables sur les études de certains composés intermétalliques ont déclenché à nouveau l'intérêt du monde entier pour les alliages intermétalliques [25].

En 1976, des chercheurs américains ont trouvé que, par addition d'élément et par la technique de métallurgie des poudres, la ductilité et la résistance d'alliage à base de TiAl et de Ti₃Al pouvaient être améliorées [26]. Ensuite, ils ont trouvé qu'à la température ambiante, après avoir substitué partiellement au Co du Ni ou du Fe, le composé Co₃Al pouvait être

transformé d'une structure hexagonale à une structure $L1_2$, ce qui présente une certaine ductilité [27].

En 1979, des chercheurs américains et japonais ont indiqué presque en même temps que, par l'addition de l'élément bore, la ductilité du composé Ni_3Al pouvait être significativement améliorée [28].

Depuis ces 20 dernières années, les composés intermétalliques sont largement étudiés, les plus grands progrès concernent les composés intermétalliques de types A_3B et AB dans les trois systèmes tels que $Ni-Al$, $Fe-Al$, et $Ti-Al$. Les composés intermétalliques tels que Ni_3Al , $NiAl$, $TiAl$, et Ti_3Al présentent de bonne tenue en température, ils pourraient donc être utilisés comme matériaux de structure mécanique à haute température.

Actuellement, certains éléments de turboréacteurs fabriqués en alliages de Ni_3Al , de $TiAl$ et de Ti_3Al sont en train d'être testés en dimensions réelles. En particulier, les composants en alliages de Ti_3Al sont déjà utilisés en pratique. Les composés de $Fe-Al$ sont également prometteurs dans le domaine industriel grâce à leurs bas coûts d'accès, à leurs ressources mondiales et à leurs hautes résistances à l'oxydation. Ils attirent donc beaucoup de chercheurs dans le monde entier [29].

Ces dernières années, de nouveaux systèmes de composés intermétalliques ayant des structures beaucoup plus complexes et des points de fusion beaucoup plus élevée tels que $Nb-Al$, $Be-Nb$, $Mo-Si$ deviennent une nouvelle orientation d'étude et une nouvelle tendance de développement comme de nouveaux systèmes de matériaux de structure en température [30].

4.4.2 Applications optiques des intermétalliques

4.4.2.1 Introduction

Du fait de leurs propriétés électroniques, les applications optiques des composés intermétalliques (IMCs) constituent un très grand volet. La plupart des processus de base étant utilisés aujourd'hui comme un objet de recherche. La principale amélioration est dans l'incroyable degré de sophistication atteint dans certaines applications.

L'utilisation des IMCs en 1967 était principalement composée de semi-conducteurs, métal-métal ou métal- métalloïde choisis pour les valeurs de leurs gaps d'énergies et mobilités de

porteurs. Les modifications de leurs caractéristiques optiques et électriques ont été obtenues par dopage d'échantillons avec les distributions spécifiées d'impuretés comme pour les photo-détecteurs, et les cellules photovoltaïques, en utilisant des sources de photons électroluminescents, et la découverte récente des lasers d'injection GaAs (décrits par Roberts (1967)) [31]. Ainsi GaAs était déjà reconnu comme un IMC important pour des applications optiques. Il reste extrêmement important, de jouer un rôle essentiel dans nombreux produits d'aujourd'hui qui dépendent, ou impliquent, les propriétés optiques d'un IMC.

Récemment, dans le but d'améliorer les performances de ces types d'appareils, les caractéristiques souhaitées des matériaux pour des applications spécifiques ont souvent été obtenues en choisissant des rapports appropriés de composants dans le ternaire, le quaternaire ou dans les matériaux multi-composants. Sauf dans des cas particuliers, ces matériaux intermétalliques ne sont pas des composés simples binaires ou ternaires mais alliages d'IMCs.

Les composés intermétalliques $R_xT_yX_z$ associant un élément semi-métallique X à deux métaux R et T de tailles et d'électronégativités nettement différentes (R = Sc, Y, lanthanide, U ; T = métal de transition ou alcalino-terreux) sont pour la plupart des composés atypiques dont le comportement à peu près métallique cache des interactions localisées, de type covalent, entre métaux et élément X semi-métallique.

L'étude de leurs propriétés structurales et magnétiques présente un intérêt fondamental pour la compréhension de nombreux phénomènes physiques (magnétisme, supraconductivité, fermions lourds, valences intermédiaires, ...) mais également appliqué (aimants permanents, matériaux magnéto-réfrigérants, ...).

L'étude des structures cristallines et électroniques, responsables des propriétés physiques et chimiques, permet de mieux comprendre la cristallographie de ces matériaux comme les liaisons responsables de leur stabilité, d'analyser les différents couplages responsables des propriétés magnétiques et d'établir un lien entre les propriétés structurales et magnétiques de ces composés [32].

4.4.2.2 Applications basées principalement sur les propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être utilisées de plusieurs façons. Les IMCs ont individuellement des propriétés optiques qui leur font des choix appropriés pour

l'utilisation dans des régions spécifiques de longueur d'onde optique. Lorsque les caractéristiques optiques acceptables sont combinées avec d'autres propriétés, tels que la faible densité et / ou la résistance aux dégâts d'irradiation, les IMCs apparaissent comme très important dans la société hautement technologique d'aujourd'hui.

Ces systèmes dépendent des propriétés interdépendantes telles que réflexion, transmission, absorption et / ou de l'indice de réfraction. Les changements dans l'une de ces propriétés sont provoqués par des changements de température ou des changements de composition au moyen de dopage sélectif [33].

4.4.3 Magnétisme dans les composés intermétalliques à base de métaux de transition

Le magnétisme des métaux de transition et leurs alliages et composés intermétalliques ont fait objet de beaucoup d'investigations depuis les années 1930. Dans certains cas, il est apparu que les propriétés ont été mieux décrites en termes d'un moment magnétique bien localisé sur des atomes individuels interagissant avec d'autres moments à travers un champ moyen.

Les modèles théoriques basés sur cette prémisse ont pu expliquer la variation en température de l'aimantation observée (mais pas son ampleur) et le comportement de Curie-Weiss de la susceptibilité magnétique au-dessus du point de Curie.

Cependant, il a été reconnu que la plupart des alliages et des composés intermétalliques ne sont pas isolants et que, dans de nombreux, les électrons magnétiques participent également à la surface de Fermi. En particulier, les propriétés des matériaux ferromagnétiques faibles comme $ZrZn_2$ ne sont pas explicables en termes d'un modèle local [34].

Une discussion en termes de modèle de bande semblait donc plus appropriée, avec les interactions d'échange entre les états de Bloch donnant lieu à un déséquilibre dans la distribution de spin. Bien qu'un modèle de Stoner-Edwards-Wohlfarth (SEW) [35] était capable d'expliquer les propriétés de l'état fondamental d'aimants adéquatement métalliques (en particulier, les moments de saturation non-intégrales) cela n'a pas été le cas à des températures finies et, en outre, il était prévu que le matériau devienne un paramagnétique de Pauli lorsque magnétiquement il est désordonné.

En conséquence, pendant de nombreuses années les expérimentateurs ont eu tendance à discuter de leurs résultats en termes de celui des deux modèles qui semblaient plus pratiques.

Récemment, des tentatives ont été faites pour combler l'écart par l'inclusion de la corrélation électronique dans les théories de fluctuation de densité de spin. Comme Moriya [36] a souligné, à un extrême les fluctuations de spin se comportent comme un ensemble de moments localisés dans l'espace réel. L'autre extrême est la limite ferromagnétique faible où les fluctuations de spin ont une faible amplitude et un caractère local dans l'espace réciproque. Moriya et Takahashi [37] ont produit une théorie intégrale fonctionnelle qui interpole entre ces deux extrêmes [38].

a. Groupe de manganèse

- (MnNi) Al

Une solution solide complète des composés paramagnétiques MnAl et NiAl peut être obtenue par trempe à partir des températures élevées. La structure ordonnée B2 CsCl est maintenue tout au long [39]. La figure I-6 montre l'aimantation à 10 K et 50 kOe pour la série $Mn_{1-x}Ni_xAl$ en fonction de x , et la figure I-7 montre le moment par atome de Mn en supposant que le moment du nickel est égal à zéro, ainsi que le moment moyen par atome du métal de transition. Des modèles environnementaux ne donnent pas une bonne explication à ces résultats. Des données de diffraction neutronique de spin polarisé peuvent jeter un peu de lumière sur la structure magnétique [38].

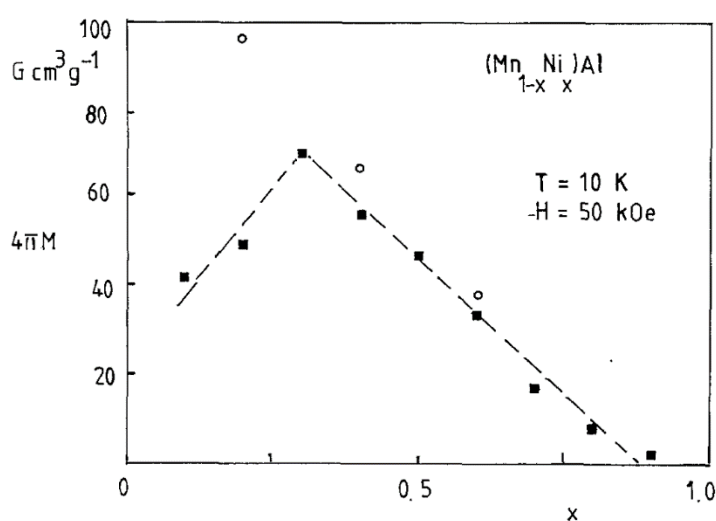


Fig. I-6 Magnétisation des alliages $Mn_{1-x}Ni_xAl$ à 10 K et 50 kOe en fonction de x . Les carrés pleins, (Hara et al) [39] ; cercles ouverts, (Tsuboya and Sugihara) [40]

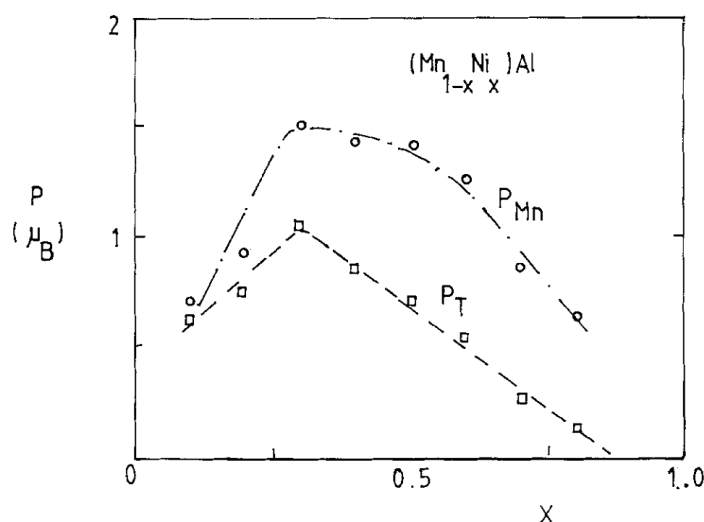


Fig. I-7 Moment magnétique par atome de Mn, p_{Mn} , et moment moyen par atome du métal de transition, p_T pour les alliages $Mn_{1-x}Ni_xAl$ en fonction de x [39]

b. Groupe de nickel

- **Ni₃Al**

Ni₃Al a la structure L1₂ et une température de Curie de l'ordre de 41 K. Ses propriétés magnétiques ont été d'intérêt puisque le composé a été signalé comme un ferromagnétique faible-itinérant à la fin des années 1960 [41]. Mais, des travaux ultérieurs ont révélé plusieurs caractéristiques incompatibles avec cette interprétation.

Les effets Magneto volume montrent les contributions magnétiques au-dessus de T_C qui ne sont pas conformes avec la théorie de Stoner [42] et le comportement magnétique est également sensible au travail à froid [43].

La plupart des propriétés peuvent être interprétées en termes de fluctuations de spin qui ont un certain caractère local [44-45]. La concentration critique pour l'apparition du ferromagnétisme est autour de 74.5% at. Ni [46].

Une large gamme de propriétés a été discutée en termes de ferromagnétisme faible-itinérant. Ceux-ci comprennent la résistivité et magnétorésistance [46], anisotropie magnétocristalline [47], magnétostriction [42] et mesures de chaleur spécifique électronique [48]. Des études de diffusion inélastique des neutrons [49] montrent des excitations bien définies en dessous de 33 K avec $D \sim 90 \text{ meV } \text{Å}^2$ à 0 K.

Les excitations collectives existent seulement au transfert d'énergie faible dans une très petite plage de vecteur d'onde à proximité du centre de la zone de Brillouin. Les calculs effectués par Cooke et *al* [50] indiquent que cela est dû au fait que le système est un cas limite de la prédiction de la théorie des électrons itinérants des ondes de spin qui disparaissent dans le continuum de Stoner [38].

L'influence de la substitution de soluté pour Al a été étudiée également. La plupart des solutés dépriment T_C mais Mn provoque une forte augmentation [51-52]. Takahashi et Ikeda [53] ont discuté de l'influence de la déformation plastique sur l'aimantation [38].

- Ni_3Fe

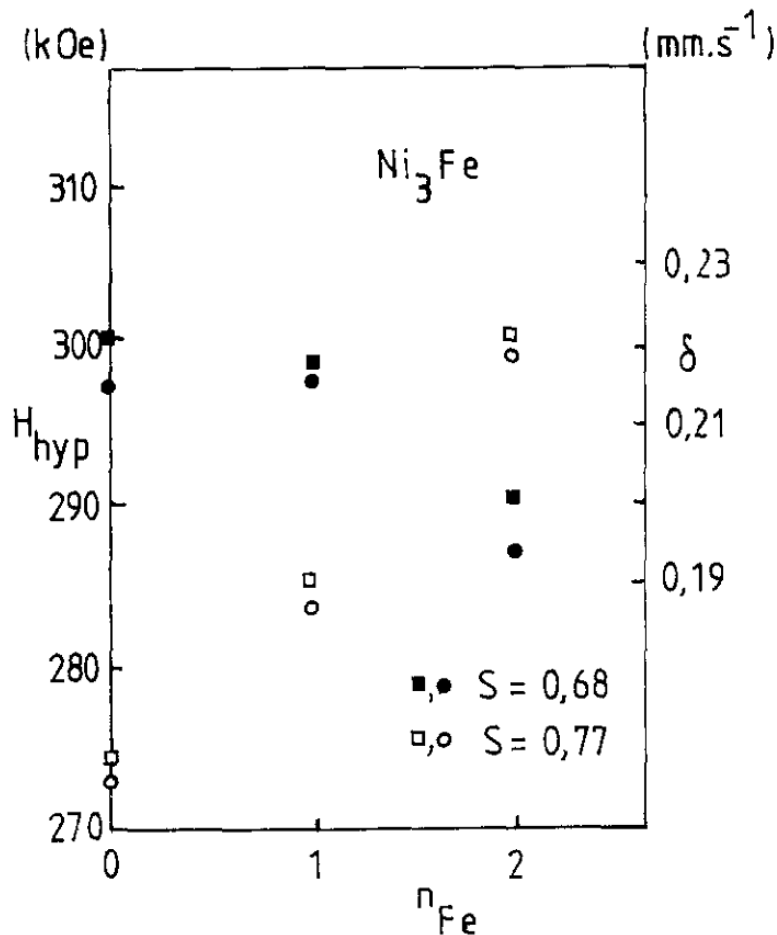


Fig. I-8 Dépendance du champ hyperfin (cercles) et décalage isomère (carrés) sur l'environnement de fer $n(Fe)$. Symboles remplis, spécimen avec $S = 0.68$; symboles ouverts, spécimen avec $S = 0.77$ [54]

Ni_3Fe a la structure cubique Cu_3Au ($L1_2$). Les mesures récentes de la résistivité indiquent que la phase désordonnée présente à une température de Curie avoisinant 860 K, légèrement supérieure à la température de transition ordre-désordre de l'ordre de 820 K [55]. La température de Curie de la phase ordonnée est un peu au-dessus du point de l'ordre-désordre, mais les estimations de son ampleur diffèrent considérablement.

La diffraction de neutrons et les mesures de magnétisation sur Ni_3Fe ordonné donnent $\mu_{\text{Fe}} = 2.97\mu_{\text{B}}$ et $\mu_{\text{Ni}} = 0.62\mu_{\text{B}}$ en supposant un alignement ferromagnétique [56]. Les distributions du champ hyperfin et déplacements isomères en fonction de deux états d'ordre sont présentés sur la figure I-8 [54].

Les mesures de la diffusion élastique des neutrons par Lefebvre et al [57] indiquent que l'intensité de l'ordre de courte portée est due à la nature de plaque de domaines ordonnés, et non pas aux limites du domaine antiphase. Dans ce système, à la fois les facteurs de rayon X et des longueurs de diffusion de neutrons de Ni et Fe sont assez similaires et les mesures de Mössbauer offrent certains avantages pour l'étude de l'ordre à courte portée [58].

Il est en outre constaté que les champs hyperfins à des atomes Fe^{57} sur les sites Fe et Ni sont respectivement de - 276 et - 315 kOe à 290 K et - 293 et - 329 kOe à 77 K et les moments magnétiques respectifs sont 3.1 et $2.5\mu_{\text{B}}$ pour Fe sur les deux types de sites, respectivement. Takahashi et Ikeda [53] ont discuté l'influence de la déformation plastique sur les propriétés magnétiques [38].

- **Ni_3Mn**

Ni_3Mn a la structure cubique Cu_3Au ($L1_2$). Shull et Wilkinson [56] ont déduit, par la diffraction des neutrons, les valeurs du moment magnétique pour les atomes de Ni et Mn et qui sont respectivement $\sim 0.3\mu_{\text{B}}$ et $\sim 3.2\mu_{\text{B}}$ supposant un arrangement ferromagnétique. En contraste avec Ni_3Fe , pour le matériau bien ordonné la température de commande magnétique (~ 690 K) se situe en dessous de la température ordre-désordre (~ 750 K). La température de Curie de l'alliage désordonné est nettement inférieure à 130 K [59].

La résistivité du matériau hautement ordonné affiche une anomalie à la fois à la température de Curie T_{C} et au point ordre-désordre [55] et les mesures sont extrêmement sensibles à l'histoire et l'ordre thermique. La diffusion magnétique des neutrons aux petits

Chapitre I : Les intermétalliques

angles sur Ni_3Mn partiellement ordonné par [60] suggère que l'aimantation est associée à des grappes et une contribution de la matrice inhomogène.

Les mesures détaillées de susceptibilité AC, aimantation thermorémanente, ont été faites sur la gamme 0-300 K par Goldfarb et Patton [61] sur des sites atomiquement désordonnés (désactivé à partir de 1000 °C) et faiblement ordonnée (recuite à 500 °C pendant quelques minutes après la trempe).

L'alliage désordonné présente un superparamagnétisme avec des interactions de grappe vers 140 K lorsqu'un pic de χ se produit. Les grappes sont soupçonnées d'être associées avec un ordre atomique à courte portée. Dans les alliages faiblement ordonnés, les mesures d'aimantation thermorémanente présentent une température de congélation de 35 K pour les moments alignés antiparallèlement à un champ de refroidissement. Les grappes superparamagnétiques sont censées se coupler à ces moments qui donnent lieu à un comportement micromagnétique de spin [38].

Bibliographie

- [1] Pan Wong, D. : J. Chem. Educ. **56** (11), 714–717 (1979)
- [2] Hund, F. : The History of Quantum Theory, Harrap, London (1974)
- [3] Weiss, P. : J. Phys. Theor. Appl. **6** (1), 661–690 (1907)
- [4] Heisenberg, W. : Z. Phys. **49**, 619–636 (1928)
- [5] Pauli, W. : Z. Phys. **31** (1), 765–783 (1925)
- [6] <http://jean-pierre.lauriat.pagesperso-orange.fr/Cristallog01/index.htm>
- [7] Adda, Y., Dupouy, J. M., Philibert, J., Quéré, Y. : Élément de métallurgie physique tome III : Alliage et défauts, pp. 611–673. INSTN CEA, Paris (1977)
- [8] Benard, J., Michel, A., Philibert, J., Talbot, J. : Métallurgie générale, Masson et Cie (1969)
- [9] De Novion, C. H., Lesueur D. : L'état métallique - propriétés atomique, Technique de l'ingénieur (1979)
- [10] Adda, Y., Dupouy, J. M., Philibert, J., Quéré Y. : Alliage-défauts cristallins Tom III, Laboratoire d'optique électronique du C.N.R.S, Toulouse (1977)
- [11] Russell, A. M. : Adv. Eng. Mater. **5** (9), 629–639 (2003)
- [12] Rieu, J., Goux, G. : Mem. Sci. Rev. Métall. **65**, 689 (1969)
- [13] Chouhan, S. S., Soni, P., Pagare, G., Sanyal, S. P., Rajagopalan, M. : Physica B **406**, 339–344 (2011)
- [14] Stoloff, N. S., Liu, C. T., Deevi, S. C. : Intermetallics **8**, 1313–1320 (2000)
- [15] Berdovsky, Y. N. : Intermetallics Research Progress, pp. 1–64. Nova science publishers, Inc., New York (2008)
- [16] Fraczkiewicz, A., Gay, A. S., Biscondi, M. : Mater. Sci. Eng. A **258**, 108–114 (1998)
- [17] Munroe, P. R., Kong, H. : Intermetallics **4**, 403–415 (1996)
- [18] Crimp, M. A., Vedula, K. : Mater. Sci. Eng. **78**, 193–200 (1986)
- [19] Moret, F., Baccino, R., Martel, P., Guetaz, L. : Journal de Physique IV **6**, 281–289 (1996)
- [20] Baligheid, R. G., Prakash, U., Radhakrishna, A., Rao, V. R.: Scripta Mater. **36**, 667–671 (1997)
- [21] Deevi, S. C., Sikka, V. K., Maziasz, P. J., Cahn, R. W.: editors. Proceedings of the International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications, pp. 177–186. Materials Park, OH : ASM (1996)

- [22] Khan, T., Naka, S. : Potential and Prospects of intermetallics for structural applications in Aerospace industry. 14^{ème} colloque : Matériaux pour l'Aéronautique et l'espace France 18–19 juin 1991
- [23] Philibert, J., Vigns, A., Bréchet, Y., Combrade, P. : *Métallurgie, Du Minerai au Matériau*, pp. 321–326. Dunod, Paris (2002)
- [24] Degtyareva, V. F., Degtyareva, O., Sakharov, M. K., Novokhatskaya, N. I., Dera, P., Mao, H. K., Hemley, R. J. : *J. Phys. : Condens. Matter* **17**, 7955–7962 (2005)
- [25] Froes, F. H., Suryanayana, C., Eliezer, D. : *J. Mater. Sci.* **27**, 5113–5140 (1992)
- [26] Lipsitt, H. A. : *Aviation Week*, **81**, 81 (1976)
- [27] Liu, C. T. : *J. Nucl. Meter.* **85–86**, 907–911 (1979)
- [28] Aoki K., Izumi, O. : *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **43**, 1190 (1979)
- [29] Chen Y. S. : *Mater. Sci. Eng.* **8**, 30 (1990)
- [30] Westwood, R. C. : *Metall. Mater. Trans. B* **19**, 155–164 (1988)
- [31] Roberts, B. W. : *Intermetallic Compounds* (Ed. Westbrook, J. H.), pp. 501. Wiley, New York (1967)
- [32] Lemoine, P. : Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy France (2011)
- [33] Stoffel, A. M., Schneider, J. : *J. Appl. Phys.* **41** (3), 1405–1407 (1970)
- [34] Wohlfarth, E. P. : *J. Appl. Phys.* **39**, 1061–1066 (1968)
- [35] Edwards, D. M., Wohlfarth, E. P. : *Proc. Roy. Soc. A* **303**, 127–137 (1968)
- [36] Moriya, T. : *J. Magn. Magn. Mater.* **14** (1), 1–46 (1979)
- [37] Moriya, T., Takahashi, Y. : *J. Phys. Colloques* **39**, C6-1466–C6-1471 (1978)
- [38] Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. : *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. **4**, pp. 220–267. Elsevier (1988)
- [39] Hara, Y., O' Handley, R. C., Grant, N. J. : *J. Magn. Magn. Mater.* **54–57**, 1077–1078 (1986)
- [40] Tsuboya, I., Sugihara, M. : *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 410–410 (1962)
- [41] De Boer, F. R., Schinkel, C. J., Biesterbos, J., Proost S. : *J. Appl. Phys.* **40**, 1049–1055 (1969)
- [42] Suzuki, K., Masuda, Y. : *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 630–638 (1985)
- [43] Robbins, C. G., Claus, H. : *AIP Conf. Proc.* **5**, 527 (1972)
- [44] Moriya, T., Takahashi, Y. : *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 397–408 (1978)
- [45] Wohlfarth, E. P.: *Handbook of Ferromagnetic Materials*, Vol. **1**, pp. 1–70. Elsevier (1980)

Chapitre I : Les intermétalliques

- [46] Sasakura, H., Suzuki, K., Masuda, Y. : J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1), 352–358 (1984)
- [47] Sigfusson, T. I., Bernhoeft, N. R., Lonzarich, G. G. : J. Appl. Phys. **53**, 8207–8209 (1982)
- [48] De Dood, W., De Châtel, P. F. : J. Phys. F : Met. Phys. **3** (5), 1039–1053 (1973)
- [49] Bernhoeft, N. R., Lonzarich, G. G., Mitchell, P. W., Paul, D. McK. : Phys. Rev. B **28**, 422–424 (1983)
- [50] Cooke, J. F., Kübler, J., Liu, S. H. : J. Appl. Phys. **61**, 3697–3699 (1987)
- [51] Ul-Haq, I., Booth, J.G. : J. Magn. Magn. Mater. **62**, 256–268 (1986)
- [52] Shinohara, T., Takasugi, T., Yamauchi, H., Kamiyama, T., Yamamoto, H., Izumi, O. : J. Magn. Magn. Mater. **53**, L1–L4 (1985)
- [53] Takahashi, S., Ikeda, K. : Phys. Rev. B **28** (9), 5225–5231 (1983)
- [54] Kanashiro, M., Kunitomi, N. : Solid State Commun. **19**, 1127–1130 (1976)
- [55] Orehotsky, J., Sousa, J. B., Pinheiro, M. F. : J. Appl. Phys. **53**, 7939–7941 (1982)
- [56] Shull, C. G., Wilkinson, M. K. : Phys. Rev. **97** (2), 304 (1955)
- [57] Lefebvre, S., Bley, F., Bessière, M., Fayard, M., Roth, M., Cohen, J. B. : Acta Cryst. A **36**, 1–7 (1980)
- [58] Cranshaw, T. E. : J. Phys. F : Met. Phys. **17** (4), 967–984 (1987)
- [59] Kouvel, J. S., Graham Jr., C. D., Becker, J. J. : J. Appl. Phys. **29** (3), 518–519 (1958)
- [60] Denkhaus, U., Schelten, J., Schmatz, W. : J. Appl. Cryst. **7**, 232–232 (1974)
- [61] Goldfarb, R. B., Patton, C. E. : Phys. Rev. B **24**, 1360–1373 (1981)

CHAPITRE II :
Formalisme théorique et
méthodes de calcul

Introduction

Le calcul des propriétés physiques d'un système à plusieurs électrons est une tâche difficile à accomplir. La complexité de la plupart des systèmes à étudier fait recourir aux approximations car c'est la seule manière qui permet de solutionner les problèmes.

La description d'un système quantique (ensemble de particules : atomes, molécules...) et la détermination de son état fondamental ainsi que ses propriétés passent nécessairement par la résolution de l'équation de Schrödinger (II-1) pour une fonction d'onde à N particules $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$, où r_i représente la position de la particule i .

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \text{(II-1)}$$

Cependant, les solutions analytiques de cette équation ne peuvent être obtenues que pour des systèmes simples comme l'atome d'hydrogène.

Les systèmes réels sont plus compliqués car chacun de leurs éléments obéit à une statistique particulière d'une part, et d'autre part, l'interaction entre ces éléments fait de la séparation de l'équation de Schrödinger en un système d'équations indépendantes une tâche impossible. On est donc obligés à recourir à des approximations pour obtenir des résultats fiables.

Les approximations portent soit sur l'hamiltonien lui-même (cas de la méthode des perturbations) soit sur la forme de la fonction d'onde qui doit satisfaire certaines conditions physiques et c'est le cas de la méthode des variations.

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.1 Approximations fondamentales

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, les électrons et les noyaux atomiques, de sorte que le calcul des états d'énergie du système passe nécessairement par un certain nombre d'hypothèses en vue de le simplifier.

L'Hamiltonien total du système s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{II-2})$$

Où T_e et T_n représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux respectivement.

V_{ee} , V_{en} et V_{nn} les énergies d'interaction électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau respectivement.

La première approximation consiste à limiter les interactions entre particules au terme le plus important que constitue l'interaction coulombienne. L'Hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_k^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i-r_j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|R_k-r_i|} + \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i-R_j|} \quad (\text{II-3})$$

Où les indices i, j, k, J se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux.

Z représente la charge nucléaire.

Les énergies et les fonctions d'onde du système sont données par les solutions de l'équation de Schrödinger

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (\text{II-4})$$

Où R représentent les coordonnées des noyaux et r celles des électrons.

1.1.1 Approximation de Born Oppenheimer

Les électrons et les noyaux atomiques ont des masses très différentes de sorte que l'on peut utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer pour séparer l'équation aux valeurs propres des noyaux de celle des électrons. Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde résultant du produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire [1]

$$\psi(R, r) = \psi_n(R)\psi_e(R, r) \quad (\text{II-5})$$

De ce fait, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}]\psi_n(R)\psi_e(R, r) = E\psi_n(R)\psi_e(R, r) \quad (\text{II-6})$$

L'équation (II-6) se ramène à deux équations interdépendantes :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en}]\psi_n(R)\psi_e(R, r) = E_e\psi_n(R)\psi_e(R, r) \quad (\text{II-7})$$

$$[T_n + V_{nn} + E_e(R)]\psi_n(R) = E\psi_n(R) \quad (\text{II-8})$$

Ces équations constituent les équations de base de ce que l'on appelle *l'approximation adiabatique*. La première donne l'énergie électronique pour une valeur déterminée R des coordonnées nucléaires. Cette énergie électronique apparaît ensuite comme contribution potentielle dans l'équation aux valeurs propres du mouvement des noyaux.

Pour étudier les états d'énergie électronique du cristal, on n'utilise que l'équation (II-7) en supposant les noyaux fixes à leur position d'équilibre.

1.1.2 Approximation à un électron

Les interactions à n corps, demeurent un problème difficile à résoudre. Afin de le simplifier, on se place dans *l'approximation à un électron* qui consiste à faire une moyenne des interactions individuelles électron-électron et considérer que chaque électron évolue dans un potentiel moyen résultant de la présence de l'ensemble des autres électrons (Mean Field Theory).

1.1.3 Approximation de Hartree

Mise au point par Hartree en 1928, elle consiste à considérer que la fonction d'onde totale d'un système poly-électronique est donnée par le produit des fonctions d'onde mono-électroniques où chacune est solution de l'équation Schrödinger à un électron dans un potentiel moyen effectif V_{eff} (potentiel de Hartree) qui tient compte de l'interaction de ce dernier avec les autres électrons.

On écrit :

$$\psi(R, r) = \prod_{i=1}^N \Phi_i(R, r) \quad (\text{II-9})$$

$\Phi_i(R, r)$ vérifie l'équation :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff}\right) \Phi_i(R, r) = E_i \Phi_i(R, r) \quad (\text{II-10})$$

L'expression de V_{eff} est donnée en utilisant la méthode des variations.

$$\langle H_e \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (\text{II-11})$$

$$\text{Avec } |\psi\rangle = \left| \prod_{i=1}^N \Phi_i \right\rangle$$

On a :

$$H_e = T_e + V_{en} + V_{ee} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k \frac{Ze^2}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II-12})$$

Posons :

$$V_i^N = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{Ze^2}{|r_i - R_k|} : \text{Potentiel d'interaction de l'électron } i \text{ avec les noyaux.}$$

Compte tenu des considérations suivantes :

- $\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e}$ et $\sum_i V_i^N$ agissent sur $|\Phi_i\rangle$ et $\langle \Phi_i|$
- $\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$ agit sur $|\Phi_i \Phi_j\rangle$ et $\langle \Phi_i \Phi_j|$

On obtient :

$$\langle \psi | H_e | \psi \rangle = \sum_i \left\langle \Phi_i \left| \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \left\langle \Phi_j \left| \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \right| \Phi_j \right\rangle \right] \right| \Phi_i \right\rangle \quad (\text{II-13})$$

Donc l'énergie d'un électron i est donnée par :

$$E_i = \left\langle \Phi_i \left| \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \left\langle \Phi_j \left| \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \right| \Phi_j \right\rangle \right] \right| \Phi_i \right\rangle \quad (\text{II-14})$$

D'où :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \left\langle \Phi_j \left| \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \right| \Phi_j \right\rangle \right] |\Phi_i\rangle = E_i |\Phi_i\rangle \quad (\text{II-15})$$

C'est l'équation de Hartree ; elle est non linéaire et se résout d'une manière itérative pour avoir des solutions dans le cadre de la méthode des variations.

Le potentiel de Hartree, quant à lui, est donné par l'expression :

$$V_{eff} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_k \frac{ze^2}{|R_k - r_i|} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\langle \Phi_j \left| \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \right| \Phi_j \right\rangle \right] \quad (\text{II-16})$$

L'approximation de Hartree ne reproduit pas l'état fondamental car elle ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons (fonctions antisymétriques) ainsi que du principe d'exclusion de Pauli.

1.1.4 Approximation de Hartree-Fock

C'est une approximation variationnelle qui consiste à écrire la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater qui tient compte de l'indiscernabilité des électrons dont la fonction d'onde est antisymétrique qui s'écrit sous la forme :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_1(r_2) & \dots & \Phi_1(r_N) \\ \Phi_2(r_1) & \Phi_2(r_2) & \dots & \Phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(r_1) & \Phi_N(r_2) & \dots & \Phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-17})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de la fonction d'onde.

Chapitre II : Formalisme théorique et méthodes de calcul

Le calcul de l'énergie dans le cadre de la nouvelle expression de la fonction d'onde conduit à :

$$H_e = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k \frac{Ze^2}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II-18})$$

On pose :

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{(Interaction entre deux électrons).}$$

$$V_i^N = \sum_k \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|r_i - R_k|} : \text{(Interaction entre l'électron } i \text{ et l'ensemble des noyaux).}$$

En tenant compte des permutations suivantes :

$\{\Phi_i(r_i), \Phi_j(r_j)\}$ et $\{\Phi_i(r_i), \Phi_j(r_j)\}$ dans l'expression de $|\psi\rangle$ et $\langle\psi|$, on aura :

$$\begin{aligned} \langle\psi|H_e|\psi\rangle = \sum_i \left[\left\langle \Phi_i \left| \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \Phi_j(r_j) | V_{ij} | \Phi_j(r_j) \rangle \right) \right| \Phi_i \right\rangle - \right. \\ \left. \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \underbrace{\langle \Phi_i(r_j) \Phi_j(r_i) | V_{ij} | \Phi_i(r_j) \Phi_j(r_i) \rangle}_{\text{Terme d'échange}} \right] \quad (\text{II-19}) \end{aligned}$$

Pour l'électron i on peut écrire

$$\begin{aligned} E_i = \langle H_e^i \rangle = \left\langle \Phi_i \left| \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \Phi_j(r_j) | V_{ij} | \Phi_j(r_j) \rangle \right) \right| \Phi_i \right\rangle - \\ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \Phi_i(r_j) \Phi_j(r_i) | V_{ij} | \Phi_i(r_j) \Phi_j(r_i) \rangle \quad (\text{II-20}) \end{aligned}$$

C'est l'équation de Hartree-Fock. Elle diffère de celle de Hartree par un terme supplémentaire appelé *terme d'échange* ayant la forme d'une intégrale.

Comme l'équation de Hartree-Fock n'est pas linéaire en $\Phi(r)$, alors sa résolution est très difficile.

L'approximation de Hartree-Fock constitue le point de départ pour la plupart des autres méthodes qui permettent le calcul de la structure électronique d'un solide.

1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche différente de celle de Hartree-Fock. Son idée est de considérer l'énergie de l'état fondamental comme une fonctionnelle de sa densité électronique $E(\rho)$ ainsi que toute observable relative à ce système.

Cette théorie est soutenue par deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn [2].

- **Théorème 01 :** *L'énergie totale d'un système de particules s'exprime comme une fonctionnelle unique de la densité totale $\rho(r)$.*
- **Théorème 02 :** *Cette fonctionnelle est minimale pour la densité d'électrons correspondant à l'état fondamental ψ_0 .*

Donc pour déterminer l'énergie totale du système, on n'a pas besoin de connaître la fonction d'onde de tous les électrons, mais il suffit de déterminer une densité qui minimise l'énergie.

Dans le cadre de cette théorie, le solide est représenté par un ensemble de particules évoluant dans un champ extérieur créé par l'ensemble des charges du réseau.

Pour tenir compte des corrélations électroniques, on introduit un potentiel d'échange et de corrélation.

L'énergie du système est donnée par :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int dr \rho(r) V_{ext}(r) + \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-21})$$

Où

$V_{ext}(r)$ est le potentiel d'interaction des électrons avec les champs externes, y compris celui dû aux noyaux.

$T[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes de densité $\rho(r)$.

Le troisième terme désigne l'interaction coulombienne.

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

Dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham, la fonctionnelle de l'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ est remplacée par une autre fonctionnelle d'électrons sans interaction. La densité est donc donnée par la somme des densités à une particule.

1.3 Equations de Kohn-Sham

Dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham, on a :

$$[\rho(r)] = \sum_{occ} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-22})$$

En utilisant un principe variationnel, ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente des équations à une particule appelée 'équation de Kohn-Sham' [2].

$$[-\Delta + V_{eff}] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II-23})$$

Où

$$V_{eff} = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' - \sum_I \frac{Ze^2}{|r-R_I|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-24})$$

Le premier terme est le potentiel de Hartree, le deuxième est celui de l'interaction électron-noyau et le dernier décrit l'interaction d'échange et de corrélation.

Puisque la variation du dernier terme en fonction de la densité est inconnue, les approximations utilisées doivent être basées sur la forme de E_{xc} .

L'ensemble des équations (II-22), (II-23) et (II-24) constituent les équations de Kohn-Sham qui sont résolues d'une façon auto-cohérente. En effet, à partir d'une densité de test, on obtient un potentiel V_{eff} pour lequel l'équation (II-23) est résolue et une nouvelle densité électronique est obtenue. Le processus continue jusqu'à atteindre la précision souhaitée.

1.4 Approximation de la densité locale (LDA)

Pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation, plusieurs approximations basées généralement sur la nature des distributions de charges des atomes ont été développées.

Dans le cadre de l'approximation LDA, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par [2] :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II-25})$$

Où ε_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons en interaction et de densité totale uniforme $\rho(r)$.

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

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-26})$$

Von Barth et Hedin ont développé une expression de $V_{xc}[\rho(r)]$ pour les matériaux magnétiques dans laquelle ils définissent un potentiel $V_{xc\sigma}[\rho(r)]$ pour chaque direction de spin de l'électron.

$V_{xc}[\rho(r)]$ est donné sous la forme paramétrisée suivante [3] :

$$V_{xc}[\rho(r)] = A[\rho] \left(2 \frac{\rho^\sigma(r)}{\rho(r)} \right)^{1/3} + B[\rho] \quad (\text{II-27})$$

Avec

$$A[\rho] = -2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} + c_z \left(-c_F F \left(\frac{r_s}{r_F} \right) + c_F F \left(\frac{r_s}{r_p} \right) \right) \quad (\text{II-28})$$

$$B[\rho] = -c_p \text{Log} \left(1 + \frac{r_p}{r_s} \right) - c_z \left(-c_F F \left(\frac{r_s}{r_F} \right) + c_p F \left(\frac{r_s}{r_p} \right) \right) \quad (\text{II-29})$$

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}, \quad F(z) = (1 + z^3) \text{Log} \left(1 + \frac{1}{z} \right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3} \quad (\text{II-30})$$

$$c_z = \frac{4}{3} \frac{2^{\frac{1}{3}}}{1-2^{\frac{1}{3}}}, r_p = 30, c_p = 0.0504, r_F = 75, c_F = 0.0254 \quad (\text{II-31})$$

1.5 Approximation de la densité locale des spins (LSDA)

Pour les systèmes de spins polarisés, la densité totale du système est donnée par la somme des deux densités :

$$\rho(r) = \rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r) \quad (\text{II-32})$$

L'expression de l'énergie d'échange et corrélation devient :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int [\rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r)] \varepsilon_{xc} [\rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r)] dr \quad (\text{II-33})$$

Dans cette approximation l'énergie du système est une fonctionnelle de deux densités de spins :

$$E[\rho(r)] = E[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] \quad (\text{II-34})$$

Il existe d'autres types d'approximations qui tiennent compte des caractéristiques des systèmes étudiés. Parmi elles, on peut citer celle du gradient généralisé (GGA) qui prend en considération la variation locale de la densité à travers son gradient et l'approximation qui traite les corrections dues à la polarisation orbitale.

Méthodes de calcul

2.1 Introduction

La détermination des propriétés physiques des matériaux telle que la structure électronique, se fait selon les données utilisées, dans le cadre de trois modèles.

- **Modèle empirique** : basé sur les données expérimentales.
- **Modèle semi-empirique** : fait appel à des paramètres expérimentaux ou des résultats *ab-initio* pour prédire d'autres propriétés physiques.
- **Modèle *ab-initio*** : utilise uniquement des constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour résoudre des équations différentielles telle que l'équation de Schrödinger ou celle de Dirac.

Ce dernier modèle englobe trois classes principales :

1. Méthodes à bases fixes dans lesquelles la fonction d'onde est développée dans une base d'orbitales connues (gaussienne, ondes planes, orbitales atomiques...). Dans cette classe figurent la méthode des liaisons fortes et la méthode des ondes planes orthogonalisées OPW (Orthogonalized Plane Waves)

2. Méthodes cellulaires où l'espace est divisé en des sphères centrées sur chaque site atomique, et séparées par une région interstitielle. La solution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère est raccordée à la région interstitielle.

Dans cette catégorie se trouve la méthode des ondes planes augmentées APW (de l'anglais : Augmented Plane Waves) et la méthode KKR du nom de ses auteurs Korringa, Khon et Rostoker.

3. Méthodes linéarisées : elles sont conçues de sorte à dépasser les insuffisances rencontrées dans les méthodes précédentes et unir leurs avantages. Parmi celles-ci, on cite la méthode des ondes planes linéairement augmentées LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) et la méthode LMTO, utilisée dans le cadre de ce travail, dont les principales caractéristiques seront exposées dans ce qui va suivre.

2.2 Méthode cellulaire

L'état fondamental d'un système cristallin est reproduit en résolvant l'équation Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r)\right)\psi_k(r) = E(r)\psi_k(r) \quad (\text{II-35})$$

La première méthode (approximation) proposée pour calculer la structure de bandes, hormis *la méthode des liaisons fortes*, est celle de Wigner et Seitz en 1933 [4, 5].

Elle consiste à diviser le cristal en cellules polyédriques contenant chacun un seul atome. Le potentiel dans chaque cellule est supposé à symétrie sphérique.

Etant donné que le potentiel cristallin est périodique, alors la fonction d'onde est de type fonction de Bloch [5] :

$$\psi_k(r + R) = e^{ik.R}\psi_k(r) \quad (\text{II-36})$$

Il suffit de résoudre l'équation de Schrödinger (II-35) à l'intérieur d'une seule maille primitive et grâce à la condition (II-36), la fonction d'onde peut être déterminée pour n'importe quelle autre maille.

Mais les solutions de l'équation de Schrödinger ne seront pas toutes acceptées car $\psi(r)$ et $\nabla\psi(r)$ doivent être continus lorsque r traverse le bord de la maille primitive. Par conséquent, la continuité va imposer les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \psi(r_0) = e^{-ik.R}\psi(r_0 + R) \\ \hat{n}(r) \cdot \nabla\psi(r_0) = -e^{-ik.R}\hat{n}(r_0 + R) \cdot \nabla\psi(r_0 + R) \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

r_0 et $r_0 + R$ sont des points sur la surface de la maille primitive de Wigner-Seitz et $\hat{n}(r)$ est la normale dirigée vers l'extérieur de la surface.

Puisque le potentiel est choisi à symétrie sphérique, alors à l'intérieur de la maille primitive de Wigner-Seitz la solution de l'équation de Schrödinger est donnée sous la forme [5] :

$$\psi_{lm}(r) = Y_{lm}(\theta, \Phi)\chi_l(r) \quad (\text{II-38})$$

Où les $Y_{lm}(\theta, \Phi)$ sont les harmoniques sphériques et $\chi_l(r)$ satisfait à l'équation différentielle ordinaire [5] :

$$\chi_l''(r) + \frac{2}{r}\chi_l'(r) + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - U(r) - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi_l(r) = 0 \quad (\text{II-39})$$

Pour $U(r)$ donné et E quelconque, $\chi_{l,E}$ est unique comme solution à l'origine.

Ces $\chi_{l,E}$ sont calculées numériquement.

La méthode cellulaire a deux difficultés majeures :

- Les difficultés de calcul qui apparaissent lors de la vérification numérique de la condition aux limites sur la surface de la maille primitive de Wigner-Seitz qui a souvent une forme polyédrique très complexe.
- Les difficultés relatives au potentiel utilisé dans les calculs cellulaires qui possède une dérivée discontinue chaque fois que l'on traverse la limite entre deux mailles primitives de Wigner-Seitz [5].

2.3 Méthode LMTO

2.3.1 Approximation *muffin-tin*

Dans le cadre de l'approximation « *muffin-tin* » le cristal est représenté, comme dans les autres méthodes cellulaires, par des sphères de rayon s et de volume Ω centrées sur chaque atome et séparées par un espace interstitiel.

Le potentiel est supposé à symétrie sphérique à l'intérieur de chaque sphère [6] et constant dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} V(r), & r \leq s \\ V_c, & r > s \end{cases} \quad (\text{II-40})$$

2.3.2 Approximation de la sphère atomique (ASA)

La méthode proposée par Wigner-Seitz en 1933 était parmi les premières méthodes de calcul de la structure de bandes.

Dans cette méthode, le cristal est divisé en cellules polyédriques de sorte que le potentiel à l'intérieur de chaque cellule est supposé à symétrie sphérique.

La solution de l'équation de Schrödinger est donnée par l'expression :

$$\Phi_L(E, r) \equiv u_l(E, r) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II-41})$$

L'indice L représente désormais la combinaison des nombres quantiques l et m .

$u_l(E, r)$ est la solution de l'équation radiale de Schrödinger. Ainsi, la fonction d'onde pour un électron de Valence dans le cristal a la forme :

$$\psi_k(E, r) = \sum_L C_L(k) \sum_R e^{ik \cdot R} \theta(r - R) \Phi_L(E, r - R) \quad (\text{II-42})$$

Où R est le vecteur du réseau.

Les coefficients $C_L(k)$ sont trouvés pour une énergie E et un vecteur d'onde K donnés de sorte que la fonction $\psi_k(E, r)$ et sa dérivée soient continuées en passant d'une cellule à une autre.

$\theta(r - R)$ est une fonction égale à l'unité à l'intérieur de la cellule située à l'origine et égale à zéro à l'extérieur.

Si, pour une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} on trouve les coefficients $C_L(k)$ et par conséquent $\psi_k(E, r)$, et si les dérivées de $\psi_k(E, r)$ sont des fonctions continues en passant d'une cellule de Wigner-Seitz à une autre, la fonction (II-42) est la solution de l'équation de Schrödinger dans le cristal et E est l'énergie propre pour le vecteur d'onde \vec{k} .

Il est clair que les conditions aux limites dépendent du vecteur \vec{k} et de la structure du cristal.

Chapitre II : Formalisme théorique et méthodes de calcul

Dans l'approximation ASA, la cellule de Wigner-Seitz est remplacée par une sphère atomique de même volume et les conditions aux limites sont remplacées par celles spécifiées par la dérivée logarithmique définie par :

$$D_l(E) \equiv su'_l(E, s)/u_l(E, s) \quad (\text{II-43})$$

S : est le rayon de la sphère atomique défini à partir de la condition $s = (3\Omega_0/4\pi)^{1/3}$,

Ω_0 est le volume de la cellule de Wigner-Seitz.

2.3.3 Orbital *muffin-tin* non relativiste

Considérons une sphère atomique de sorte que le potentiel à l'intérieur de la sphère est à symétrie sphérique et à l'extérieur l'énergie cinétique de l'électron est nulle.

À l'intérieur de la sphère, la fonction d'onde d'un électron va satisfaire l'équation de Schrödinger qui conduit à la séparation des variables (partie radiale) et à l'extérieur, on a l'équation de Laplace $\nabla^2\psi = 0$.

Dans le cas général, la partie radiale de la fonction d'onde a la forme [7] :

$$\Phi_l = a_l r^l + b_l r^{-l-1} \quad (\text{II-44})$$

Les coefficients a_l et b_l sont déterminés à partir des conditions de continuité et de différentiabilité de la fonction d'onde sur la surface de la sphère.

Ainsi la fonction radiale est donnée par :

$$\Phi_l(r, E) = \begin{cases} u_l(r, E), & r \leq s \\ \left[\frac{D_l+l+1}{2l+1} \left(\frac{r}{s}\right)^l + \frac{l-D_l}{2l+1} \left(\frac{r}{s}\right)^{-l-1} \right] u_l(s, E), & r > s \end{cases} \quad (\text{II-45})$$

$u_l(s, E)$ est la solution de l'équation de Schrödinger radiale dans la sphère atomique de rayon s .

Mais ces fonctions ne sont pas utilisées comme fonctions de base à cause de la partie

divergente $\frac{D_l+l+1}{2l+1} \left(\frac{r}{s}\right)^l$ pour $r > s$

Chapitre II : Formalisme théorique et méthodes de calcul

Alors les fonctions d'onde sont écrites sous la forme :

$$\bar{\Phi}_l(r, D) = \begin{cases} \left(\Phi_l(r, D) - \frac{D+l+1}{2l+1} \frac{\Phi_l(s, D)}{\Phi_l(s, l)} \Phi_l(r, l) \right), & r \leq s \\ \left(\frac{r-D}{2l+1} \left(\frac{r}{s} \right)^{-l-1} \Phi_l(s, D) \right), & r > s \end{cases} \quad (\text{II-46})$$

Cette expression de la fonction d'onde est obtenue à partir de $\Phi_l(r, E)$ par la suppression de la partie divergente

Pour $r \leq s$, l'expression $\left(\frac{r}{s} \right)^l$ est remplacée par $\Phi_l(r, l) / \Phi_l(s, l)$. La variable E est substituée par la dérivée logarithmique D correspondant à l'énergie E .

En utilisant la fonction (II-46), on écrit la fonction de base :

$$\bar{\Phi}_L(r, D) = i^l Y_L(\hat{r}) \bar{\Phi}_L(r, D) \quad (\text{II-47})$$

Où L désigne les nombres quantiques l et m .

Pour former le cristal, considérons l'approximation ASA dans laquelle on remplace chaque site atomique par une sphère équivalente à la cellule de Wigner-Seitz. Pour plus de simplicité, on suppose que chaque cellule contient un seul atome.

Dans ces conditions, pour écrire les fonctions de base, il faut tenir compte de toutes les contributions des autres sites atomiques situés à R , par rapport à l'atome central.

Pour décrire tout le cristal, la somme de Bloch s'écrit :

$$\chi_L^k(r, D) = \sum_{R \neq 0} e^{ik \cdot R} \bar{\Phi}_L(r - R, D) \quad (\text{II-48})$$

La contribution venant du site R est donnée par :

$$\bar{\Phi}_L(r - R, D) = i^l Y_L(\hat{r}, D) \left| \frac{r-R}{s} \right|^{-l-1} \frac{l-D}{2l+1} \Phi_l(s, D) \quad (\text{II-49})$$

En utilisant le théorème de l'additivité [8]

$$i^l Y_L(\hat{r}, D) \left| \frac{r-R}{s} \right|^{-l-1} = 4\pi \sum_{L''L'}^{l''=l+l'} C_{L''L'} \frac{(2l-1)!!}{(2l-1)!!(2l'+1)!!} \times (-i)^{l''} \left(\frac{R}{s} \right)^{-l''-1} Y_{L''}^*(\hat{R}) \times i^{l'} \left(\frac{r}{s} \right)^{l'} Y_{L'}(\hat{r}) \quad (\text{II-50})$$

Pour que la fonction soit continue et différentiable à la surface de la sphère, il faut établir une augmentation c'est-à-dire utiliser $\Phi_{l'}(r, l')/\Phi_{l'}(s, l')$ au lieu de $\left(\frac{r}{s}\right)^{l'}$ dans (II-50) et finalement, on obtient l'expression des fonctions de base :

$$\chi_L^k(r, D) = \begin{cases} \Phi_L(r, D) - \Phi_L(s, D) \frac{l-D}{2l+1} \sum_{L'} \left[S_{L'L}^k - \frac{l+1+D}{l-D} 2(2l+1) \delta_{L'L} \right] \times \Phi_{L'}(r, l') \frac{1}{\Phi_{L'}(s, l')^{2(2l+1)}}, & r \leq s \\ \Phi_L(s, D) \frac{l-D}{2l+1} \left[i^l Y_L(r) \left(\frac{r}{s} \right)^{-l-1} + \sum_{L'} S_{L'L}^k \times i^{l'} Y(\hat{r}) \left(\frac{r}{s} \right)^{l'} \frac{1}{2(2l'+1)} \right], & r > s \end{cases} \quad (\text{II-51})$$

$S_{L'L}^k$ est la constante de structure donnée par

$$S_{L'L}^k = \sum_{R \neq 0} e^{ik.R} S_{L'L}(R) \quad (\text{II-52})$$

$$S_{L'L}(R) = -\frac{8\pi(2l+2l'-1)!!}{(2l-1)!!(2l'-1)!!} \times \sum_{L''}^{l''=l+l'} C_{LL''L'} (-i)^{l''} \left(\frac{R_s}{s} \right)^{-l''-1} Y_{L''}(\hat{R}) \quad (\text{II-53})$$

Avec $C_{LL''L'}$ sont les coefficients de Gaunt donnés par :

$$C_{LL''L'} = \int Y_L(\hat{r}) Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) d\Omega \quad (\text{II-54})$$

La combinaison linéaire des orbitales *muffin-tin* donne la solution de l'équation de Schrödinger pour tout le cristal ; elle s'écrit sous la forme :

$$\psi_k(r) = \sum_L C_L(k) \sum_R e^{ik.R} \chi_L(k, r - R, D_l(E)) \quad (\text{II-55})$$

2.3.4 Orbitale *muffin-tin* relativiste

Pour tenir compte des effets relativistes, l'équation de Schrödinger doit être remplacée par celle de Dirac.

L'équation de Dirac est donnée par :

Chapitre II : Formalisme théorique et méthodes de calcul

$$[\alpha p + \beta c^2/2 + V(r)]\psi_k(r) = (c^2/2 + E)\psi_k(r) \quad (\text{II-56})$$

Où c est la vitesse de la lumière.

$p = -i\nabla$ est l'opérateur du moment.

α et β sont les matrices de Dirac à quatre dimensions.

La solution de l'équation de Dirac avec un potentiel à symétrie sphérique est donné par :

$$\Phi_K(r, E) = i^l Z_K(\hat{r}) \Phi_k(r, E) \quad (\text{II-57})$$

Avec $K = (k, \mu)$ et k le nombre quantique relativiste.

$\Phi_K(r, E)$ est la matrice des solutions radiales telles que

$$\Phi_k(r, E) = \begin{pmatrix} g_k(r, E) \\ if_k(r, E) \end{pmatrix} \quad (\text{II-58})$$

$Z_K(\hat{r})$ est la matrice des fonctions angulaires de spin

$$Z_K(\hat{r}) = \begin{pmatrix} \chi_k^\mu(\hat{r}) & 0 \\ 0 & \chi_{-k}^\mu(\hat{r}) \end{pmatrix} \quad (\text{II-59})$$

$$\chi_k^\mu(\hat{r}) = \sum_{m=\pm\frac{1}{2}} C_{l, \mu-m, 1/2, m}^{j, \mu} Y_{l, \mu-m}(\hat{r}) \chi(m) \quad (\text{II-60})$$

$C_{l, \mu-m, 1/2, m}^{j, \mu}$ sont les coefficients de Klebsch-Gordan et $Y_{lm}(\hat{r})$ sont les harmoniques sphériques.

J est la valeur propre de l'opérateur de moment total $j = l \pm \frac{1}{2} \chi\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$,

$\chi\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ sont les spineurs de Pauli.

La fonction radiale est normalisée à l'intérieur de la sphère *muffin-tin*

$$\langle \Phi_k(r, E) | \Phi_k(r, E) \rangle = \int_0^s r^2 dr (g_k^2(r, E) + f_k^2(r, E)) = 1 \quad (\text{II-61})$$

Chapitre II : Formalisme théorique et méthodes de calcul

La forme analogue de la dérivée logarithmique de la partie radiale est donnée par :

$$D_k(E) = s \frac{cf_k(s,E)}{g_k(s,E)} - k - 1 \quad (\text{II-62})$$

En tenant compte du fait que $E = V_c$ dans la région interstitielle, l'équation radiale de Dirac s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} + \frac{1-k}{r}\right) \tilde{f}_k(r) &= 0 \\ \left(\frac{d}{dr} + \frac{1+k}{r}\right) \tilde{g}_k(r) - c\tilde{f}_k(r) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II-63})$$

Les solutions sont [9]

$$\tilde{\Phi}_k(r, D) = \begin{pmatrix} g_k(D, r) \\ if_k(D, r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (r/s)^k \\ i(2k+1)/cs(r/s)^{k-1} \end{pmatrix}, D = k \quad (\text{II-64})$$

$$\tilde{\Phi}_k(r, D) = \begin{pmatrix} g_k(D, r) \\ if_k(D, r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (r/s)^{-k-1} \\ 0 \end{pmatrix}, D = -k - 1 \quad (\text{II-65})$$

Et

$$\tilde{\Phi}_K(r, D) = i^l Z_K(\hat{r}) \tilde{\Phi}_k(r, D) \quad (\text{II-66})$$

L'expression des solutions singulières à l'origine (II-64, II-65) c'est-à-dire ($D = -l - 1$) est :

$$\tilde{\Phi}_K(r, -l - 1) = i^l Z_K(\hat{r}) \begin{pmatrix} (r/s)^{-l-1} \\ i(-l-1+k+1)/sc(r/s)^{-l-2} \end{pmatrix} \quad (\text{II-67})$$

Et les solutions régulières ($D = l$):

$$\tilde{\Phi}_K(r, l) = i^l Z_K(\hat{r}) \begin{pmatrix} (r/s)^l \\ i(l+k+1)/sc(r/s)^{l-1} \end{pmatrix} \quad (\text{II-68})$$

Ainsi dans la région interstitielle, la solution de l'équation de Dirac qui doit être continue à la surface de la sphère est donnée par :

$$\Phi_K(r, D) = i^l Z_K(\hat{r}) \times \begin{cases} (g_k(D, r)), & r \leq s \\ \left(\frac{D+l+1}{2l+1} \tilde{\Phi}_k(r, l) + \frac{l-D}{2l+1} \tilde{\Phi}_k(r, -l-1) \right) g_k(s, D), & r > s \end{cases} \quad (\text{II-69})$$

Par analogie à l'équation (II-46), on écrit de nouvelles fonctions en supprimant les parties divergentes. Et par conséquent, on obtient des solutions pour l'équation de Dirac :

$$\Phi_K(r, D) = i^l Z_K(\hat{r}) \times \begin{cases} \Phi_k(r, D) - \frac{D+l+1}{2l+1} \frac{g_k(s, D)}{g_k(s, l)} \tilde{\Phi}_k(r, l), & r \leq s \\ \frac{l-D}{2l+1} \tilde{\Phi}_k(r, -l-1) g_k(s, D), & r > s \end{cases} \quad (\text{II-70})$$

Pour décrire le cristal, on écrit la somme de Bloch :

$$\chi_K^k(r, D) = \sum_R e^{ik \cdot R} \bar{\Phi}_K(r - R, D) \quad (\text{II-71})$$

Puis on développe la contribution de la fonction provenant d'un site situé à R .

Pour cette raison, on utilise la forme généralisée du théorème d'additivité

$$i^l Z_K(\hat{r}) \tilde{\Phi}_k(|r - R|, -l - 1) = \sum_{K'} i^{l'} Z_{K'}(\hat{r}) \tilde{\Phi}_{k'}(r, l') \frac{S_{K'K}(R)}{-2(2l'+1)} \quad (\text{II-72})$$

Où

$$S_{K'K}(R) = \sum_{L'L''}^{l''=l+l'} \left(-\frac{1}{2} \right) \frac{4\pi(2l''-1)!!}{(2l-1)!!(2l'-1)!!} C_{l', \mu'-m, 1/2, m}^{j' \mu'} \times \\ C_{L''L'L} (-i)^{l''} \left(\frac{R}{s} \right)^{-l''-1} Y_{L''}^*(R) C_{l, \mu-m, 1/2, m}^j \mu \quad (\text{II-73})$$

Et $C_{L''L'L}$ sont aussi les coefficients de Gaunt.

On effectue une augmentation par analogie aux cas non relativistes pour obtenir finalement l'expression exacte des orbitales MT relativistes à l'intérieur de la sphère

$$\chi_K^k(r, D) = i^l Z_K(\hat{r}) \Phi_k(r, D) - \frac{D-l}{2l+1} g_k(s, D) \times$$

$$\sum_{K'} i^{l'} Z_{K'}(\hat{r}) \Phi_{k'}(r, l') \frac{1}{g_k(s, l')} \left(-\frac{1}{2} \frac{1}{2l'+1} \right) \times \left(S_{K'K}^k - \delta_{K'K} \frac{D+l+1}{D-l} 2(2l+1) \right)$$

(II-74)

$S_{K'K}$ est le facteur de structure.

2.4 Méthode LMTO-ASA

Les orbitales MT dans leurs formes non relativistes (II-51) ou relativistes (II-74) sont utilisées comme des fonctions de base dans le processus variationnel qui se traduit par la résolution de l'équation suivante :

$$\det|\langle \chi_{l'}^k(r-R) | H - E | \chi_l^k(r-R) \rangle| = 0$$

(II-75)

Cependant, la méthode devient très compliquée et pour remédier à ce problème, on utilise alors les orbitales *muffin-tin* indépendants de l'énergie pour simplifier les calculs.

2.4.1 Fonctions de base

À cause de la symétrie sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère atomique, les fonctions de base s'écrivent sous forme d'un produit de la solution radiale par des harmoniques sphériques.

Dans la méthode **LMTO-ASA**, la fonction d'onde radiale s'écrit sous forme d'un développement en série de Taylor en un point E_v , et on ne tient compte que des termes linéaires de ce développement.

Soit $\Phi_v(r)$ une solution exacte de l'équation radiale (II-39) pour une énergie E_v et $\dot{\Phi}_v(r)$ sa dérivée par rapport à l'énergie, c'est-à-dire :

$$\Phi_v(r) = u_l(E_v, r); \quad \dot{\Phi}_v(r) = \left. \frac{\partial u_l(E, r)}{\partial E} \right|_{E=E_v}$$

(II-76)

À l'intérieur de la sphère *muffin-tin*, on construit une solution radiale $\Phi(D, r)$ approchée de l'équation de Schrödinger par la relation suivante :

Chapitre II : Formalisme théorique et méthodes de calcul

$$\Phi(D, r) = \Phi_v(r) + \omega(D)\dot{\Phi}_v(r) \quad (\text{II-77})$$

Où

$$\omega(D) = \frac{\Phi_v(s)D - D_v}{\Phi_v(s)D - D_{\dot{v}}} \quad (\text{II-78})$$

$$D_v = S\Phi'_v(s)/\Phi_v(s) \quad (\text{II-79})$$

$$D_{\dot{v}} = S\dot{\Phi}'_v(s)/\dot{\Phi}_v(s) \quad (\text{II-80})$$

La valeur de la fonction (II-77) à la limite de la sphère est donnée par :

$$\Phi(D, s) = \Phi(D) = \Phi_v(s) \frac{D_v - D_{\dot{v}}}{D - D_{\dot{v}}} \quad (\text{II-81})$$

Dans l'ensemble des fonctions de base :

$$\Phi_L(D, r) = i^l Y_L(\hat{r}) \Phi_l(D, r) \quad (\text{II-82})$$

Les éléments matriciels de l'Hamiltonien et de recouvrement ont la forme :

$$\langle \Phi_{L'}(D') | H - E_v | \Phi_L(D) \rangle = \delta_{LL'} \omega_l(D) \quad (\text{II-83})$$

$$\langle \Phi_{L'}(D') | \Phi_L(D) \rangle = \delta_{LL'} \left(1 + \langle \dot{\Phi}_{v_l}^2 \rangle \omega_l(D) \right) \quad (\text{II-84})$$

Jusqu'ici, on a considéré uniquement une seule sphère atomique, alors que pour décrire le cristal, on doit tenir compte de toutes les autres sphères.

L'influence de ces dernières sur le spectre d'énergie est définie comme étant une combinaison des paramètres de potentiel : $D_v, S\Phi_v^2, S\Phi_v\dot{\Phi}_v$ et $\langle \dot{\Phi}_v^2 \rangle$

Les trois premiers paramètres dépendent considérablement du choix de E .

En pratique, il est commode d'utiliser $\omega(D_1), S\Phi^2(D_1)$ et $\Phi(D_1)/\Phi(D_2)$

Où $D_1 = -l - 1$ et $D_2 = l$.

Dans ce cas, les équations (II-77, II-78, II-79, II-80) s'écrivent :

$$\Phi_l(D, r) = \frac{\omega_l(D) - \omega_l(-l-1)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l-1)} \Phi_l(l, r) + \frac{\omega_l(D) - \omega_l(l)}{\omega_l(-l-1) - \omega_l(l)} \Phi_l(-l-1, r) \quad (\text{II-85})$$

$$\frac{\omega_l(D) - \omega_l(-l-1)}{\omega_l(D) - \omega_l(l)} = \frac{\Phi_l(s, -l-1)}{\Phi_l(s, l)} \frac{D+l+1}{D-l} \quad (\text{II-86})$$

$$\Phi_l(s, D) = \frac{(2l+1)\Phi_l(s, -l-1)\Phi_l(s, l)}{(D+l+1)\Phi_l(s, -l-1) - (D-l)\Phi_l(s, l)} \quad (\text{II-87})$$

Alors, dans l'approximation d'Anderson [10], l'orbitale *muffin-tin* s'écrit sous la forme :

$$\chi_L^k(r, D) \approx \frac{\omega_l(l) - \omega_l(D)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l-1)} \chi_L^k(r) = \alpha_L(D) \chi_L^k(r) \quad (\text{II-88})$$

Où l'orbitale *muffin-tin* $\chi_L^k(r)$ ne dépend pas de l'énergie et s'écrit :

$$\chi_L^k(r) = \Phi_L(r, -l-1) - \Phi_l(s, -l-1) \times \sum_{L'} S_{LL'}^k \frac{\Phi_{L'}(r, l')}{2(2l'+1) \Phi_l(s, l')} \quad (\text{II-89})$$

$S_{LL'}^k$ est le facteur de structure.

Dans la relation (II-57), le deuxième terme est la somme de toutes les contributions provenant des autres atomes du cristal.

La représentation des orbitales *muffin-tin* comme étant un produit de $\alpha_L(D)$ par une orbitale indépendante de l'énergie est très utile car elle ne provoque aucun changement dans le spectre énergétique mais elle affecte la normalisation de la fonction d'onde à l'intérieur de la sphère.

2.5 Méthode SPR-LMTO-ASA

2.5.1 Equation de Dirac pour un potentiel dépendant du spin

Il y a un grand nombre d'effets relativistes tel que l'effet Kerr qui sont induits par la présence simultanée de la polarisation du spin et le couplage spin orbite.

L'étude d'un système à spins polarisés et par analogie au cas non relativiste, conduit à un ensemble d'équations de Kohn-Sham-Dirac qui décrivent l'état fondamental d'un système relativiste à plusieurs électrons.

Chapitre II : Formalisme théorique et méthodes de calcul

Cette approche conduit à la théorie de la fonctionnelle de la densité de courant dans laquelle la densité de courant J^μ est la quantité centrale au lieu de la densité électronique citée dans le cadre de la DFT.

L'Hamiltonien correspondant à cette méthode a la forme :

$$H = \alpha \left[\frac{c}{i} \nabla + A_H(J^\mu) + A_{xc}(J^\mu) \right] + \frac{1}{2}(\beta - I) + V_H + V_{xc} \quad (\text{II-90})$$

Où α et β sont les matrices de Dirac.

Les indices H, x, c indiquent les contributions de Hartree, d'échange et de corrélation respectivement dans les potentiels vecteur A et scalaire V .

À cause des difficultés relatives à l'Hamiltonien ci-dessus, une nouvelle approche a été suggérée [11]. Dans cette approche, on a supposé l'existence d'un champ magnétique effectif d'échange et de corrélation. L'Hamiltonien correspondant s'écrit :

$$H = \frac{c}{i} \nabla + \frac{1}{2}(\beta - I) + V(r) \quad (\text{II-91})$$

Où

$$\begin{aligned} V(r) &= V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{spin}(r) \\ &= V^0(r) + V_{spin}(r) \end{aligned} \quad (\text{II-92})$$

$V_{xc}(r)$ représente la partie due au spin dans le potentiel d'échange et de corrélation, tandis que $V_{spin}(r)$ est donné par :

$$\begin{aligned} V_{spin}(r) &= \beta \sigma [B_{ext} + B_{xc}] \\ &= \beta \sigma B_{eff} \end{aligned} \quad (\text{II-93})$$

Avec

$$B_{ext} = \frac{\delta}{\delta m} E_{xc}[n, m] \quad (\text{II-94})$$

$$B_{xc} = \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n, m] \quad (\text{II-95})$$

$n(r)$ et $m(r)$ sont respectivement la densité électronique et la densité d'aimantation de spin.

B_{ext} est le champ externe.

σ est la matrice d'ordre 4×4 de Pauli.

2.5.2 Méthode LMTO relativiste (RLMTO)

La méthode LMTO relativiste (RLMTO) est une généralisation de la technique d'Anderson [10] qui permet le calcul de la structure de bandes dans le cas non relativiste. Le point de départ pour la déduction des équations de la méthode RLMTO sont les solutions $\Phi_\Lambda(E, r)$ de l'équation de Dirac (II-59) à une particule dans le cas d'un potentiel indépendant du spin et qui a une symétrie sphérique $V(r)$.

Λ représente les nombres quantiques relativistes (k, μ) .

Les fonctions $\Phi_\Lambda(E, r)$ sont des bi-spineurs qui s'écrivent sous la forme :

$$\Phi_\Lambda(E, r) = i^l \begin{bmatrix} g_k(E, r) \chi_k^\mu(\hat{r}) \\ i f_k(E, r) \chi_{-k}^\mu(\hat{r}) \end{bmatrix} \quad (\text{II-96})$$

Avec les fonctions radiales: $g_k(E, r)$, $f_k(E, r)$ et les fonctions angulaires du spin définies comme suit :

$$\chi_k^\mu(\hat{r}) = \sum_{m_s=\pm 1/2} C \left(l \frac{1}{2} j; \mu - m_s, m_s \right) Y_l^{\mu - m_s}(\hat{r}) \chi_{m_s} \quad (\text{II-97})$$

La normalisation de $\Phi_\Lambda(E, r)$ à l'intérieur de la sphère de rayons (s) conduit aux relations suivantes [12]

$$(H - E)\Phi_\Lambda(E, r) = 0 \quad (\text{II-98})$$

$$(H - E)\dot{\Phi}_\Lambda(E, r) = \Phi_\Lambda(E, r) \quad (\text{II-99})$$

$$\langle \Phi_\Lambda(E, r) | \Phi_\Lambda(E, r) \rangle = 1 \quad (\text{II-100})$$

$$\langle \Phi_\Lambda(E, r) | \dot{\Phi}_\Lambda(E, r) \rangle = 0 \quad (\text{II-101})$$

Chapitre II : Formalisme théorique et méthodes de calcul

Pour remonter les solutions de l'équation (II-98) (à l'intérieur de la sphère) aux solutions à l'extérieur de la sphère, on a introduit les dérivées logarithmiques de $\Phi_{v\Lambda}(r)$ et $\dot{\Phi}_{v\Lambda}(r)$ comme suit :

$$\begin{aligned} D_{vk} &= s \frac{cf_{vk}(s)}{g_{vk}(s)} - k - 1 \\ D_{\dot{v}k} &= s \frac{c\dot{f}_{vk}(s)}{\dot{g}_{vk}(s)} - k - 1 \end{aligned} \quad (\text{II-102})$$

L'indice v indique que l'énergie est fixée à une valeur E_v .

Les fonctions de base $\Phi_{\Lambda}(D, r)$ pour $r \leq s$ avec une dérivée logarithmique D pour $r = s$ sont données par la combinaison de $\Phi_{v\Lambda}(r)$ et $\dot{\Phi}_{v\Lambda}(r)$ par analogie au cas non relativiste par la relation suivante :

$$\Phi_{\Lambda}(D, r) = \Phi_{v\Lambda}(r) + \omega_k(D)\dot{\Phi}_{v\Lambda}(r) \quad (\text{II-103})$$

Le coefficient $\omega_k(D)$ est donné par :

$$\omega_k(D) = -\frac{g_{vk}(s)D - D_{vk}}{\dot{g}_{vk}(s)D - D_{\dot{v}k}} \quad (\text{II-104})$$

Il assure la continuité et la différentiabilité de $\Phi_{\Lambda}(D, r)$ à $r = s$ (à la limite de la sphère).

Dans l'approximation ASA, le potentiel à l'intérieur de la région interstitielle est choisi de sorte que $E - V(r) = 0$ pour, éviter la divergence des solutions $n_{\Lambda}(r)$ et $j_{\Lambda}(r)$.

Les fonctions $n_{\Lambda}(r)$ et $j_{\Lambda}(r)$ sont respectivement les fonctions relativistes de Newman et Bessel.

L'orbital *muffin-tin* $\chi_{\Lambda}(r - R)$ est défini comme une fonction centrée dans le site R du réseau. Elle est obtenue si la solution décroissante $n_{\Lambda}(r - R)$ est augmentée dans la sphère centrée à R par $\Phi_{\Lambda}(-l - 1, r - R)$ et par une combinaison linéaire des fonctions $\Phi_{\Lambda'}(+l', r - R')$ dans les autres sphères centrées à R' de sorte que l'orbitale $\chi_{\Lambda}(r - R)$ soit continue partout.

La somme de Bloch de ces orbitales de *muffin-tin* est :

$$\chi_{\Lambda}^k(r) = \sum_R e^{ik \cdot R} \chi_{\Lambda}(r - R) \quad (\text{II-105})$$

Elle peut être écrite sous la forme :

$$\chi_{\Lambda}^k(r) = \frac{\Phi_{\Lambda}(-l-1, r)}{\sqrt{S/2} g_k(-l-1)} - \sum_{\Lambda'} \frac{\Phi_{\Lambda'}(l', r)}{2(2l'+1)\sqrt{S/2} g_{k'}(l')} \sigma_{\Lambda\Lambda'}^k \quad (\text{II-106})$$

Où

$$g_k(D) = \Phi_{\Lambda}(D, s)$$

$\sigma_{\Lambda\Lambda'}^k$ est le facteur de structure relativiste donné par la relation :

$$\sigma_{\Lambda\Lambda'}^k = \sum_{m_s = \pm 1/2} C\left(l' \frac{1}{2} j'; \mu' - m_s, m_s\right) \times S_{l' \mu' - m_s, l \mu - m_s}^k C\left(l \frac{1}{2} j; \mu - m_s, m_s\right) \quad (\text{II-107})$$

Avec $S_{l' m', l m_l}^k$ est le facteur de structure non relativiste.

En utilisant la somme de Bloch des orbitales *muffin-tin* dans l'application du principe variationnel, on aboutit au problème aux valeurs propres suivant :

$$\sum_{\Lambda} (H_{\Lambda'\Lambda}^k - E^{jk} O_{\Lambda'\Lambda}^k) \alpha_{\Lambda}^{jk} = 0 \quad (\text{II-108})$$

Avec

$$\langle \Phi_{\Lambda'}(D', r) | (H - E) | \Phi_{\Lambda}(D, r) \rangle = \omega_k(D) \delta_{\Lambda'\Lambda} \quad (\text{II-109})$$

$$\langle \Phi_{\Lambda'}(D', r) | \Phi_{\Lambda}(D, r) \rangle = [1 + \omega_k(D') \omega_k(D) \langle \dot{\Phi}_{\nu k}^2 \rangle] \delta_{\Lambda'\Lambda} \quad (\text{II-110})$$

Les éléments matriciels de l'hamiltonien $H_{\Lambda'\Lambda}^k$ et de recouvrement $O_{\Lambda'\Lambda}^k$ dans l'équation (II-110) sont exprimés par la matrice de facteur de structure et les paramètres de potentiel : $\omega(-)$, $\Phi(-)$, $\Phi(-)/\Phi(+)$ et $\langle \dot{\Phi}_{\nu}^2 \rangle$

Où + et - représente respectivement $+l$ et $-l - 1$

Des formules explicites pour $H_{\Lambda\Lambda'}^k$ et $O_{\Lambda\Lambda'}^k$ peuvent être obtenues à partir de la forme non relativiste en effectuant les substitutions suivantes :

$$L = (l, m) \rightarrow \Lambda = (k, \mu)$$

$$\Phi_l(D) \rightarrow g_k(D)$$

2.5.3 Méthode SPR-LMTO

La méthode SPR-LMTO-ASA (Relativistic Spin-Polarized LMTO) est utilisée pour calculer la structure de bandes des systèmes à spins polarisés.

Les systèmes ferromagnétiques possèdent de telle structure d'où la nécessité d'utiliser cette méthode pour décrire le système étudié dans ce travail.

Une solution plus ou moins précise pour le problème de la structure de bandes dans le cadre relativiste et qui tient compte de la polarisation des spins a été obtenue hormis la méthode des perturbations.

Pour tenir compte de la polarisation des spins, le problème de la structure de bandes a été traité par la mise au point des orbitales *muffin-tin* relativistes en utilisant les solutions propres de l'équation de Dirac à une particule avec un potentiel dépendant du spin.

Il a été montré par Feder et al [13], Strange et al [14] et Cortona et al [15] que le potentiel dépendant du spin dans l'équation de Dirac conduit à un nombre infini d'équations couplées de la fonction radiale.

Pour remédier à cette situation, on a démontré que l'on peut négliger le couplage entre les fonctions radiales sauf celles qui ont $\Delta l = 0$ et $\Delta \mu = 0$ [13]

Dans ces conditions, la solution de l'équation de Dirac a la forme :

$$\Phi_i(E, r) = \Phi_{\Lambda i}(E, r) + \Phi_{\bar{\Lambda} i}(E, r) \quad (\text{II-111})$$

Où $\Lambda = (k, \mu)$, $\bar{\Lambda} = (-k - 1, \mu)$ et i désigne les solutions indépendantes de l'équation (II-91).

Chapitre II : Formalisme théorique et méthodes de calcul

En normalisant la fonction $\Phi_i(E, r)$ à l'intérieur de la sphère de rayon s , $\Phi_i(E, r)$ et sa dérivée par rapport à l'énergie $\dot{\Phi}_i(E, r)$ satisfont par analogie aux équations (II-98 à II-101) données par les relations suivantes :

$$(H - E)\Phi_i(E, r) = 0 \quad (\text{II-112})$$

$$(H - E)\dot{\Phi}_i(E, r) = \Phi_i(E, r) \quad (\text{II-113})$$

$$\langle \Phi_i(E, r) | \Phi_i(E, r) \rangle = 1 \quad (\text{II-114})$$

$$\langle \Phi_i(E, r) | \dot{\Phi}_i(E, r) \rangle = 1 \quad (\text{II-115})$$

La construction des orbitales SPR-LMTO relativistes par analogie à la méthode LMTO conduit à un hamiltonien et à une matrice de recouvrement très compliqués. L'alternative est d'augmenter les solutions dans la région interstitielle $n_\Lambda(r)$ à l'intérieur de la sphère centrale par la fonction $\Phi_\Lambda(-l - 1, r)$ et dans les autres sphères par une combinaison linéaire des fonctions $\Phi_{\Lambda'}(+l', r)$.

À partir de cette étape, les équations de la méthode SPR-LMTO sont complètement analogues aux équations au cas à spin non polarisé.

En utilisant les paramètres de potentiel $\alpha_{i\Lambda}(D)$ et $\beta_{i\Lambda}(D)$, les éléments des matrices de l'hamiltonien et de recouvrement sont donnés par :

$$\langle \Phi_{\Lambda'}(D') | \Phi_\Lambda(D) \rangle = \sum_{i,j'} \left[\alpha_{i'\Lambda'}(D')\alpha_{i\Lambda}(D)\langle \Phi_{i'} | \Phi_i \rangle + \alpha_{i'\Lambda'}(D')\beta_{i\Lambda}(D)\langle \Phi_{i'} | \dot{\Phi}_i \rangle \right. \\ \left. + \beta_{i'\Lambda'}(D')\alpha_{i\Lambda}(D)\langle \dot{\Phi}_{i'} | \Phi_i \rangle + \beta_{i'\Lambda'}(D')\beta_{i\Lambda}(D)\langle \dot{\Phi}_{i'} | \dot{\Phi}_i \rangle \right] \quad (\text{II-116})$$

$$\langle \Phi_{\Lambda'}(D') | (H - E) | \Phi_\Lambda(D) \rangle = \sum_{i,j'} \left[\alpha_{i'\Lambda'}(D')\beta_{i\Lambda}(D)\langle \Phi_{i'} | \Phi_i \rangle + \right. \\ \left. \beta_{i'\Lambda'}(D')\beta_{i\Lambda}(D)\langle \dot{\Phi}_{i'} | \Phi_i \rangle \right] \quad (\text{II-117})$$

Dans le cadre de la méthode SPR-LMTO, l'évaluation des éléments matriciels qui correspondent aux valeurs d'opérateurs physiques doit être exprimée par les solutions de l'équation de Dirac à une seule particule Φ_i (II-112) et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{\Phi}_i$ au lieu d'utiliser la somme de Bloch des orbitales $\chi_\Lambda^k(r)$ qui a la même forme que l'équation (II-109).

Ainsi, la fonction d'onde de Bloch s'écrit :

$$\psi^{jk}(r) = \sum_i [A_i^{jk} \Phi_i(r) + B_i^{jk} \Phi_i(r)] \quad (\text{II-118})$$

Les coefficients A_i et B_i doivent être exprimés en fonction des vecteurs propres α_Λ^{jk} qui apparaissent dans le développement de la fonction d'onde en fonction de $\chi_\Lambda^k(r)$, c'est-à-dire

$$\psi^{jk}(r) = \sum_\Lambda \alpha_\Lambda^{jk} \chi_\Lambda^k(r) \quad (\text{II-119})$$

Finalement, il faut mentionner que l'on peut tenir compte de l'approximation ASA si l'on utilise les termes des corrections combinés [10] dans le cadre de la méthode RLMTO.

2.6 Calcul de la structure de bandes

Les fonctions d'onde du cristal sont exprimées comme une combinaison linéaire des fonctions de base de Bloch :

$$\Psi_L^k = \sum_L C_L^k \chi_L^k(r) \quad (\text{II-120})$$

L'énergie qui correspond à ses fonctions d'onde est calculée à partir du principe variationnel :

$$E(k) = \frac{\langle \Psi_L^k | H - E | \Psi_L^k \rangle}{\langle \Psi_L^k | \Psi_L^k \rangle} \quad (\text{II-121})$$

Qui conduit à l'équation séculaire suivante :

$$\det |\langle \Psi_L^k | H | \Psi_L^k \rangle - E \langle \Psi_L^k | \Psi_L^k \rangle| = 0 \quad (\text{II-122})$$

Les fonctions $\chi_L^k(r)$ sont écrites de manière à faire apparaître l'utilisation directe des paramètres de potentiel dans le calcul numérique des éléments de matrice de l'hamiltonien et de recouvrement.

2.7 Convergence et stabilité

La cohérence est obtenue par un processus itératif qui consiste à construire le potentiel d'entrée $V_{n+1}(r)$ à la $(n + 1)^{ième}$ itération à partir de la densité de sortie $\rho_n^{out}(r)$ de la $(n)^{ième}$ itération.

Théoriquement, la convergence est obtenue lorsque le potentiel $V_{n+1}(r)$ conduit à une densité $\rho_{n+1}^{out}(r) = \rho_{n+1}^{in}(r)$

Où

$$\rho_{n+1}^{in}(r) = \alpha_n \rho_n^{in}(r) + (1 - \alpha_n) \rho_n^{out}(r) \quad \text{(II-123)}$$

α_n est le facteur de mélange (mixing). Il varie entre zéro et un selon le problème traité et la précision escomptée.

Dans notre travail, la précision utilisée est de 10^{-5} .

Bibliographie

- [1] Mathieu, H., Fanet, H. : Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, pp. 24. Dunod, Paris (2009)
- [2] Kohn, W., Sham, L. J. : Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- [3] Barth, U. V., Hedin, L. : J. Phys. C : Solid State Phys. **5**, 1629 (1972)
- [4] Wigner, E. P., Seitz, F. : Phys. Rev. **46**, 509 (1934)
- [5] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. : physique des solides, pp. 232–236. EDP Sciences, France (2002)
- [6] Antonov, V., Harmon, B., Yaresko, A. : Electronic structure and Magneto-optical properties of solids, pp. 455. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2004)
- [7] Varshalovich, D. A., Moskalev, A. N., Khersonskii, V. K. : Quantum theory of angular momentum (English edition of the original Russian publication Nauka, Leningrad, 1975), World Scientific
- [8] Nemoshkalenko, V. V., Krasovskii, A. E., Antonov, V. N., Fleck, U., Wonn, H., Ziesche, P. : Physica Status Solidi (b) **120**, 283–296 (1983)
- [9] Antonov, V., Harmon, B., Yaresko, A. : Electronic structure and Magneto-optical properties of solids, pp. 458. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2004)
- [10] Andersen, O. K. : Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975)
- [11] Rose, M. E. : Relativistic Electron Theory. Wiley, New York (1961)
- [12] Donald, A. H. M., Vosko, S. H. : J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 2977 (1979)
- [13] Feder, R., Rosiky, F., Ackermann, B. : Z. Phys. B **52**, 31–36 (1983)
- [14] Strange, P., Staunton, J., Gyorffy, B. L. : J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 3355 (1984)
- [15] Cortona, P., Doniach, S., Sommers, C. : Phys. Rev. A **31**, 2842 (1985)

CHAPITRE III :
Résultats et discussions

1^{ère} PARTIE : Étude des composés intermétalliques binaires Ni₃X (X = Mn, Fe, Al)

1.1 Introduction

Intermétalliques est la désignation courte des phases intermétalliques et des composés qui résultent de la combinaison de différents métaux qui forment une classe variée de matériaux [1]. Certains composés intermétalliques sont des matériaux fonctionnels intéressants ; d'autres ont attiré l'attention en tant que matériaux de structure pour des applications à haute température. Ils sont utilisés dans l'industrie telle que les semi-conducteurs, les supraconducteurs et l'industrie aérospatiale [2].

Les intermétalliques de structure L1₂ ont fait l'objet de beaucoup de recherches au cours des dernières décennies, car, ils sont importants sur le plan technologique en raison des propriétés chimiques, mécaniques et physiques intéressantes. Certaines études relatives à la structure L1₂ ont déjà été publiées [2-12].

Les composés intermétalliques Ni₃X ont la structure L1₂, où X est un élément près de Al dans le tableau périodique ou un métal de transition proche de Ni, par exemple, Mn, Fe [1]. Les composés de structure L1₂ à base de Ni, tel que Ni₃Mn, peuvent subir une transition de phase structurelle, où le comportement magnétique est sensible à l'arrangement atomique [7].

Depuis que Kaya et Kussman [10] ont découvert le ferromagnétisme dans ces alliages, plusieurs études ont été rapportées. L'alliage Ni₃Mn est ferromagnétique à la température de Curie $T_C \approx 733$ K [3, 11]. Les moments magnétiques spontanés des atomes de Ni et Mn dans l'alliage Ni₃Mn sont $\mu_{Ni} \sim 0.3 \mu_B/Ni$ et $\mu_{Mn} \sim 3.6 \mu_B/Mn$ [3, 12].

1.2 Détails de calcul

Dans la présente partie, tous les calculs sont effectués en utilisant une version relativiste scalaire de spin polarisé [13-15] de la méthode des orbitales MT linéarisées avec des corrections combinées [16] au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité [17-18] telle que transposée dans le code PY-LMTO [19]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été

décrit par JP Perdew et Y Wang [20]. Le couplage spin-orbite (SOC) a été inclus en tant que perturbation dans les itérations auto-cohérentes.

Les calculs auto-cohérents sont effectués à 196 k-points de 1728 ($12 \times 12 \times 12$) dans la partie irréductible de la zone de Brillouin (IP BZ) de la cellule fcc. L'intégration de l'espace k sur 2592 tétraèdres a été effectuée par la méthode d'amélioration de tétraèdres [21]. Pour les états 4s, 4p, 3d de Ni, 4s, 4p, 3d de X (X = Mn, Fe), ou 3s, 3p, 3d de X (X = Al) ont été choisis comme une base minimale fixée pour les états de valence. Nous avons utilisé, les rayons de *muffin-tin* de sorte que le rapport S_{Ni}/S_X est supérieur à 0.96 (Tableau 1). Tous les résultats ont été obtenus avec une convergence de l'ordre de 0.01 mRyd.

1.3 Propriétés structurales

Les composés binaires Ni_3X se cristallisent dans la structure cubique $L1_2$ de groupe d'espace Fm-3m (n° 221) où l'atome X est situé à (0, 0, 0) et l'atome Ni est situé à ($1/2$, $1/2$, 0) (Fig. III-1).

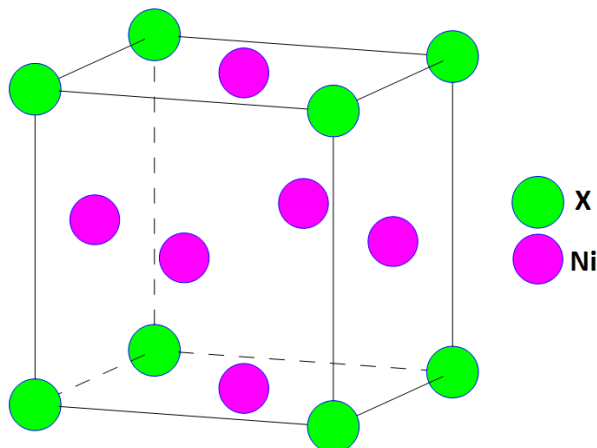


Fig. III-1 Cellule fcc de composé Ni_3X (X = Mn, Fe, Al)

Les paramètres structuraux d'équilibre sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale calculée pour plusieurs valeurs du paramètre. Les courbes représentant l'énergie totale des systèmes Ni_3X (X = Mn, Fe, Al) en fonction du paramètre de la maille a sont présentées sur les figures III-2, III-3, III-4, respectivement.

La valeur optimale du paramètre de réseau de chaque composé est donnée dans le Tableau 1, avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

Chapitre III : Résultats et discussions

On remarque que les valeurs du paramètre de maille de Ni_3X ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}$) sont décalées respectivement de 2.53%, 1.47%, 1.19%, des valeurs mesurées.

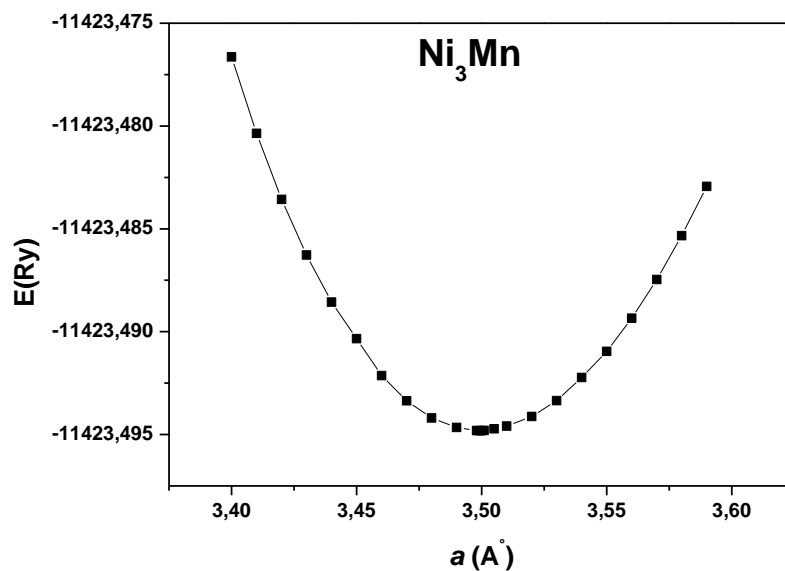


Fig. III-2 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Ni_3Mn

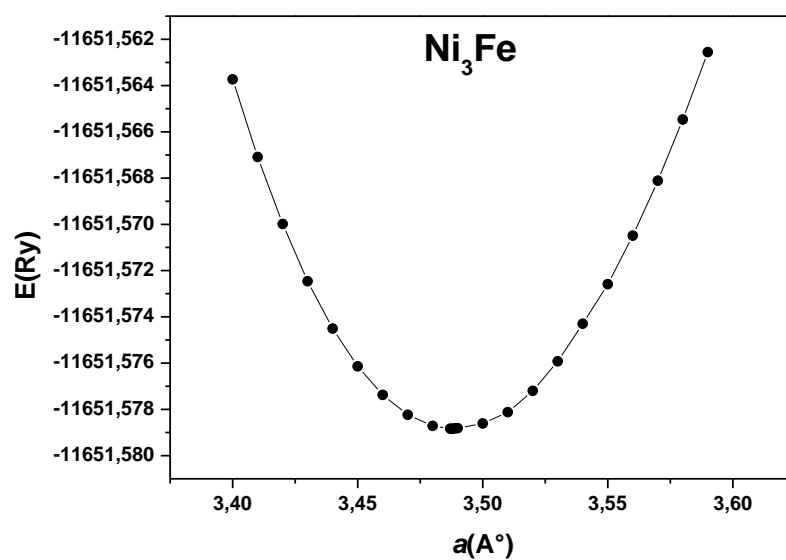


Fig. III-3 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Ni_3Fe

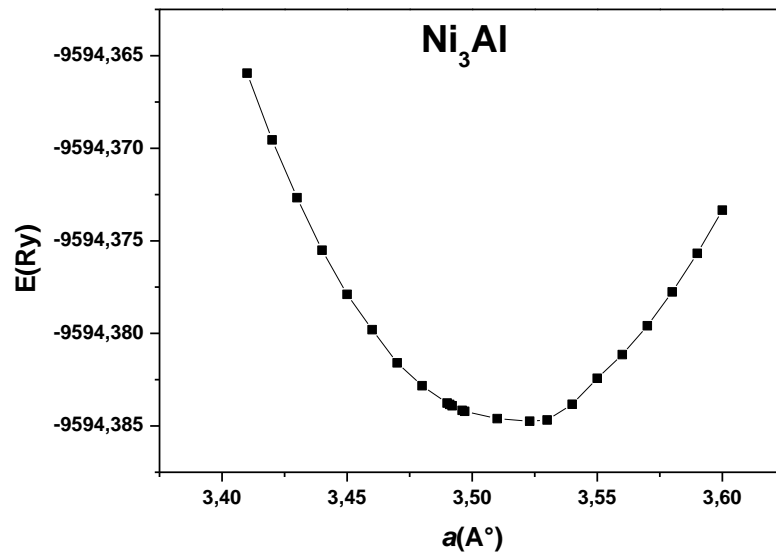


Fig. III-4 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Ni₃Al

Tableau 1 Valeurs du paramètre de réseau et des rapports des rayons *muffin-tin*, utilisés dans nos calculs pour la cellule fcc de composés binaires Ni₃X (X = Mn, Fe, Al).

Composés binaires		a [Å°]	S_{Ni}/S_{Mn}	S_{Ni}/S_{Fe}	S_{Ni}/S_{Al}
fcc	Ni ₃ Mn	3.499	0.959	---	---
		3.440 ^a	0.953 ^c		
		3.590 ^b			
		3.571 ^{d,e,f}			
Ni ₃ Fe	3.488	---	0.973	---	
	3.540 ^b				
	3.553 ^{d,e,f}				
Ni ₃ Al	3.520	---	---	0.962	
	3.566 ^b				

^a Ref. [8]

^b Ref. [22]

^c Ref. [6]

^d Ref. [23]

^e Ref. [24]

^f Ref. [25]

1.4 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des composés Ni_3X ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}$) sont calculées avec les paramètres de réseau théoriques selon les lignes de haute symétrie, en utilisant la méthode SPR-LMTO.

Les structures de bande calculées de Ni_3X le long des directions de symétrie supérieure Γ , X, M et R dans la zone de Brillouin sont données dans les figures III-5, III-6 et III-7, respectivement. On voit qu'il n'y a pas d'écart de bande au niveau de Fermi. Bandes de valence et de conduction se chevauchent de manière très significative au niveau de Fermi, par conséquent, Ni_3X ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}$) présentent un caractère métallique. Ce chevauchement est très dense au-dessous de E_F dans le composé Ni_3Al par rapport aux composés Ni_3Mn et Ni_3Fe .

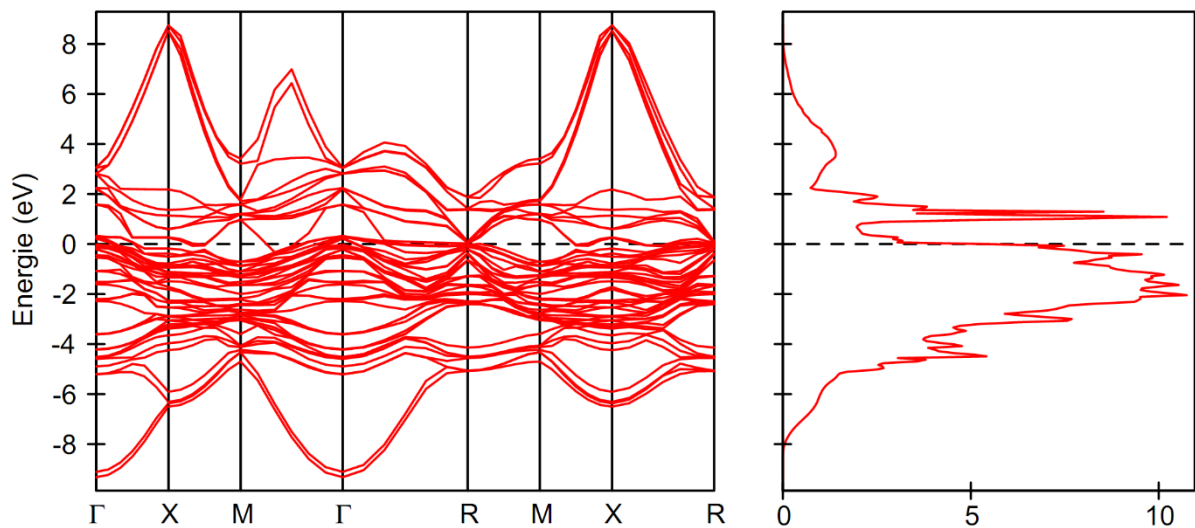


Fig. III-5 Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Ni_3Mn . Le niveau de Fermi est égal à zéro

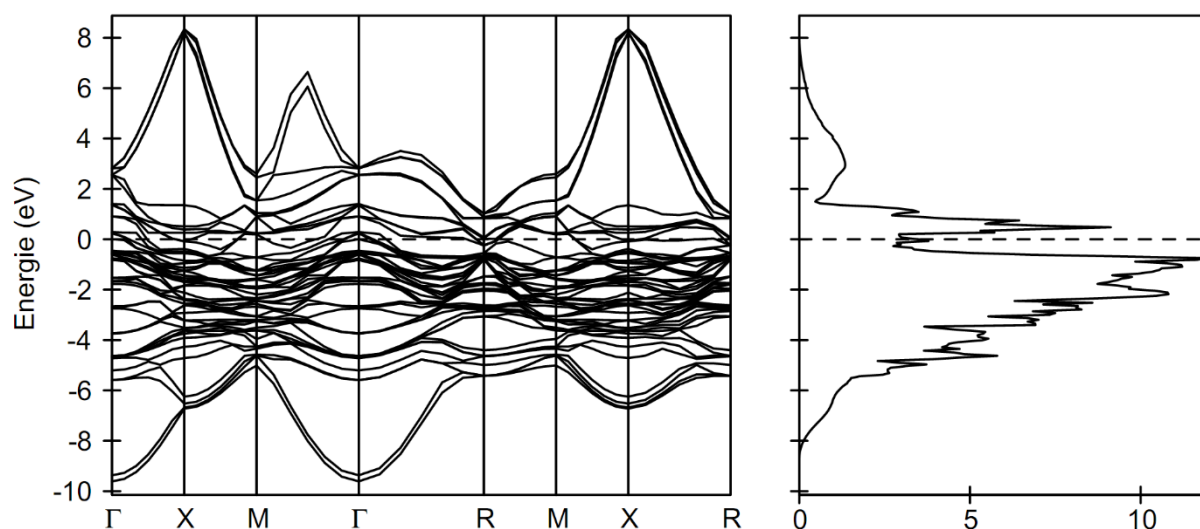


Fig. III-6 Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Ni_3Fe . Le niveau de Fermi est égal à zéro

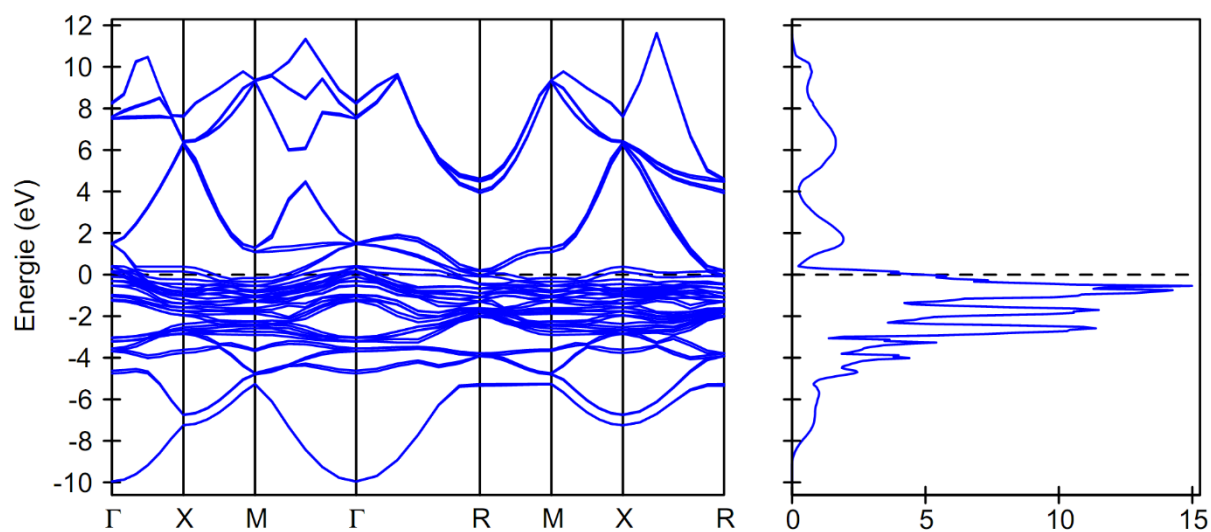


Fig. III-7 Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Ni_3Al . Le niveau de Fermi est égal à zéro

Les figures III-8, III-9 et III-10 montrent les courbes de densités d'états partielles (PDOS) des composés Ni_3Mn , Ni_3Fe , et Ni_3Al , respectivement sur la gamme d'énergie de -10 à $+10$ eV. Toutes les courbes DOS sont représentées sur la même échelle pour les états de spin-up et de spin-down.

La figure III-8 (1.a) montre une forte domination des états Ni-s ou Ni-p dans la région des basses énergies. Deux maximums propres aux états de spin-up sont observés : le premier à $-$

5.0 eV correspondant aux états Ni-s et le deuxième à -2.0 eV correspondant aux états Ni-p. Deux minimums propres aux états de spin-down sont relevés : le premier à -4.4 eV relatif aux états Ni-s et le second à 1.0 eV relatif aux états Ni-p. Le nombre d'états de spin-up et de spin-down des états de type s ou p pour l'atome Ni ne diffèrent que peu. Au-dessus du niveau de Fermi, l'atome Ni présente deux pics de spin-down correspondant aux états s et p, centrés à 1.2 et 1.0 eV, respectivement. De toute évidence, le pic de Ni-s représente un tiers (30%) de celui de Ni-p. Pour $E > -4.4$ eV (ou $E > -3.8$ eV), on remarque que la courbe DOS de Ni-p est plus large que celle de Ni-s, pour le spin-up (ou spin-down). En outre, les courbes DOS des états Ni-s se croisent aux énergies -4.4 eV et -3.8 eV pour les configurations spin-up et spin-down, respectivement

Dans la figure III-8 (1.b), on observe que la courbe DOS des états d de Ni possède trois pics aigus ; un près de l'énergie de Fermi (E_F) et les deux autres situés à environ 1.0 et 1.2 eV au-dessus de E_F . La symétrie des courbes DOS de Ni-d montre des différences significatives entre les spins-up et les spins-down, en particulier, au niveau de la bande de conduction. La somme des états d dans la bande de conduction est apparemment plus grande pour le spin-down ; ces états décident de la valeur du moment magnétique local relatif à l'atome Ni.

Dans la figure III-8 (2.a), la grande distribution de la densité d'états de Mn-s ou Mn-p se trouve dans toute la région des basses énergies. En plus, la plus grande valeur des états de spin-up se trouve à -4.4 et -2.0 eV pour Mn-s et Mn-p, respectivement. De même, le minimum observé pour les états électroniques spin-down se trouve à -4.0 et à 1.0 eV pour les états Mn-s et Mn-p, respectivement. Le nombre de spin-up et spin-down avec la symétrie s ou p pour l'atome de Mn ne diffèrent que peu. Au-dessus du niveau de Fermi, la courbe DOS de Mn montre un pic pour les états électroniques de spin-down de type p autour de 1.0 eV.

En outre, la DOS des états Mn-s et Mn-p se croisent aux énergies -3.8 eV et -3.4 eV pour les configurations spin-up et spin-down, respectivement. Au-dessus de l'énergie -3.8 eV, la DOS des états Mn-p est plus large que celle de Mn-s pour la configuration spin-up. De même, au-dessus de l'énergie -3.4 eV, la DOS des états Mn-p est plus large aussi que celle de Mn-s pour la configuration spin-down.

Dans la figure III-8 (2.b), la courbe DOS de Mn possède deux pics prononcés pour les états d de spin-down situés à environ 1.0 et 1.2 eV. La symétrie de la courbe DOS de Mn-d montre des différences significatives entre les spins-up et les spins-down, en particulier, pour la bande

Chapitre III : Résultats et discussions

de conduction. Au-dessus de l'énergie de Fermi, le nombre d'états de spin-down est significativement supérieur à celui relatif au spin-up.

Dans les figures III-8 (3.a) et (3.b) on remarque qu'il n'y a pas de différences significatives entre les courbes de densités des états des deux atomes Ni et Mn pour les deux types s ou p et ceci pour les deux orientations du spin (up ou down).

Dans la figure III-8 (3.c), une différence significative entre les courbes DOS de Ni-d et Mn-d dans le cas de spin-down est observée. En effet, en dessous de E_F la courbe DOS de Ni-d est plus large que celle de Mn-d mais pour $E > E_F$, la courbe de Mn-d est plus large de celle de Ni-d ceci toujours pour les spins-down. Par contre, pour les spins-up il n'y a pas des différences importantes.

Dans la figure III-9 (1.a), la grande distribution de la densité d'états de types Ni-s ou Ni-p se situe dans toute la région des basses énergies. D'autre part, un maximum pour les états de spin-up est observé à -5.2 et -0.8 eV pour Ni-s et Ni-p, respectivement. De même, un minimum est observé pour les états de spin-down à -4.6 et -1.0 eV pour Ni-s et Ni-p, respectivement. Le nombre d'états de spin-up et de spin-down pour la symétrie s ou p pour l'atome Ni ne diffèrent que peu. Pour $E > E_F$, la courbe DOS relative aux états de type p de Ni présente un pic de spin-down à 0.4 eV. Pour $E > -4.8$ eV (ou $E > -4.0$ eV), la courbe DOS de Ni-p est plus large que celle correspondant aux états de Ni-s, pour le spin-up (ou spin-down). En outre, les courbes DOS pour Ni-s et Ni-p se croisent vers l'énergie $E \sim -4.8$ eV pour le spin-up et vers $E \sim -4.0$ eV pour le spin-down; pour le reste des énergies, les courbes DOS de Ni-s sont plus importantes en amplitude que celles de Ni-p.

Dans figure III-9 (1.b), l'atome Ni possède un pic situé à environ 0.4 eV au-dessus de E_F . La symétrie de la courbe DOS de Ni-d montre l'existence de différences significatives entre les deux orientations de spins (up et down), en particulier, pour la bande de conduction. La somme des états d dans la bande de conduction est visiblement plus grande pour le spin-down et ces états décident de la valeur du moment magnétique local de Ni.

Dans la figure III-9 (2.a), la grande distribution de la densité d'états de Fe-s ou Fe-p se trouve dans la région des basses énergies. En plus, la plus grande valeur observée pour les états de spin-up se trouve à -5.0 et -2.0 eV pour Fe-s et Fe-p, respectivement. De même, un minimum relatif aux états de spin-down est relevé à -4.4 et -1.0 eV pour les états électroniques Fe-s et Fe-p, respectivement. Le nombre de spin-up et spin-down pour les états

Chapitre III : Résultats et discussions

s ou p pour l'atome de Fe ne diffèrent que peu. Pour $E > E_F$, la courbe DOS relative aux états de type p de Fe pour les spins-down montre l'existence d'un pic situé à 0.4 eV.

Au-dessus de -4.2 eV, la courbe DOS des états Fe-p est plus large que celle des états Fe-s et ceci pour le spin-up. De même, au-dessus de -3.8 eV, la courbe DOS des états Fe-p est plus large aussi que celle des états Fe-s et ceci pour le spin-down. Pour les autres énergies, la courbe DOS pour les états Fe-p inférieur en amplitude à celle des états Fe-s.

Dans la figure III-9 (2.b), l'atome de Fe possède trois pics pour les états d de spin-down situés à 0.4, 0.8 et 1.2 eV. La symétrie de la courbe DOS pour les états Fe-d montre des différences significatives entre les spins-up et les spins-down, en particulier, pour la bande de conduction. Au-dessus de E_F , le nombre d'états de spin-down est, de manière significative, très supérieure à celui correspondant aux états de spin-up.

Dans les figures III-9 (3.a) et (3.b), on remarque qu'il n'y a pas des différences significatives entre les densités des états de deux atomes Ni et Fe pour les deux états électroniques de types s ou p et ceci pour les spins-up ou pour les spins-down.

Dans la figure III-9 (3.c), on remarque qu'il y a une différence significative entre les courbes DOS de Ni-d et Fe-d notamment pour le cas de spin-down. En effet, pour $E < E_F$, la courbe DOS de Ni-d est plus large que celle de Fe-d mais pour $E > E_F$, la courbe de Fe-d est plus large de celle de Ni-d et ceci toujours pour les spins-down. Par contre, pour les spins-up il n'y a pas des différences significatives.

Dans la figure III-10 (1.a), la courbe DOS des états de spin-up montre deux pics situés à -4.0 et -1.8 eV pour Ni-s et Ni-p, respectivement. De même, la courbe relative aux états de spin-down montre aussi l'existence de deux pics centrés à -4.0 et à -0.6 eV, dans le même ordre. Le nombre d'états de spin-up et de spin-down pour les deux états électroniques s ou p pour l'atome Ni ne diffèrent que peu. Si l'énergie est telle que $4.6 > E > -3.2$ eV, la courbe DOS des états Ni-p est plus large que celle des états Ni-s, pour les deux orientations du spin.

Dans la figure III-10 (1.b), la courbe relative à Ni possède un pic aigu au voisinage de E_F . Le nombre de spin-up et de spin-down pour les états d de Ni ne diffère pas significativement.

Dans la figure III-10 (2.a), la courbe DOS de Al pour les spins-up passe par deux pics à -6.6 et -2.8 eV pour Al-s et Al-p, respectivement. De même, pour les spin-down on

Chapitre III : Résultats et discussions

remarque deux minimums se trouvant à -6.6 et à -2.7 eV, dans le même ordre. Le nombre de spin-up et de spin-down pour les états s ou p pour l'atome de Al ne montrent pas de différences significatives.

En outre, si l'énergie est telle que $4.2 > E > -5.2$ eV, la courbe DOS pour les états Al-p est plus large que celle correspondant aux états Al-s et ceci pour les deux orientations du spin.

Dans la figure III-10 (2.b), le nombre de spin-up et spin-down pour les états électroniques d pour l'atome de Al ne présente pas beaucoup de différences.

Dans les figures III-10 (3.a) et (3.b) on remarque qu'il y a des différences significatives entre les densités des états de deux atomes Ni et Al pour les états électroniques s ou p et ceci pour les deux orientations du spin (up ou down).

Dans la figure III-10 (3.c), on relève une différence significative entre les courbes DOS Ni-d et Al-d, où, en effet, la courbe DOS de Ni-d est plus large que celle de Al-d.

Dans les figures III-10 (1.c) et (2.c), on remarque que les états d décident le moment magnétique local de Ni et les états p décident le moment magnétique local de Al.

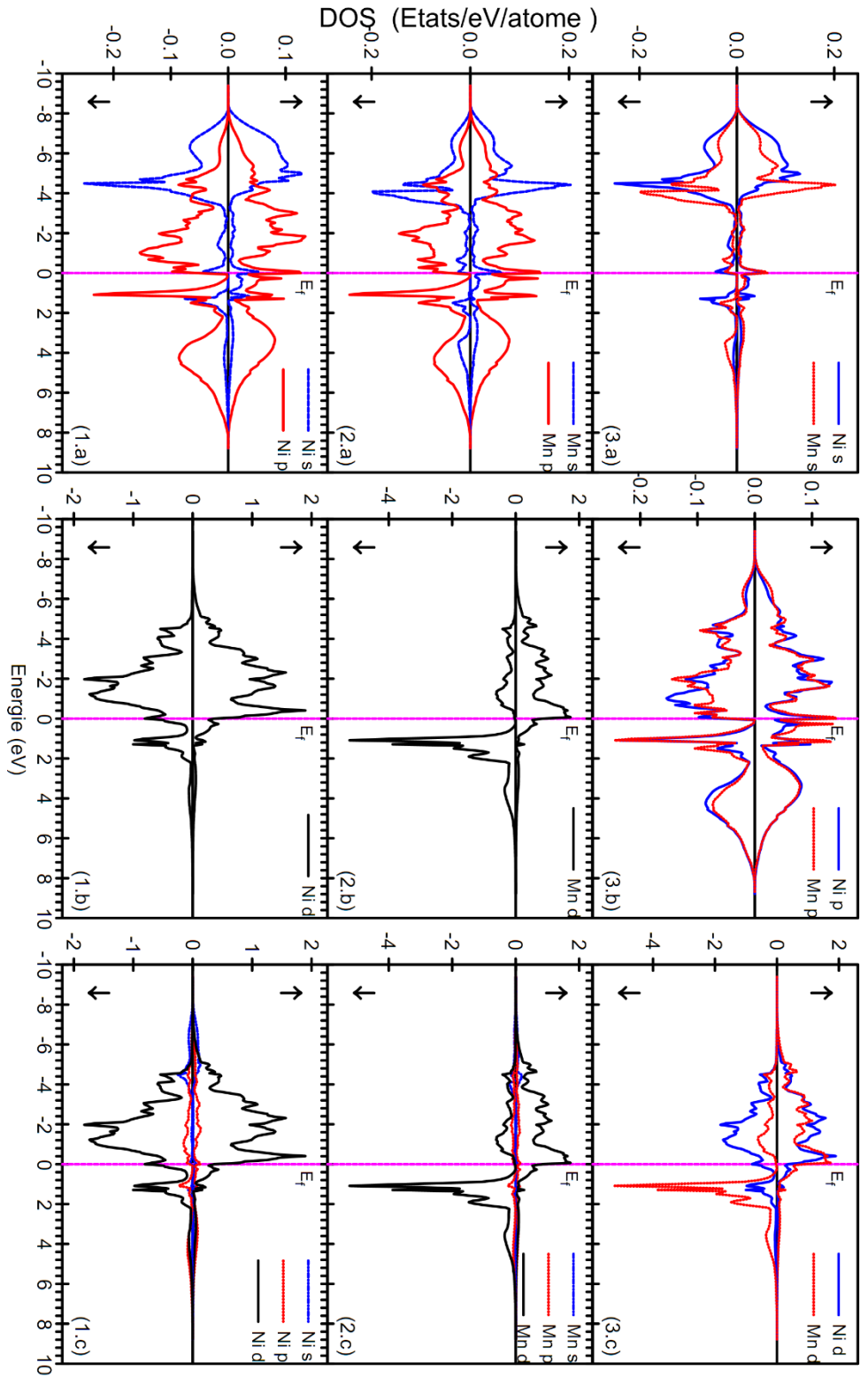


Fig. III-8 Densité d'états partielle PDOS de Ni et Mn dans le composé Ni_3Mn . Le niveau de Fermi est égal à zéro

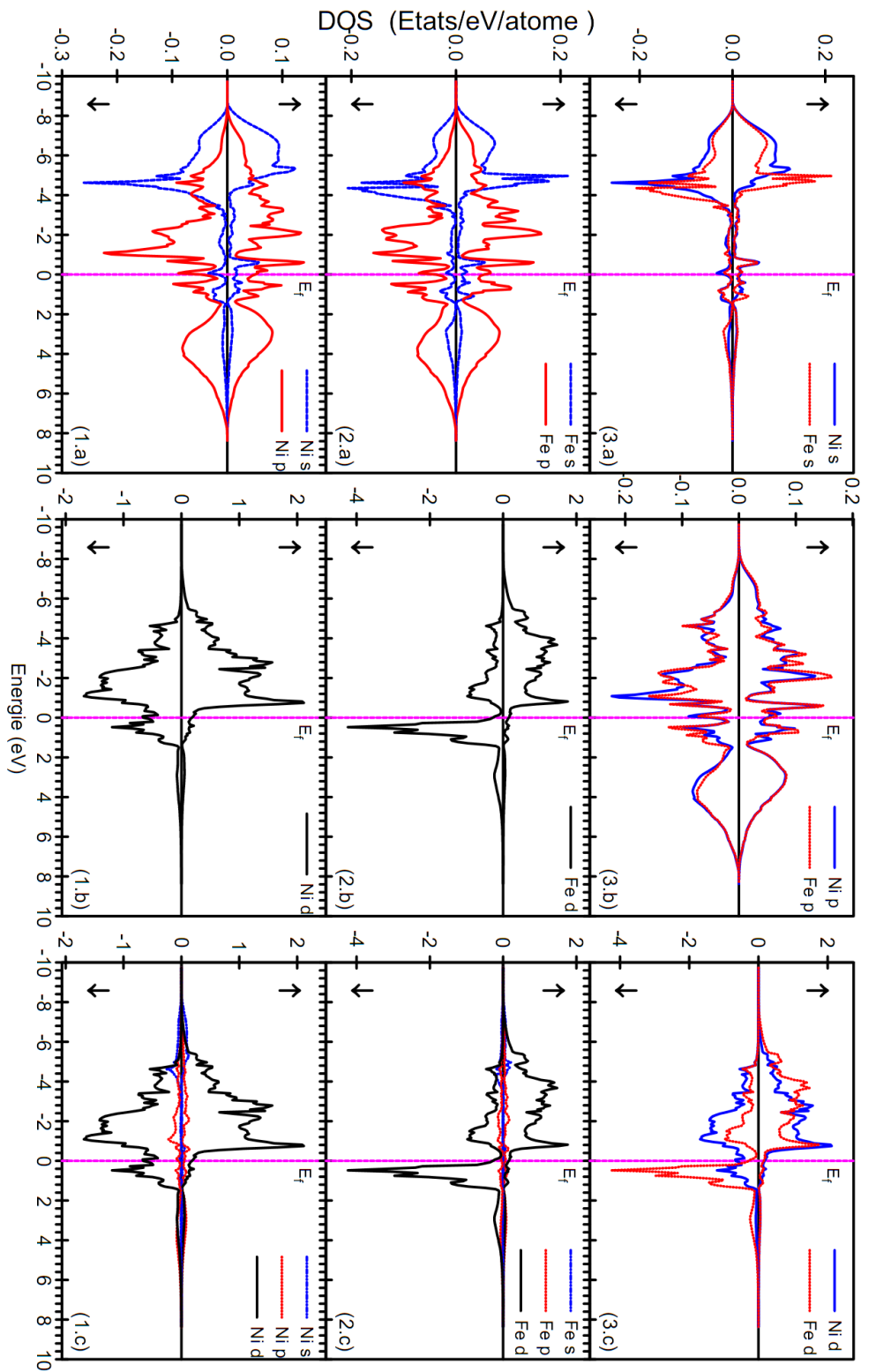


Fig. III-9 Densité d'états partielle PDOS de Ni et Fe dans le composé Ni_3Fe . Le niveau de Fermi est égal à zéro

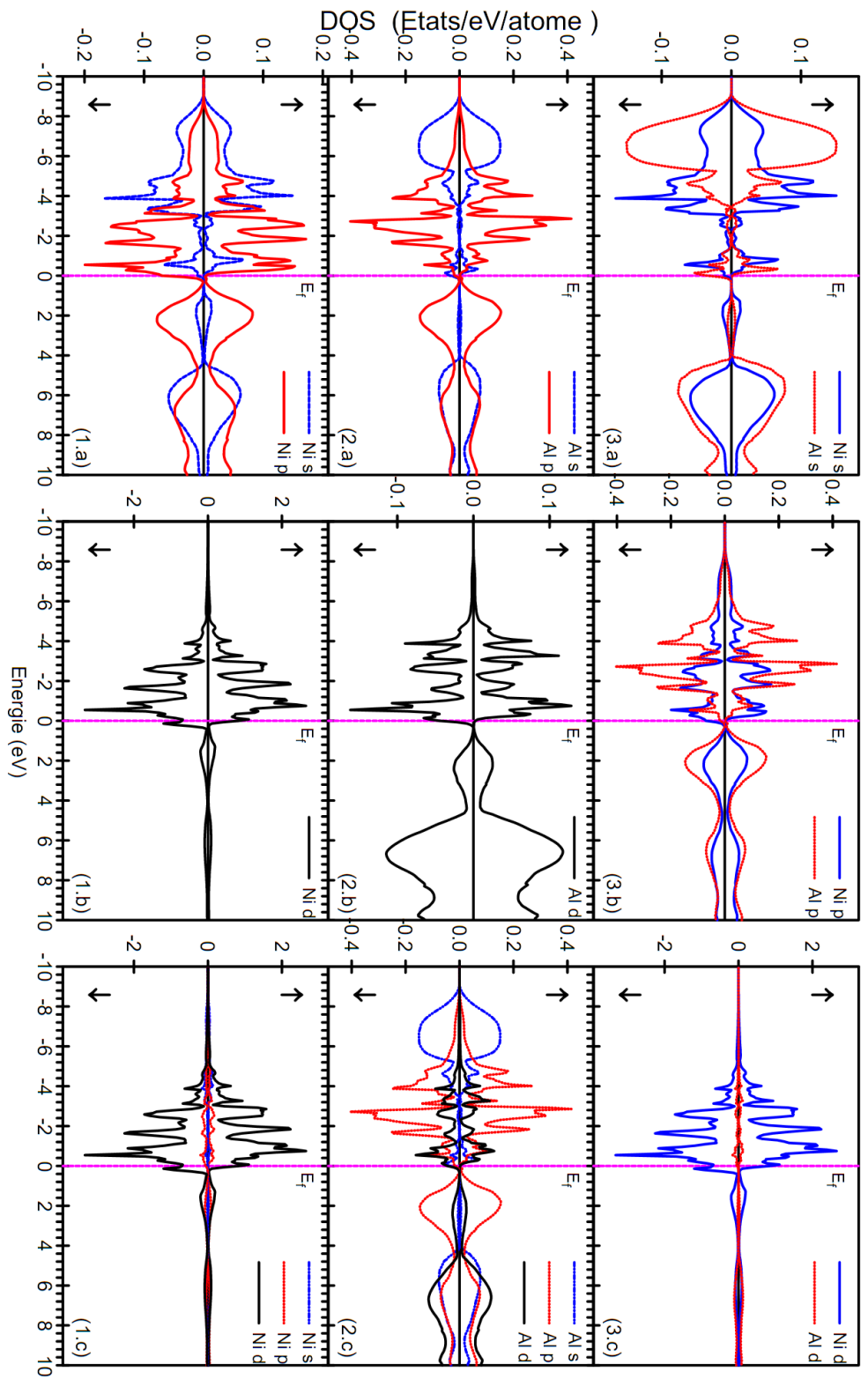


Fig. III-10 Densité d'états partielle PDOS de Ni et Al dans le composé Ni_3Al . Le niveau de Fermi est égal à zéro

1.5 Propriétés thermiques

Nous avons également calculé le coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ , dans les composés Ni_3X de notre connaissance la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$, en utilisant la formule [5] :

$$\gamma = \pi^2 k_B^2 N(E_F) / 3 \quad \text{(III-1)}$$

Avec k_B est la constante de Boltzmann, et $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi.

Pour chaque composé, les valeurs de l'énergie de Fermi, de la densité d'états à E_F ainsi que la valeur de γ sont résumées dans le Tableau 2. Les fortes valeurs de γ , indiquent un impact important de l'état de l'hybridation à l'énergie de Fermi. Nous notons que, les composés Ni_3Mn et Ni_3Al ont relativement les grandes valeurs de γ par comparaison avec celle du composé Ni_3Fe , ce qui signifie que ces composés sont plus conducteurs.

Tableau 2 Énergie de Fermi, densité d'états au niveau de Fermi et coefficient de chaleur spécifique électronique dans les composés Ni_3X .

Ni_3X	E_F [Ry]	$N(E_F)$ [Etats/Ry/cellule]	γ [mJ.mol ⁻¹ .K ⁻²]
Ni₃Mn	0.737	73.692	12.767
	0.698 ^c		
Ni₃Fe	0.744	47.302	8.195
			2.271 ^d
			3.303 ^g
Ni₃Al	0.714	67.560	11.704

^c Ref. [6]

^d Ref. [23]

^g Ref. [26]

1.6 Propriétés magnétiques

Les valeurs des moments magnétiques d'orbital, de spin et total des composés Ni_3X sont résumées dans le Tableau 3. Dans ces conditions, la structure ferromagnétique est supposée, telle que la direction d'aimantation est parallèle à l'axe z.

Tableau 3 Valeurs du moment magnétique orbital, de spin et total dans les composés Ni_3X .

Ni_3X	$m_l[\mu_B]$				$m_s[\mu_B]$				Tot. $M_s[\mu_B]$
	Ni	Mn	Fe	Al	Ni	Mn	Fe	Al	
Ni_3Mn	0.018	0.029	---	---	0.371	2.901	---	---	4.014
					0.30 ^h	3.18 ^h			4.080 ^d
					0.32 ^c	3.20 ^c			
Ni_3Fe	0.050	---	0.055	---	0.682	---	2.888	---	4.934
									4.830 ^d
Ni_3Al	0.012	---	---	-0.000	0.223	---	---	-0.026	0.643

^h Ref. [27]

^c Ref. [6]

^d Ref. [23]

La variation et la perturbation dans les moments magnétiques sont dues à l'hybridation sp-d. Le moment magnétique orbital est beaucoup plus faible par rapport au moment magnétique de spin pour tous les composés. Les composés Ni_3Fe et Ni_3Mn ont des moments magnétiques plus importants par rapport à celui de Ni_3Al . Les valeurs obtenues pour les moments magnétiques, pour $X = Mn$ et Fe sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux [6, 23, 27].

1.7 Propriétés optiques

Les transitions observées en optique sont dues à deux contributions : intrabandes et interbandes. Les transitions intrabandes sont observées aux faibles énergies tandis que les transitions interbandes sont observées pour des énergies relativement fortes.

Dans cette section, nous avons d'abord mis la lumière sur nos calculs de la conductivité optique CO pour les composés binaires Ni_3X , avec ($X = Mn, Fe, Al$), en utilisant la version scalaire relativiste en spin polarisé de la méthode des orbitales MT linéarisées.

La figure III-11 montre les courbes de conductivité optique pour les composés Ni_3X ($X = Mn, Fe, Al$). Sachant cela, les spectres optiques des différents composés sont enregistrés sur la gamme d'énergie de 0.083 à 5.640 eV ; elle correspond au même intervalle utilisé dans les mesures expérimentales [9]. Tous les spectres sont représentés par l'élargissement gaussien égal à 0.7 eV, qui ont été appliqués aux deux transitions interbandes et intrabandes.

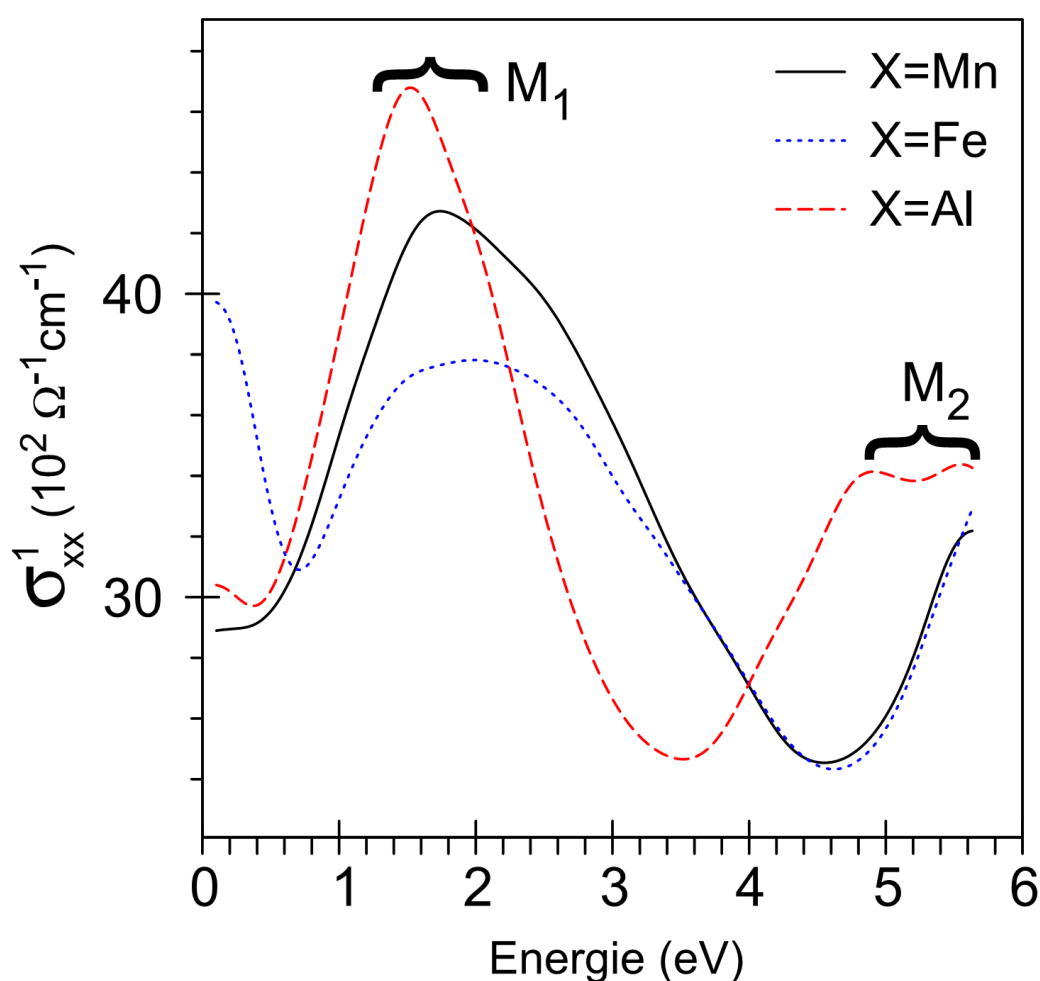


Fig. III-11 Courbes de conductivité optique des composés Ni_3X ($X : Mn, Fe, Al$)

Aux basses énergies $\hbar\omega < 0.5$ eV, les courbes de conductivité optique ont un comportement de type Drude. Dans cette région l'absorption est due en grande majorité aux électrons de type s et p provenant des éléments Ni, X.

Chapitre III : Résultats et discussions

Au-delà de 0.5 eV, la conductivité optique est principalement due à l'absorption des électrons de type d des différents métaux formant le composé. Les spectres optiques des différents composés varient qualitativement lorsque l'énergie augmente, de sorte que nous pouvons distinguer deux maximums M_1 et M_2 autour de 1.5-2.0 et 4.8-5.6 eV, respectivement.

Les courbes $\sigma(\omega)$ montrent l'existence d'une forte bande d'absorption optique entre 2.0 et 4.4 eV ; elle est due au nickel dans le composé. Visiblement, cette structure est sensible à l'élément X (Mn, Fe, Al) où son sommet subit un décalage et sa forme change.

Nous notons que, les courbes de conductivité optiques ont la même forme, mais l'intensité et la position des maximums dépendent de la nature du composé. Dans les spectres de conductivité du composé binaire Ni_3Mn , les valeurs maximales sont situées à ~ 1.7 eV et 5.6 eV.

Les positions des deux structures dans les composés Ni_3X sont données dans le Tableau 4, où ΔM représente l'écart entre les positions des deux maximums.

Tableau 4 Positions des maximums M_1 et M_2 des deux structures de Ni et X, respectivement, dans les composés Ni_3X où ΔM représente l'écart entre les positions des deux structures.

Ni_3X	$M_1[eV]$	$M_2[eV]$	$\Delta M[eV] = M_2 - M_1$
Ni_3Mn	1.7	5.6	3.9
Ni_3Fe	2.0	5.6	3.6
Ni_3Al	1.5	4.8	3.3

On remarque que l'amplitude de la conductivité du composé Ni_3Al est grande comparée à celle des composés Ni_3Mn et Ni_3Fe .

1.8 Conclusion

En résumé, nous avons effectué des calculs de premiers principes pour étudier les composés binaires Ni_3X , en utilisant la méthode SPR-LMTO basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La substitution de X par Mn, Fe, et Al dans le composé intermétallique Ni_3X conduit à des modifications importantes des propriétés structurales,

Chapitre III : Résultats et discussions

électroniques, magnétiques et optiques. La densité d'états électronique partielle du Nickel (Ni) dans le composé Ni_3X change de forme quand X est pris pour Al, pour Fe ou pour Mn.

Le nombre des états d de Ni dans la bande de conduction, dans tous les composés, est nettement plus grand pour le spin-down ; ces états décident de la valeur du moment magnétique local de Ni. La valeur du coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ , est calculée pour tous les composés binaires Ni_3X ($X = Mn, Fe, Al$).

Les spectres de conductivité optique des composés Ni_3X , montrent l'existence de deux structures optiques relatives à Ni et à X. Ces structures subissent des changements au niveau de leurs formes, leurs intensités ainsi que leurs positions causées par le changement de l'élément X. Ce changement est observé par le mouvement des deux structures de Ni et X, à basse et à haute énergie, respectivement, en raison de la forte interaction entre les électrons des deux éléments (Ni et X).

En conclusion, l'étude réalisée sur les composés Ni_3X montre que Ni_3Al a une meilleure conductivité par rapport aux composés binaires Ni_3Mn et Ni_3Fe ; en revanche, les composés Ni_3Fe et Ni_3Mn ont des moments magnétiques plus importants par rapport à celui de Ni_3Al . Aussi, Ni_3Mn et Ni_3Al ont des valeurs plus grandes du coefficient de la chaleur spécifique électronique par rapport au composé Ni_3Fe .

2^{ème} PARTIE : Étude des composés intermétalliques $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$)

2.1 Introduction

Les propriétés de certains alliages peuvent être améliorées par l'ajout d'un autre élément. Nous nous sommes intéressés à l'étude des composés ternaires à base de Ni_3Mn dopés par un métal tel que l'aluminium. Car les composés Ni-Al sont intéressants pour de nombreuses applications en raison de leur oxydation favorable, leur résistance, ainsi que leur conductivité élevée [28]. Ils sont actuellement utilisés pour fabriquer des semi-conducteurs dans la métallisation électronique hétéro-structures avancées, catalyseurs de surface et les disjoncteurs à courant élevé [28-29]. De plus, ces composés sont intéressants pour des applications structurales de l'aérospatiale à cause de leur faible densité (5.98 g / cm^3) et leur température de fusion élevée [28, 30]. En particulier, le Ni-Al ainsi que d'autres éléments sont aptes au traitement thermique et ont une conductivité, une résistance et une dureté élevées [31].

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de substitution Al sur les propriétés électroniques, magnétiques et optiques de Ni_3Mn dans la phase $L1_2$. L'occupation des sites de manganèse par l'aluminium forme une série continue de solutions solides, $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$, avec $L1_2$ superstructure. Tous les alliages de ce système sont ferromagnétiques [3].

La nouveauté de ce travail réside dans le calcul des propriétés électroniques, magnétiques et optiques de $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ en utilisant la méthode SPR-LMTO basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. La méthode utilisée dans nos calculs est efficace dans le calcul des propriétés physiques des métaux purs, ainsi que les composés ; Elle est plus rapide par rapport à d'autres méthodes de premiers principes.

2.2 Détails de calcul

Dans cette partie, tous les calculs sont effectués en utilisant une version relativiste scalaire de spin polarisé [13-15] de la méthode des orbitales MT linéarisées avec des corrections combinées [16] au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité [17-18] telle que transposée dans le code PY-LMTO [19]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrit

Chapitre III : Résultats et discussions

par JP Perdew et Y Wang [20]. Le couplage spin-orbite (SOC) a été inclus en tant que perturbation dans les itérations auto-cohérentes.

Les calculs auto-cohérents sont effectués à 75 k points de 512 ($8 \times 8 \times 8$) dans la partie irréductible de la zone de Brillouin (IP BZ) de la supercellule bcc. L'intégration de l'espace k sur 768 tétraèdres a été effectuée par la méthode d'amélioration de tétraèdres [21]. Les états 4s, 4p, 3d de Ni, 4s, 4p, 3d de Mn, et 3s, 3p, 3d de Al ont été choisis comme une base minimale fixée pour les états de valence. Nous avons utilisé, pour tous les composés, les mêmes rayons *muffin-tin* de sorte que les rapports S_{Ni}/S_{Mn} , S_{Al}/S_{Mn} et S_{Ni}/S_{Al} sont plus de 0.95 (Tableau 5). Tous les résultats présents sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 0.01 mRyd.

Les calculs des propriétés optiques ont été effectués en utilisant les mêmes approximations susmentionnées.

Le composé binaire Ni_3Mn a une structure $L1_2$ avec le groupe d'espace Fm-3m (n ° 221) dans laquelle l'atome de Mn est situé à (0, 0, 0) et l'atome de Ni à (1/2, 1/2, 0). Les composés ternaires, $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$, ayant $L1_2$ superstructure ($2 \times 2 \times 2$) utilisée dans les calculs, peuvent être considérés comme étant composés de six sous-réseaux fcc interpénétrés (Fig. III-12). Deux atomes de nickel occupent deux positions ; les atomes de manganèse et d'aluminium occupent quatre positions. Par conséquent, la super cellule $L1_2$ (SC) contiendra 32 sites au total, avec 8 sites occupés par les atomes de Mn et de Al, et les 24 sites restants occupés par les atomes de Ni.

Les valeurs du paramètre du réseau obtenues par notre calcul pour $L1_2-Ni_3X$ ($X = Mn, Al$) sont proches des valeurs expérimentales (Tableau 1) avec une erreur maximale d'environ 2.5% seulement. Par conséquent, on utilise le paramètre de maille expérimental a de Ni_3X pour obtenir les paramètres des composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$ par l'approximation du cristal virtuel (VCA), qui suppose que la constante de réseau cristallin du composé ternaire peut être exprimée sous la forme d'une combinaison linéaire du paramètre structural des composés binaires selon la loi de Vegard [32]:

$$a_{Ni_3Mn_{1-x}Al_x} = xa_{Ni_3Al} + (1 - x)a_{Ni_3Mn} \quad \text{(III-2)}$$

Les paramètres de réseau, utilisés dans nos calculs, sont donnés dans le Tableau 5.

Tableau 5 Paramètres de réseau et rapports des rayons *muffin-tin* utilisés dans nos calculs pour la supercellule bcc des composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$.

Composés		a [Å] ⁱ	$S_{\text{Ni}}/S_{\text{Mn}}$	$S_{\text{Ni}}/S_{\text{Al}}$	$S_{\text{Al}}/S_{\text{Mn}}$
bcc	Ni_3Mn	7.180 ⁱ	0.959	---	---
	$\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$	7.168 ⁱ	0.959	0.984	0.975
	$\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$	7.156 ⁱ	0.959	0.984	0.975
	$\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$	7.143 ⁱ	0.959	0.984	0.975

ⁱ Vegard's law [32]

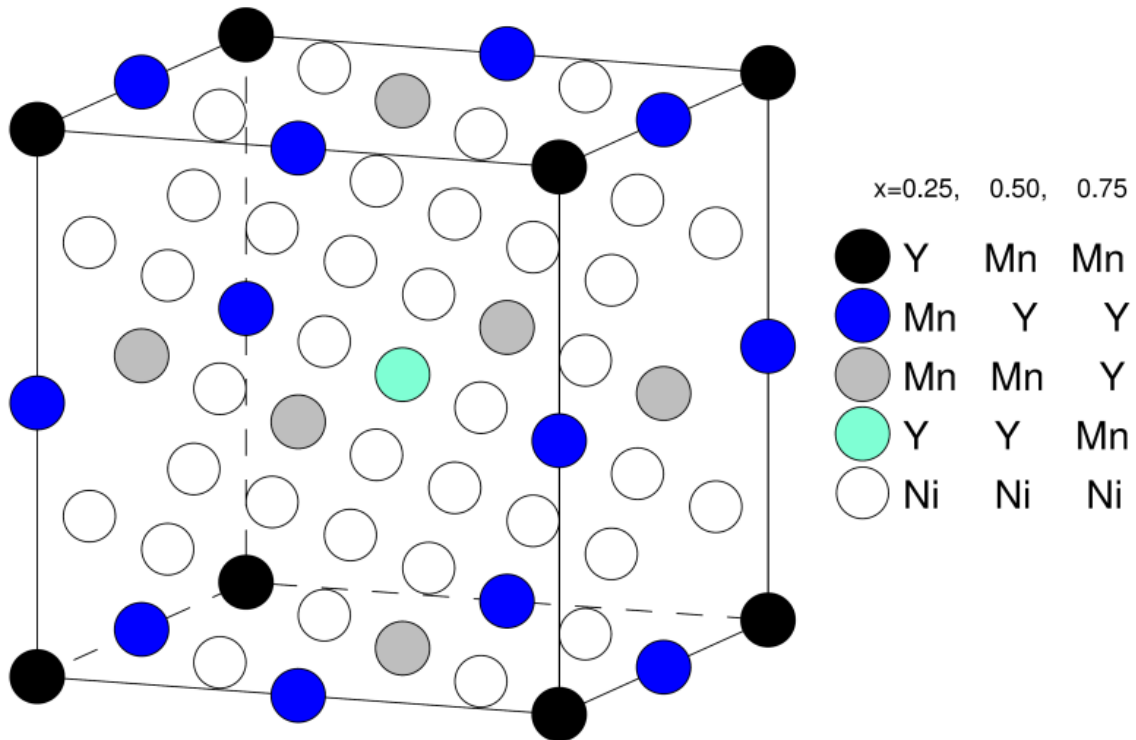


Fig. III-12 Représentation de la supercellule bcc des composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ utilisée dans nos calculs.

La superstructure est constituée de huit cellules fcc. Y = Mn si $x = 0$ et Y = Al, si $x = 0.25, 0.50$ et

0.75

2.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques ont été calculées pour les composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$, ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$), en utilisant la méthode SPR-LMTO. Les résultats de calculs obtenus de la densité d'états (DOS) pour chaque x , sont présentés dans les figures III-13, III-14, III-15, et III-16. Les courbes de densité d'états électronique des différents composés sont tracées sur la gamme d'énergie de -10 à $+10$ eV. L'échelle DOS est la même pour les états de spin-up et de spin-down pour toutes les figures.

Dans la suite, nous allons discuter séparément les résultats de l'effet du dopage avec Al sur la structure électronique des composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$, en commençant par le cas le plus simple qui est le binaire Ni_3Mn , qui a une phase thermodynamiquement stable.

Dans la figure III-13 (1.a), une forte densité d'états pour Ni-s et Ni-p existe dans toute la région des basses énergies. Un maximum relatif aux états spin-up se trouve à -4.7 et -2.0 eV pour les états Ni-s et Ni-p, respectivement. De même, un minimum relatif aux états spin-down est relevé à -4.0 et -1.7 eV pour les états Ni-s et Ni-p, respectivement. Le nombre d'états de spin-up et de spin-down pour les états s et p de Ni ne diffèrent que peu. Au-dessus de E_F , pour la configuration spin-down, l'atome Ni présente deux pics relatifs aux états s et p, situés à 1.4 et à 1.2 eV, respectivement. De toute évidence, l'intensité du pic de Ni-s est de deux tiers (67%) de celle du pic de Ni-p. Si l'énergie est supérieure à -4.0 eV (*ou* $E > -3.2$ eV), la courbe DOS des états Ni-p est plus large que celle des états Ni-s, pour le spin-up (*ou spin-down*). En outre, les courbes DOS des états Ni-s et Ni-p se croisent à -4.0 eV et à -3.2 eV respectivement pour les états de configurations spin-up et spin-down.

Dans la figure III-13 (1.b), La courbe DOS relative aux états d de Ni montre deux pics aigus, un près de E_F et l'autre à environ 1.2 eV au-dessus de E_F . La comparaison des courbes DOS pour les spins up et down des états d de Ni montre des différences significatives, en particulier, au-delà de E_F dans la bande de conduction. L'amplitude de la courbe DOS des états d dans la bande de conduction est visiblement plus grande pour le spin-down et ce sont les états qui décident de la valeur du moment magnétique local de Ni.

Dans la figure III-13 (2.a), la grande distribution de la densité d'états de Mn-s ou Mn-p se trouve dans toute la région des basses énergies, où, en effet, la plus grande valeur des états de spin-up se trouve autour de -4.8 et de -2.2 eV pour Mn-s et Mn-p, respectivement. De

même, la faible valeur de spin-down est localisée autour de -3.4 et de -2.0 eV, dans le même ordre. Les amplitudes des courbes DOS pour les configurations up et down du spin des états s et p pour l'atome de Mn ne diffèrent pas beaucoup. Au-dessus de E_F , le manganèse Mn possède un pic relatif aux états p pour la configuration down et se trouve à 1.2 eV.

En outre, les courbes DOS des états Mn-s et Mn-p se croisent à -3.6 eV et à -3.2 eV respectivement pour les configurations spin up et spin down. Au-dessus de -3.6 eV, la courbe DOS relative aux états électroniques Mn-p est plus large que celle des états Mn-s et ceci pour la configuration spin-up. De même, au-dessus de -3.2 eV, la courbe DOS relative aux états Mn-p est plus importante comparée à celle des états Mn-s pour la configuration électronique spin-down.

Dans la figure III-13 (2.b), la courbe DOS relative aux états d de Mn pour les états de spin-down montre un pic prononcé centré à 1.2 eV. La comparaison entre les courbes DOS des états d de Mn dans les deux configurations du spin (up et down) fait apparaître une nette différence au-dessus du niveau de Fermi. En effet, l'amplitude de la courbe DOS pour les états d dans la configuration down du spin est nettement supérieure à celle des états dans la configuration up du spin.

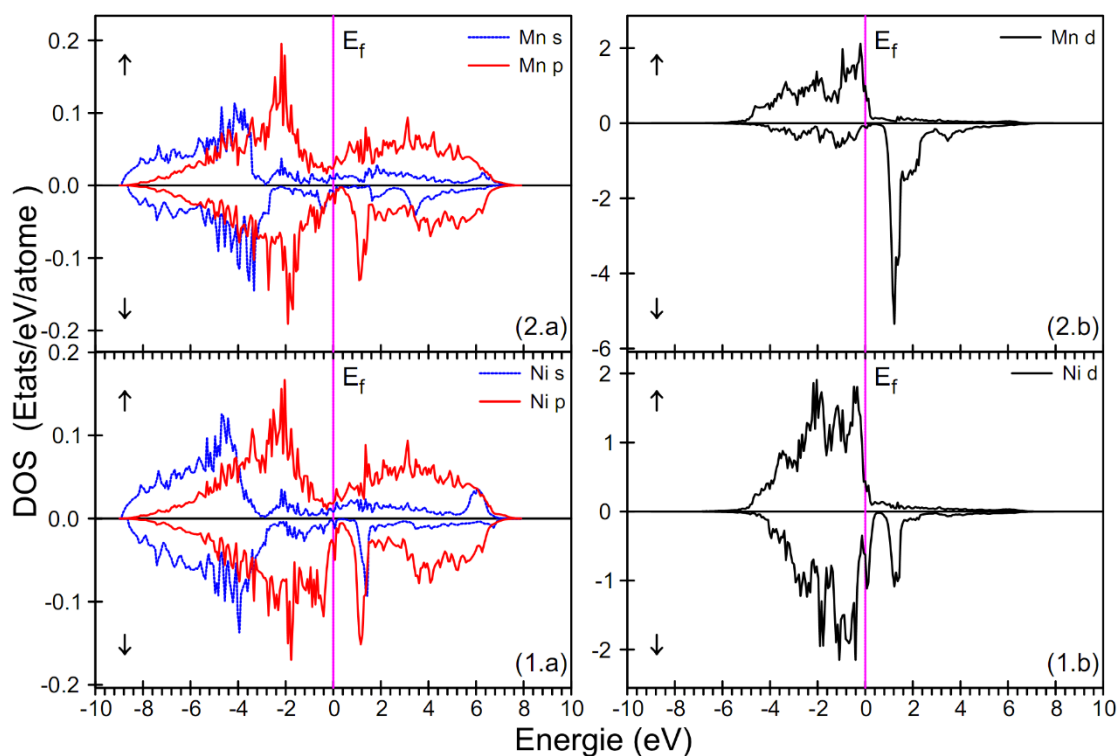


Fig. III-13 Densités d'états partielles PDOS de Ni et Mn dans le composé binaire Ni_3Mn

Chapitre III : Résultats et discussions

Maintenant, nous allons discuter l'évolution des courbes de densité d'états DOS partielles après l'introduction de l'aluminium dans le composé ordonné Ni_3Mn . Les résultats de calculs obtenus en remplaçant 25% des atomes de Mn par des atomes de Al pour former le composé ordonné $\text{L1}_2\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ sont donnés dans la figure III-14 où sont représentées les courbes de densité d'états (DOS) de chaque élément pour les états s, p et d. L'atome de Ni présente deux pics de spin-down relatifs aux états s et p situés aux mêmes positions que dans le binaire à 1.4 et 1.2 eV, respectivement.

L'intensité du pic dû aux états Ni-s présente $\sim 59\%$ de l'intensité du pic relatif aux états Ni-p. Ainsi, un dopage de 6.25% par l'aluminium conduit à une diminution de l'intensité des deux pics de Ni de 41% et 38% pour les états s et p, respectivement. D'autre part, l'atome de Ni présente deux pics pour les états d, l'un au voisinage de E_F et l'autre situé à environ 1.2 eV au-dessus de E_F . On remarque que, l'intensité du second pic a diminué de $\sim 35\%$ par comparaison avec le binaire.

La courbe DOS de l'atome de Mn montre un pic pour la configuration spin-down des états p situé à la même position énergétique dans Ni_3Mn , (1.2 eV). L'addition de l'aluminium conduit à une diminution de ce pic. En outre, les états d de Mn font paraître un pic aigu à 1.2 eV. On voit que l'intensité de ce pic a baissé de $\sim 27\%$ par comparaison avec le binaire. Pour les états de configuration spin-down, les états électroniques de type p de l'aluminium (Al) montrent l'existence d'un pic assez important centré à environ 1.0 eV ; les états de type d, par contre, montrent l'existence de plusieurs pics (pour $E > E_F$ et $E < E_F$) dont l'intensité n'est pas trop significative, à côté d'autres pics d'intensité relativement grande.

Les résultats des calculs trouvés en changeant 50% des atomes de Mn par des atomes de Al, pour former le composé chimique ordonné $\text{L1}_2\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$, sont montrés dans la figure III-15. Cette figure montre les courbes DOS des états s, p et d de chaque atome. Comme vu précédemment, l'atome de Ni présente deux pics de spin-down des deux états s et p situés à la même énergie, 1.0 eV. Cependant, l'intensité du pic des états Ni-s est de $\sim 21\%$ de celle du pic des états Ni-p. Ainsi, un dopage de 12.5% par l'aluminium conduit à une diminution des intensités des deux pics de Ni de 70% et de 14% pour les états s et p, respectivement. D'autre part, l'atome de Ni possède deux pics relatifs aux états d, l'un près de E_F et l'autre à environ 1.0 eV. On remarque que, l'intensité du second pic a diminué de $\sim 22\%$ par rapport à celle observée dans le binaire Ni_3Mn .

Chapitre III : Résultats et discussions

La courbe DOS de l'atome de Mn montre un pic pour la configuration spin-down des états p situé à la même position énergétique dans Ni_3Mn . L'ajout de l'aluminium, avec cette concentration, conduit à une diminution de l'intensité de ce pic. En outre, l'atome de Mn possède un pic aigu pour les états d situé à 1.0 eV. L'intensité de ce pic a augmenté d'environ 28% par rapport à celle du même pic dans le binaire. Par contre, l'atome de Al a un pic, pour les spins-down, relatifs aux états p situé à 1.0 eV et possède d'autres pics moins prononcés pour les états d.

Les résultats obtenus par le remplacement de 75% des atomes de Mn avec des atomes de Al, pour former un composé chimique ordonné $\text{L1}_2\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$, sont illustrés sur la figure III-16. Cette figure montre les courbes DOS des états électroniques s, p et d de chaque atome. Comme nous l'avons cité, l'atome de Ni présente deux pics, dans la configuration spin-down, propres aux états s et p centrés à la même énergie, 1.2 eV. L'intensité du pic des états Ni-s est de $\sim 43\%$ par rapport à celle des états Ni-p. Ainsi, le dopage par l'aluminium de 18.75% entraîne une diminution des intensités des deux pics de Ni par ~ 67 et 53% pour les états s et p, respectivement. D'autre part, l'atome de Ni présente deux pics relatifs aux états d, l'un près de l'énergie de Fermi et l'autre à environ 1.2 eV au-dessus de E_F . On constate que l'intensité du deuxième pic a baissé de $\sim 53\%$ relativement à celle relevée dans le binaire.

Le premier pic près de l'énergie de Fermi, pour les états Mn-p, est situé à 1.6 eV. Dans ce cas, l'ajout d'aluminium conduit comme susmentionné, à une diminution de l'intensité de ce pic. De plus, l'atome Mn possède deux pics relatifs aux états d, un pour la configuration spin-down et l'autre pour la configuration spin-up situés à 1.2 eV et -0.4 eV, respectivement. On voit que, l'intensité du pic (down) a augmenté par rapport à celle observée dans le composé binaire.

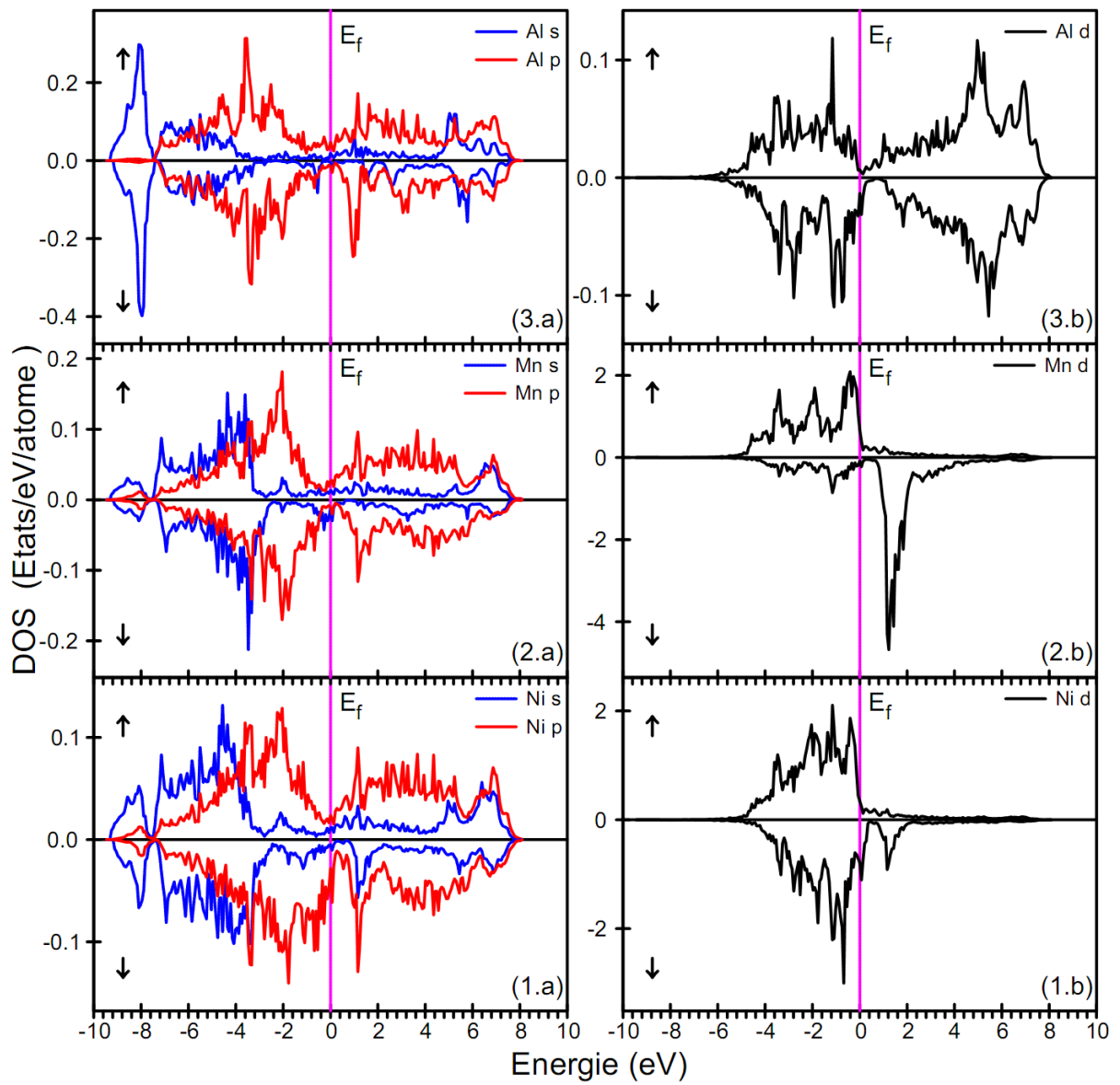


Fig. III-14 Densités d'états partielles PDOS de Ni, Mn et Al dans le composé ternaire $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$

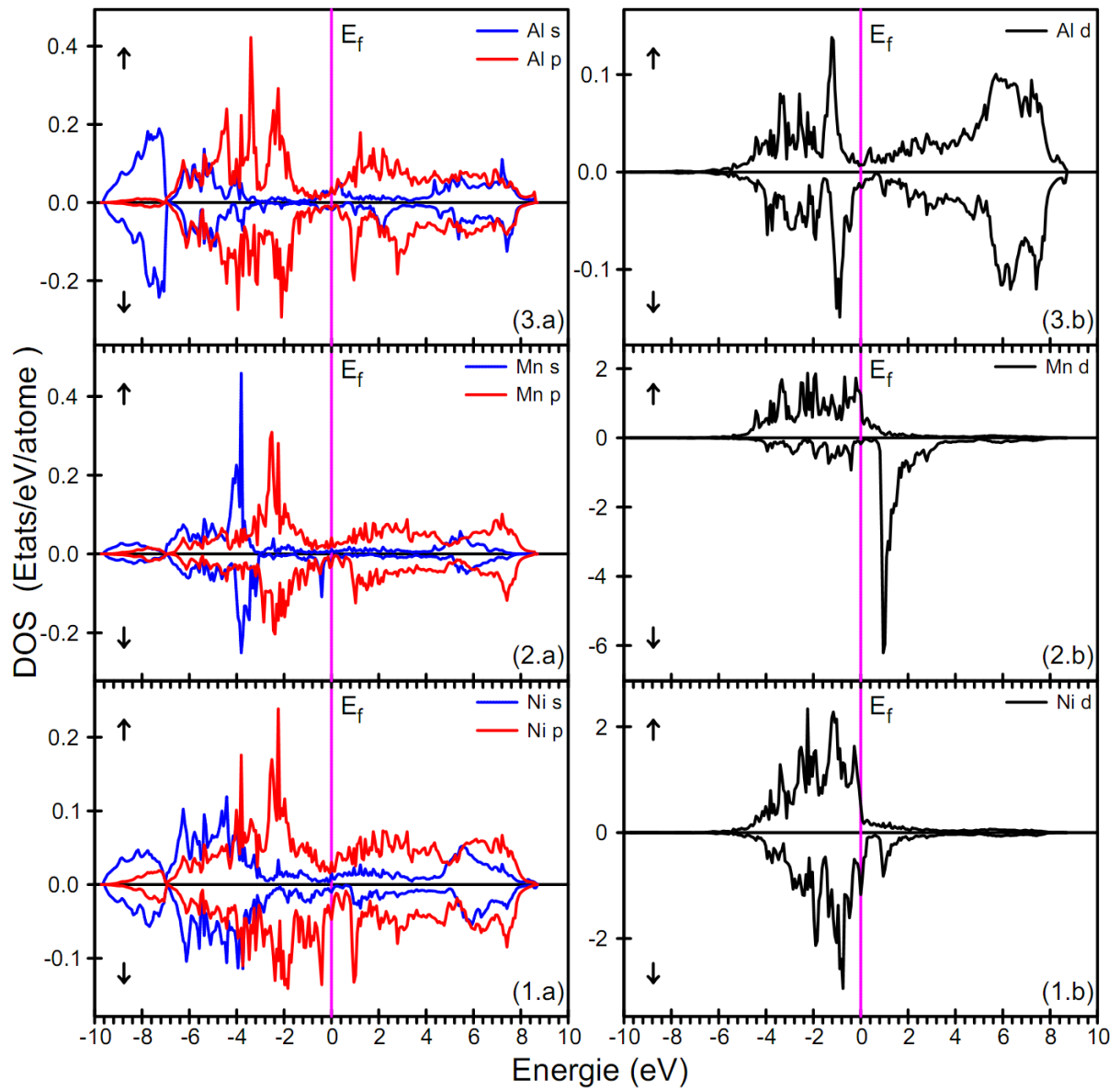


Fig. III-15 Densités d'états partielles PDOS de Ni, Mn et Al dans le composé ternaire $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$

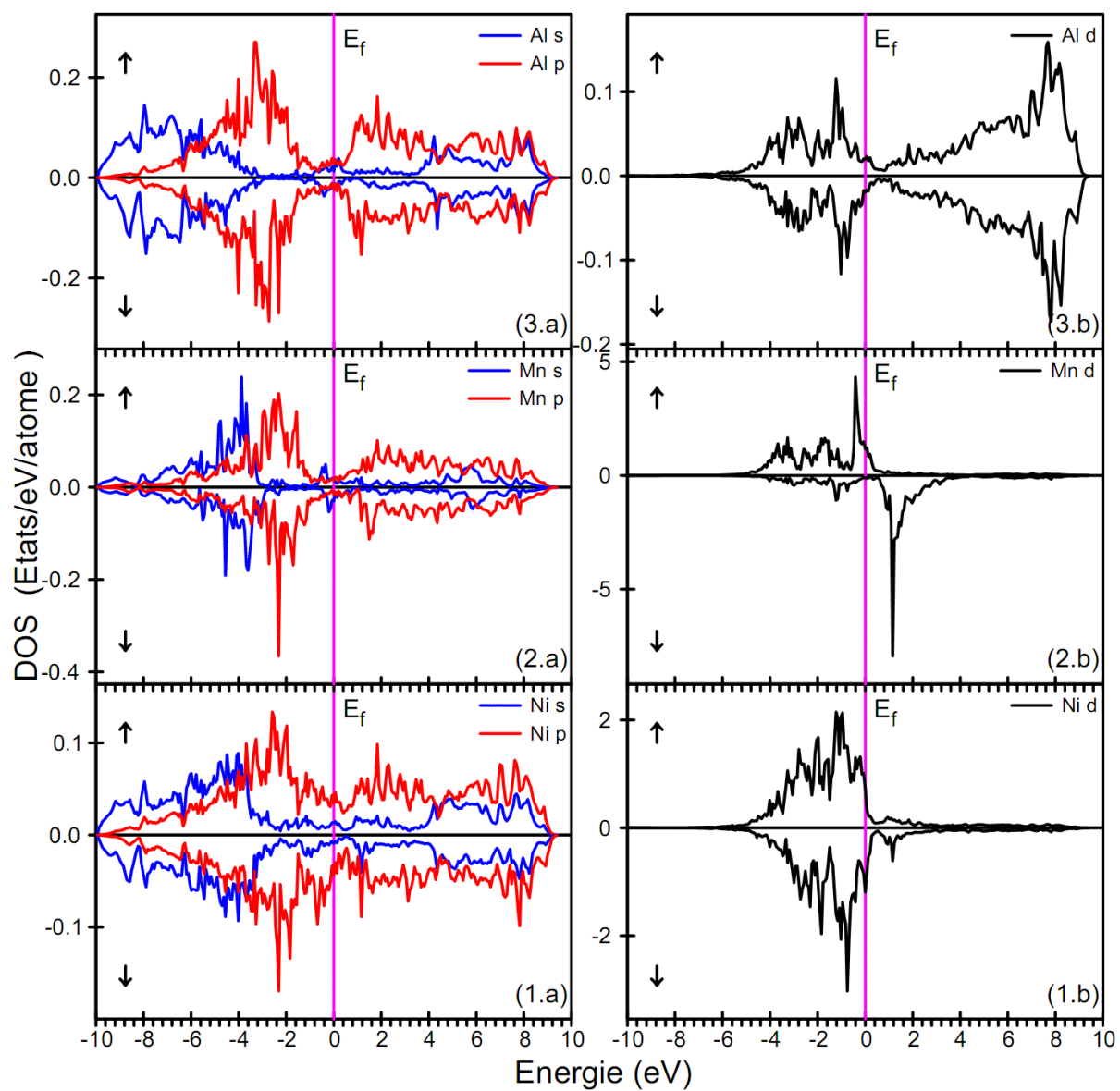


Fig. III-16 Densités d'états partielles PDOS de Ni, Mn et Al dans le composé ternaire $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$

➤ Comparaison

La principale différence entre les deux états de spin dans les composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ est le pic aigu propre aux états Mn-d pour les spin-down, qui est faible pour la concentration $x = 0.25$ et relativement intense pour les concentrations $x = 0.50, 0.75$ comparés à celui pour $x = 0$. Les changements de forme observés pour les deux orientations de spin sont la large bande avec des pics pour Ni_3Mn et la variété de pics pour le composé $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$.

Dans le cas de Ni_3Mn , on peut voir un grand pic large, avec une structure interne autour de 1.0 eV. Pour les états de spin minoritaire, la courbe DOS a une chute entre les deux pics principaux, et le niveau de Fermi se trouve considérablement sur le côté gauche de ce pic. La quantité de spin-up et spin-down avec les états s et p pour le cas de l'atome de Ni est presque la même, et les différences sont moins prononcées pour une teneur plus élevée d'atomes de Al. Par conséquent, la contribution des états s et p au moment magnétique sur les atomes de Ni est plutôt petite. Les états Mn-p sont semblables pour les deux orientations de spin indépendamment du petit changement d'énergie, en particulier pour $x = 0.75$.

Le fractionnement de la densité locale de spin des états Ni et Mn montre que le manganèse détermine essentiellement le moment magnétique dans la cellule. Dans tous les composés ($x \neq 0$), les états p décident du moment local pour Al et les états d sont à l'origine du moment magnétique pour Ni et Mn ; par conséquent, les états d sont en grande partie responsables sur l'établissement du moment magnétique dans les composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$.

2.4 Propriétés thermiques

Nous avons également calculé le coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ , dans les composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ à partir de la valeur $N(E_F)$ prise au niveau de Fermi sur la courbe DOS en utilisant la formule (III-1) [5].

Les valeurs de γ sont résumées dans le Tableau 6 ; elles sont beaucoup plus grandes par rapport à celles des métaux constituants, Ni, Mn et Al, dont les valeurs 7.04, 12.80, 1.35 $\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ [33] respectivement. Les plus grandes valeurs de γ , indiquent un fort impact de l'hybridation au niveau de Fermi. Nous notons que, les composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ et $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$ ont relativement les grandes valeurs, ce qui signifie qu'ils sont plus conducteurs que les composés Ni_3Mn et $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$.

Tableau 6 Énergie de Fermi, densité d'états au niveau de Fermi, et coefficient de chaleur spécifique électronique dans les composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$.

x	$E_F[\text{Ry}]$	$N(E_F)$ [Etats/Ry/cellule]	γ [mJ.mol ⁻¹ .K ⁻²]
0.00	0.669	492.150	85.263
	0.698 ^c		
0.25	0.682	459.511	79.609
0.50	0.695	675.416	117.014
0.75	0.706	705.034	122.145

^c Ref. [6]

La figure III-17 illustre le coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ , en fonction de la concentration x en aluminium.

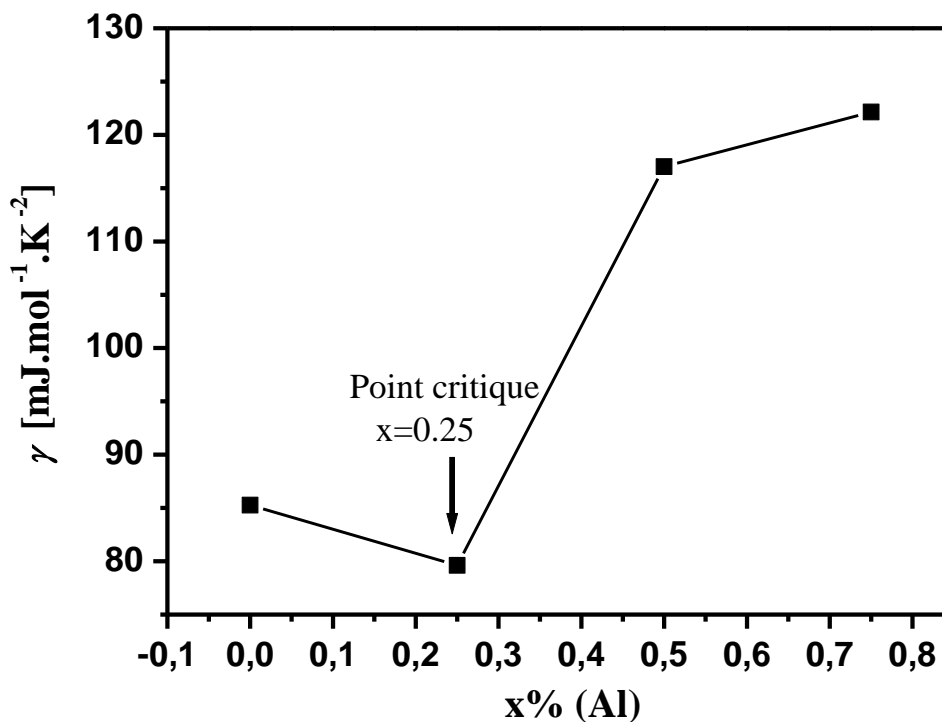


Fig. III-17 Coefficient de la chaleur spécifique électronique en fonction du pourcentage d'aluminium dans les composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$

La pente de la courbe est négative pour les faibles concentrations ($x \leq 0.25$). La substitution d'atomes de Al dans Ni_3Mn diminue le nombre de trous et déplace le niveau de

Fermi. Au-dessus de la concentration critique ($x > 0.25$), les pics de $N(E_F)$ pour les deux configurations de spins (up et down) se déplacent loin de E_F . Ainsi, pour les grandes concentrations x , γ augmente et le minimum se produit près de la concentration critique ($x = 0.25$). Cette figure prouve combien qu'à des concentrations élevées d'aluminium, les valeurs de γ sont anormalement élevées, et, qu'à de faibles concentrations, l'approche d'un comportement normal est indépendante de x .

2.5 Propriétés magnétiques

Les valeurs des moments magnétiques orbital, de spin et total des composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$ sont résumées dans le Tableau 7. Dans ces calculs, la structure ferromagnétique est supposée telle que la direction d'aimantation est parallèle à l'axe z .

Tableau 7 Moments magnétiques orbital, de spin et total dans les composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$.

x	$m_l[\mu_B]$			$m_s[\mu_B]$			Tot.
	Ni	Mn	Al	Ni	Mn	Al	$M_s[\mu_B]$
0.00	0.024	0.022	---	0.478	3.216	---	37.204
				0.520 ^j	3.140 ^j		
				0.300 ^h	3.180 ^h		
				0.320 ^c	3.200 ^c		
0.25	0.021	0.020	-0.001	0.396	3.236	-0.043	28.843
0.50	0.012	0.026	-0.000	0.264	3.059	-0.049	18.364
0.75	0.010	0.019	-0.000	0.200	2.987	-0.027	10.610

^j Ref. [4]

^h Ref. [27]

^c Ref. [6]

Les moments magnétiques orbital et de spin sur le site Ni dans tous les composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$ sont réduits avec l'augmentation de la concentration x . Cependant, sur le site de Mn, les valeurs des moments magnétiques orbitaux sont réduites pour $x = 0.25$ et 0.75 , sauf pour $x = 0.50$; pour les moments magnétiques de spin, les valeurs sont réduites pour les concentrations $x = 0.50$ et $x = 0.75$ sauf pour la concentration $x = 0.25$. Cette perturbation observée sur les moments magnétiques est due à l'hybridation $sp-d$. Le moment magnétique orbital est beaucoup plus faible comparé au moment magnétique de spin et ceci pour tous les composés.

Les valeurs obtenues pour les moments magnétiques, pour $x = 0$, sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux [4, 27].

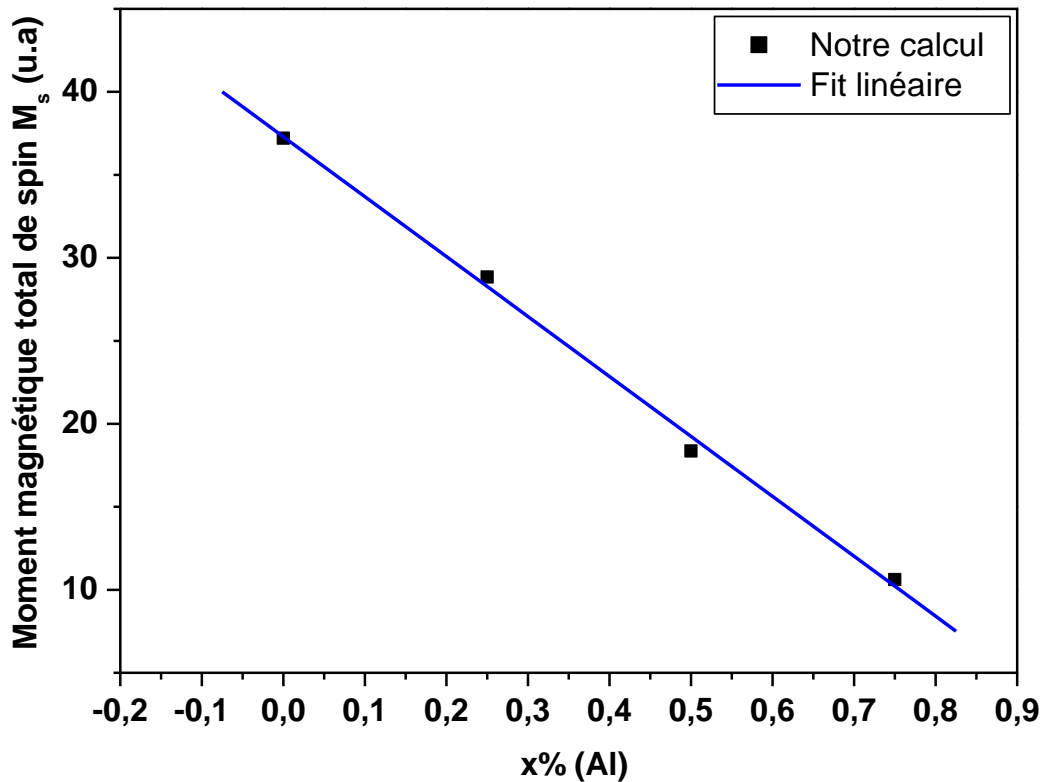


Fig. III-18 Aimantation totale de spin en fonction du pourcentage d'aluminium pour les composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$

La figure III-18 montre l'aimantation totale de spin en fonction du pourcentage d'aluminium dans les composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$. Il est clair que, cette courbe est linéaire et que le moment magnétique total de spin de ces composés est inversement proportionnel au pourcentage d'aluminium ajouté.

2.6 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du système métallique sont généralement dues aux deux transitions interbandes et intrabandes. Dans le régime de faible énergie, les transitions optiques peuvent provenir des deux transitions interbandes et intrabandes. Cependant, dans le régime de haute énergie, les contributions sont en majorité dues aux transitions interbandes. Pour cette raison,

pour obtenir une bonne précision, nous avons calculé les deux types de transitions. Dans cette section, nous avons d'abord fait la lumière sur nos calculs pour la conductivité optique (CO) pour les composés ternaires $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$, ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$), en utilisant la version scalaire relativiste en spin polarisé de la méthode des orbitales MT linéarisées.

La figure III-19 illustre les spectres de CO des différents composés sur la gamme d'énergie de 0.083 à 5.640 eV ; souvent, cette gamme est utilisée dans les mesures expérimentales [9]. Tous les spectres sont représentés par l'élargissement gaussien égal à 0.7 eV, qui ont été appliqués aux deux transitions interbandes et intrabandes.

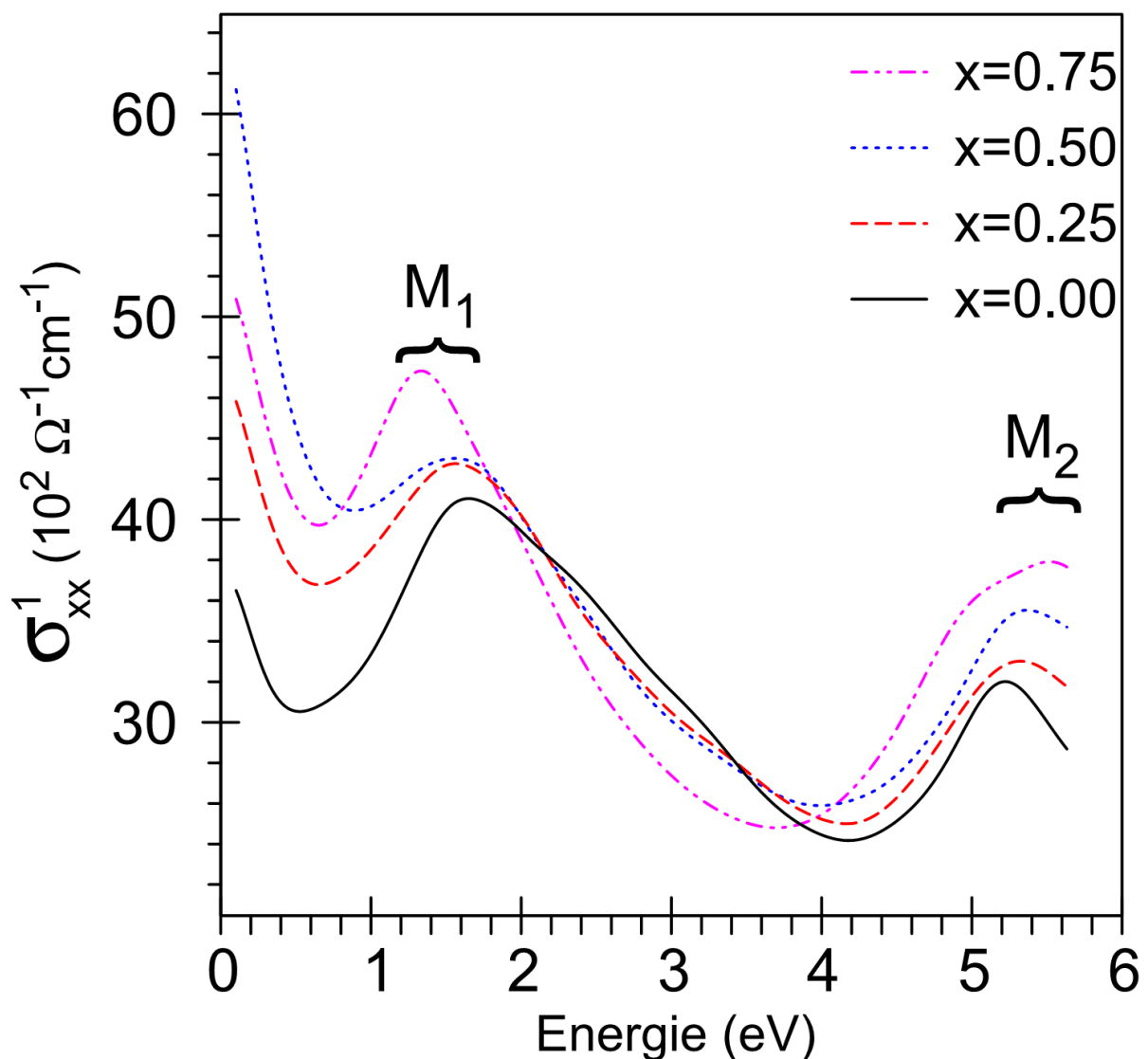


Fig. III-19 Conductivité optique des composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ en fonction de l'énergie

Chapitre III : Résultats et discussions

Aux basses énergies $\hbar\omega < 0.5 \text{ eV}$, les courbes de conductivité optique ont un comportement du type Drude. La conductivité optique est principalement due à l'absorption des électrons de conduction de type s et p provenant des différents éléments Ni, Mn, Al. Au-delà de 0.5 eV, la conductivité optique est principalement due à l'absorption des électrons de type d provenant des éléments Ni et Mn. Les spectres optiques varient qualitativement dans tous les composés lorsque l'énergie augmente, de sorte que nous pouvons distinguer deux maximums M_1 et M_2 autour de 1.0-2.0 et 4.6-5.6 eV, respectivement. Les courbes $\sigma(\omega)$ montrent qu'une forte bande d'absorption optique est observée dans la région de 1.5–4.4 eV ; son existence peut être expliquée par le grand pourcentage de nickel dans le composé. En effet, cette structure existe sur le spectre optique du nickel pur entre 2.0 et 4.6 eV.

Nous notons que, les courbes de conductivité optique ont la même forme, mais l'intensité et la localisation des maximums dépendent de la composition du composé. Dans les spectres de conductivité du composé binaire Ni_3Mn , les valeurs des maximums sont localisées à ~ 1.7 eV (plus proche de 1.66 eV [4]) et 5.2 eV.

L'addition d'atomes d'aluminium augmente de ~ 5 à 13% l'intensité du premier pic de CO dans les composés ; le centre du pic est déplacé monotonement vers des énergies plus faibles. D'après la courbe de la conductivité optique, le premier maximum est localisé autour de 1.4 eV dans le composé $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$. Pour le second maximum, son intensité augmente fortement avec l'augmentation de x ; quand on passe du composé Ni_3Mn au composé $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$, sa position ne subit pas un déplacement considérable.

Le seuil des transitions interbandes, situé à environ 0.5 eV, dans Ni_3Mn , se déplace vers les hautes énergies dans les composés quand la concentration d'aluminium x augmente ; il est situé à 0.6, 0.8, 0.7 eV pour $x = 0.25, 0.50, 0.75$, respectivement. À haute énergie, ($\hbar\omega > 0.8 \text{ eV}$), un changement spectaculaire est observé sur les deux bandes de Ni et Mn. La forte interaction entre ces deux bandes, lorsque la concentration d'aluminium augmente, a conduit à une répulsion entre elles ; en effet, les sommets des deux bandes se déplacent vers les faibles énergies pour le premier pic et vers les hautes énergies pour le second.

Les positions des deux structures dans les composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ sont données dans le Tableau 8, où ΔM représente l'écart entre les positions des deux valeurs maximales. Dans notre cas, cet écart augmente régulièrement de 0.2 eV quand x augmente. Lorsque la

Chapitre III : Résultats et discussions

concentration de Al augmente, les spectres $\sigma(\omega)$ montrent une extension des deux structures de Mn et Ni, avec une augmentation sensible de l'amplitude de leur conductivité optique.

Tableau 8 Positions des maximums M_1 et M_2 des deux structures de Ni et Mn, respectivement, dans les composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$. ΔM représente l'écart entre les deux structures.

x	M_1 [eV]	M_2 [eV]	ΔM [eV] = $M_2 - M_1$
0.00	1.7	5.2	3.5
0.25	1.6	5.3	3.7
0.50	1.5	5.4	3.9
0.75	1.4	5.5	4.1

Les courbes de conductivité optique peuvent être comprises à partir des courbes de la densité d'états électronique DOS. Comme on le voit sur les figures III-13 à III-16, les DOS des composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$, pour les électrons minoritaires et majoritaires montrent une grande structure au-dessus de l'énergie de Fermi. Ainsi, les transitions dans ces états inoccupés par des états occupés en dessous de l'énergie de Fermi sont responsables de la forme du spectre de conductivité optique aux faibles énergies.

Nous avons vu que la structure électronique des composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$ dépend de x, il en est de même pour les spectres d'absorption optique. Les changements observés dans les profils des spectres de la CO des composés ternaires $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$ sont liés à la transformation de la $N(E)$ des états occupés de la bande de valence ; où, en effet, des transitions des électrons de type s et p de Al peuvent être effectuées dans le sens de remplir la bande d de Ni et aussi des transitions des électrons de types p et d de Mn qui peuvent avoir lieu dans le sens de remplir toujours cette même bande.

De toute évidence, au voisinage du zéro de l'énergie, la valeur de la conductivité optique dans les composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$ ($x \neq 0$) est plus élevée par rapport à celle du composé Ni_3Mn . Ceci confirme le rôle de l'aluminium avec le nickel ainsi que d'autres éléments (dans ce cas le manganèse) dans l'amélioration de la conductivité optique, comme nous avons mentionné dans la littérature [31]. Enfin, la forme générale de la conductivité optique est proche de celle de la littérature [9].

2.7 Conclusion

En résumé, nous avons effectué des calculs des premiers principes pour étudier les composés ternaires $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$, en utilisant la méthode SPR-LMTO basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. La substitution de Al par Mn dans un composé intermétallique Ni_3Mn conduit à des modifications importantes et remarquables des propriétés électroniques, magnétiques et optiques. La forme des courbes de densité d'états partielles PDOS de Ni et de Mn change avec la concentration de l'aluminium introduit dans le composé Ni_3Mn .

L'amplitude des courbes de densité des états d de Ni dans la bande de conduction, dans tous les composés, est nettement plus grande pour le spin-down que pour le spin-up et ce sont des états qui décident de la valeur du moment magnétique local de Ni. Les valeurs du coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ , dans tous ces composés, sont beaucoup plus importantes que celles des métaux constituants, ce qui indique un fort impact de l'hybridation à l'énergie de Fermi. Cette hybridation entre les états sp-d conduit à un remplissage partiel de la bande d des atomes de Ni, à partir des bandes s-p des atomes de Al et à partir des bandes p-d des atomes de Mn. Le fractionnement de la densité locale de spin des états Ni et Mn montre que le manganèse détermine essentiellement le moment magnétique dans la cellule. La plupart des résultats de calcul des moments magnétiques sur les différents sites atomiques du composé montrent la diminution du moment magnétique de Ni et de Mn avec l'augmentation de la teneur en Al.

Les spectres de conductivité optique des composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$, montrent l'existence de deux structures optiques propres à Ni et à Mn, sensibles à la concentration de l'aluminium. En effet, l'augmentation de la concentration de Al conduit à une modification importante de l'allure des courbes de la conductivité. Cette modification est observée par le déplacement des deux structures de Ni et Mn, à basse et à haute énergie, en raison de la forte hybridation entre les électrons de Ni et de Mn, et conduit à une augmentation de l'amplitude de la conductivité optique.

En conclusion, l'étude réalisée sur les composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ montre que l'ajout de l'aluminium par substitution au manganèse, maintient le caractère ferromagnétique, conduit à une diminution du moment magnétique et améliore la conductivité.

Bibliographie

- [1] Sauthoff, G. : Intermetallics, pp. 47–47. Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1995)
- [2] Boucetta, S., Zegrar, F. : Acta Phys. Polon. A **125**, 54–59 (2014)
- [3] Kourov, N. I., Korolov, A. V. : J. Exp. Theor. Phys. **113**, 842–848 (2011)
- [4] Kulkova, S. E., Valujsky, D. V., Kim, J. S., Lee, G., Koo, Y. M. : Physica B **322**, 236–247 (2002)
- [5] Kumar, M., Nautiyal, T., Auluck, S. : J. Alloy. Compd. **486**, 60–65 (2009)
- [6] Nautiyal, T., Auluck, S. : Phys. Rev. **47**, 12921–12924 (1993)
- [7] Okazaki, T. : Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 1537–1541 (1995)
- [8] Iotova, D., Kioussis, N., Lim S. P. : Phys. Rev. B **54**, 14413–14422 (1996)
- [9] Knyazev, Yu. V., Kourov, N. I. : Phys. Solid State **53**, 2486–2489 (2011)
- [10] Kaya, S., Kussmann, A. : Zeits. f. Phys. **72**, 293–309 (1931)
- [11] Thompson, N. : Proc. Phys. Soc. **52**, 217–228 (1940)
- [12] Shinohara, T., Takasugi, T., Yamauchi, H., Kamiyama, T., Yamamoto, H., Izumi, O. : J. Magn. Magn. Mater. **53**, L1–L4 (1985)
- [13] Ebert, H. : Phys. Rev. B **38**, 9390–9397 (1988)
- [14] Solovyev, I. V., Liechtenstein, A. I., Gubanov, V. A., Antropov, V. P., Andersen, O. K. : Phys. Rev. B **43**, 14414–14422 (1991)
- [15] Krasovskii, A. E. : Phys. Rev. B **60**, 12788–12798 (1999)
- [16] Andersen, O. K. : Phys. Rev. B **12**, 3060–3083 (1975)
- [17] Hohenberg, P., Kohn, W. : Phys. Rev. **136**, 864–871 (1964)
- [18] Kohn, W., Sham, L. J. : Phys. Rev. **140**, 1133–1138 (1965)

- [19] Perlov, A., Yaresko, A., Antonov, V. : PY-LMTO, a Spin-polarized Relativistic Linear Muffin-tin Orbitals Package for Electronic Structure Calculations. Unpublished
- [20] Perdew, J. P., Wang, Y. : Phys. Rev. B **45**, 13244–13249 (1992)
- [21] Blöchl, P. E., Jepsen, O., Andersen, O. K. : Phys. Rev. B **49**, 16223–16233 (1994)
- [22] Brandes, E. A., Brook, G. B. : Smithells metals reference book. Seventh ed., pp. 135–142. Bath Press, Great Britain (1992)
- [23] Volodin, S. A., Simakov, V. I., Tukhfatullin, A. A. : Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz. No. **6**, 82–88 (1988)
- [24] Elliot, R. P. : Constitution of Binary Alloys, First Supplement, McGraw-Hill, New York (1965)
- [25] Hansen, M., Anderko, K. : constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York (1958)
- [26] Calvayrac, Y, Veyssie, J. J. : Phys. Status Solidi A **60**, 173 (1980)
- [27] Shull, C. G., Wilkinson, M. K. : Phys. Rev. **97**, 304–310 (1955)
- [28] Kassner, M. E. : Fundamentals of creep in metals and alloys. 2nd ed., pp. 217–217. Elsevier Science, USA (2009)
- [29] Miracle, D. B. : Acta Metall. Mater. **41**, 649–684 (1993)
- [30] Deevi, S. C., Sikka, V. K., Liu, C. T. : Prog. Mater. Sci. **42**, 177–192 (1997)
- [31] Kaufman, J. G. : Introduction to aluminum alloys and tempers. First ed., Applications for aluminum alloys and tempers, pp. 105–106. ASM international, USA (2000)
- [32] Furdyna, J. K. : J. Appl. Phys. **64**, R29–R64 (1988)
- [33] Stewart, G. R. : Rev. Sci. Instrum. **54**, 1–11 (1983)

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons effectué des calculs de premiers principes pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés binaires Ni_3X ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}$) et ternaires $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$), en utilisant la méthode SPR-LMTO basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La substitution de X par Mn, Fe et Al dans le composé intermétallique Ni_3X et la substitution de Mn par Al dans un composé intermétallique Ni_3Mn conduit à des modifications importantes et remarquables des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques. Les courbes de densité d'états de Ni changent lorsque X est remplacé par Mn, Fe et Al dans le composé Ni_3X . Dans le composé Ni_3Mn dopé par Al, les courbes de densité d'états de Ni et de Mn changent d'une manière spectaculaire ; ces mêmes changements sont observés sur les autres propriétés.

Le nombre des états électroniques d (électrons de type d) de Ni dans la bande de conduction, dans tous les composés étudiés, est nettement plus grand pour le cas des électrons dans la configuration spin-down ; ces états décident de la valeur du moment magnétique local de Ni. La valeur du coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ , dans les composés ternaires, est beaucoup plus grande par rapport à celle des métaux constituants, ce qui indique une forte hybridation au niveau de Fermi.

Les spectres de conductivité optique des composés Ni_3X sont dominés par deux structures optiques provenant des deux éléments Ni et X. Ces structures subissent des changements au niveau de leurs formes, leurs intensités ainsi que leurs positions causées par le changement de l'élément X. Principalement, le changement est observé à travers le mouvement des deux structures de Ni et X, vers les basses et hautes énergies, respectivement, en raison de la forte interaction entre les électrons des deux éléments (Ni et X).

Les spectres de conductivité optique des composés $\text{Ni}_3\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x$, montrent aussi l'existence de deux structures optiques propres à Ni et à Mn, sensibles à la concentration de l'aluminium. En effet, l'augmentation de la concentration de l'aluminium conduit à une modification importante de l'allure des courbes de la conductivité optique. Cette modification est observée par le déplacement des deux structures de Ni et de Mn, à basse et à haute énergie, en raison de

Conclusion Générale

la forte hybridation entre les électrons de Ni et de Mn, et conduit à une augmentation de l'amplitude de la conductivité optique.

En conclusion, l'étude réalisée sur les composés Ni_3X montre que Ni_3Al a une meilleure conductivité par rapport aux deux autres composés binaires Ni_3Mn et Ni_3Fe ; par contre, les composés, Ni_3Fe et Ni_3Mn ont des moments magnétiques plus importants par rapport à celui de Ni_3Al . Aussi, les composés Ni_3Mn et Ni_3Al sont caractérisés par des valeurs plus grandes du coefficient de la chaleur spécifique électronique par rapport à celle du composé Ni_3Fe .

De même, l'étude réalisée sur les composés $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$ montre que la substitution du manganèse par l'aluminium maintient le caractère ferromagnétique, conduit à une diminution du moment magnétique sur les sites des éléments magnétiques et améliore la conductivité optique.

En perspectives, il reste à faire le dopage du composé Ni_3Fe par l'aluminium et le dopage du composé Ni_3Mn par le fer. Il reste également de voir les propriétés du ternaire $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$ aux faibles concentrations.