

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université Ibn Khaldoun – Tiaret*



*Faculté des Sciences de la Matière*  
*Département de Physique*

## **Mémoire**

*Présenté par :*

*M<sup>elle</sup> : Mahia Bakhta*

*M<sup>elle</sup> : Zekaik Ahlem*

*Pour obtenir le diplôme de*

### **Master**

**Filière : Physique**  
**Spécialité: Génie des matériaux**

**Sujet :**

**ETUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DES  
ALLIAGES HEUSLER PAR LA METHODE FP-LMTO**

**Soutenu le : 11 juin 2015**

**Devant le jury:**

**Président : Mm M. Drissi                      MCB**

**Examineur : Mr A.ADJAJ                      MCA**

**Encadreur : Mr N. Bettahar                      MCB**

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

✚ *Mes très chers parents*

✚ *Mes frères Mohamed Chamse elddin.*

✚ *Me sœur Fatima*

✚ *Toute ma famille Salika, Noura, Zahra.*

✚ *Tous mes amis Zelkani Amina ,Dani Latifa.*

✚ *Mon marie Naceur*

*Ahlem*

# Remerciements

*Tout d'abord je tiens à remercier **Dieu** le tout puissant,  
de m'avoir permis*

*D'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour avoir donné beaucoup de  
Patience et de courage.*

*je tiens avant tout à remercier mon Directeur de thèse,  
Monsieur **Bettahar Noureddine** qui m'a proposé ce sujet.*

*Sa disponibilité, la clarté de ses explications, sa patience,*

*sa détermination et la liberté de manœuvre*

*qu'il m'a accordée ont été pour nous*

*un exemple et un soutien particulièrement*

*efficaces dans les moments de doute.*

*je tiens à remercier Mr **Bouadi Mohamed**,*

*Mr **Daho Bouabdellah***

*Je tiens à remercier ensuite l'ensemble des membres du jury.*

*Mr A.ADJAJ et Mm **Drissi Mokhtaria***

*je tiens également à remercier Mm **Mabrek Houria***

*et aussi Nous tenons à remercier*

***Boumethred Torkia***



# Dédicace

*Grâce à mon "Dieu" Je dédie ce modeste travail à :*

*Les plus chères personnes dans ma vie : Ma mère et mon père.*

*Mes chers frères :*

*Mohamed, noureddine, AbdJaziz, Aiman Ismail.*

*Toute ma famille: Amina*

*Tous les professeurs et les enseignants de département  
physique à l'université de Tiaret*

*Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont  
encouragé: Zelhani Amina karsawi Sarha.*

*Bakhta*

## Liste des figures

<b>Figure. I.1:</b> Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs .....	4
<b>Figure. I.2 :</b> Structures C1b et L21 des alliages Half et full Heusler .....	6
<b>Figure. I.3 :</b> Trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Full-Heusler. La phase $L_{21}$ est à droite, la phase $B_2$ est au centre et la phase $A_2$ est à droite .....	7
<b>Figure .II-1 :</b> Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab .....	25
<b>Figure. I.1:</b> Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs .....	38
<b>Figure. IV. 1 :</b> Structures cristallines des alliages de heusler $Ti_2MnZ$ avec $Z=Al, Ga, Ge, Sn, Si, In$ ) dans la phase $L_{21}$ .....	39
<b>Figure. IV-2 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Ti_2MnIn$ (courbe de minimisation de l'énergie totale en fonction du volume .....	40
<b>Figure. IV-3 :</b> Courbe de minimisation de l'énergie totale en fonction de volume de l'alliage de heusler $Ti_2 MnAl$ .....	41
<b>Figure. IV-4 :</b> Courbe de Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage de heusler $Ti_2 MnGa$ .....	41
<b>Figure. IV-5 :</b> Courbe de Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage de heusler $Ti_2MnSi$ .....	42
<b>Figure. IV-6 :</b> Courbe de Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage de heusler $Ti_2 MnGe$ .....	42
<b>Figure. IV-7 :</b> Courbe de Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage de heusler $Ti_2 MnSn$ .....	43

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau IV.1:</b> Les valeurs des paramètres de maille calculée, les valeurs des modules de compression et la dérivée du module de compression.....	44
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### *Chapitre I : Généralités sur les alliages Heusler*

I.1. Introduction.....	4
I.2. Nomenclature des alliages Heusler.....	5
I.2.1. Alliage Heusler .....	5
I.3. Structure cristalline .....	5
I.3.1. Les phases des heusler .....	6
I.4. Les propriétés structurales et caractérisation de alliage de heusler .....	7
I.5. Applications à la spintronique.....	8
Conclusion.....	9
Référence.....	10

### *Chapitre II : Méthode de calcul*

II.1. Introduction .....	13
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	13
II.3. Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	14
II.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	14
II.3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	15
I.4 Equations de Kohn-Sham .....	15
II.5. La méthode de calcul FP-LMTO .....	17
II.5.1. Introduction .....	17
II.5.3. Instruction de base .....	17
II.5.3.1. Fonction de base .....	18
II.5.4. Sphères Muffin-Tin .....	19
II.5.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs .....	20
II.5.5. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel fonctions».....	21
II.5.5.1. Propriétés de base .....	21
II.5.6. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO .....	22
II.6. Le code de calcul Mstudio Mindlab .....	23
Références.....	25

*Chapitre III : l'équation d'état*

<b>III. Introduction .....</b>	<b>28</b>
<b>III.2.Origine thermodynamique .....</b>	<b>28</b>
<b>III.3.Exemples d'équation d'état .....</b>	<b>31</b>
<b>III.4.Equation de Brich –Murnaghan .....</b>	<b>31</b>
<b>III.5..Équation de Muranghan .....</b>	<b>33</b>
<b>Références.....</b>	<b>34</b>

*Chapitre III : Résultats et Discussions*

<b>IV.1-Introduction .....</b>	<b>37</b>
<b>IV.2-Détails de calcul et description de la structure des alliages de heusler.....</b>	<b>38</b>
IV.2.1. Méthode de calcul .....	38
IV.2.2 .Description de la structure .....	38
<b>Références.....</b>	<b>45</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>46</b>

*Introduction générale*

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc. La compréhension des propriétés physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales. Les techniques de calcul de la structure mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories :

- Les méthodes empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes Ab-initio (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

La méthode FP-LMTO (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LMTO n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

Notre objectif est l'étude des propriétés structurales des alliages de Heusler. Pour ceci, en utilisant le code LM TART (Code Mstudio MandLab), cette étude base sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la méthode FP-LMTO implémentée dans le code Mstudio Mindlab.

Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit :le chapitre I présente des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés.

Le chapitre II donne une idée générale sur l'ensemble des outils numériques notamment la méthode de calcul basé sur la DFT et méthode FP-LMTO implante dans le code MStudio Mindlab.

Le chapitre III, nous détaillerons une démonstration sur l'équation d'état de muranghan.

Le chapitre IV regroupe l'essentiel du travail proprement dit. Les résultats obtenu et discussions. Enfin une conclusion générale récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants.

C

*chapitre I*

Généralités sur les

alliages Heusler

### I.1.Introduction :

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux mêmes [1,2].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom des alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi conducteurs ou métalliques avec une stoechiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01 (Full heusler). La figure I.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

**$X_2YZ$  Heusler compounds**

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.61	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

**Figure I.1** : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Les alliages de Heusler  $X_2YZ$  ainsi que leurs multiples composés ont attiré un grand intérêt ce dernier siècle dû à la possibilité de l'étude, conduisant à une séries de phénomènes magnétiques très intéressants [3, 4, 5, 6, 7] .

Les premiers alliages de Heusler étudiés étaient de la forme  $X_2YZ$  cristallisant dans la structure  $L_{21}$ , qui se compose de quatre sous mailles CFC, dont deux sont occupés par les mêmes atomes X.

## 2. Nomenclature des alliages de Heusler :

Les alliages de Heusler, se divisent en deux familles, l'une avec la composition 01:01:01 qui s'appelle (Half-Heusler) de formule générale XYZ, et l'autre avec la composition de 02:01:01 nommée (Full-Heusler).

Dans ce mémoire nous avons étudié la 2<sup>ème</sup> Famille de formule  $X_2YZ$ .

### 2-1. Alliage Heusler (full heusler) :

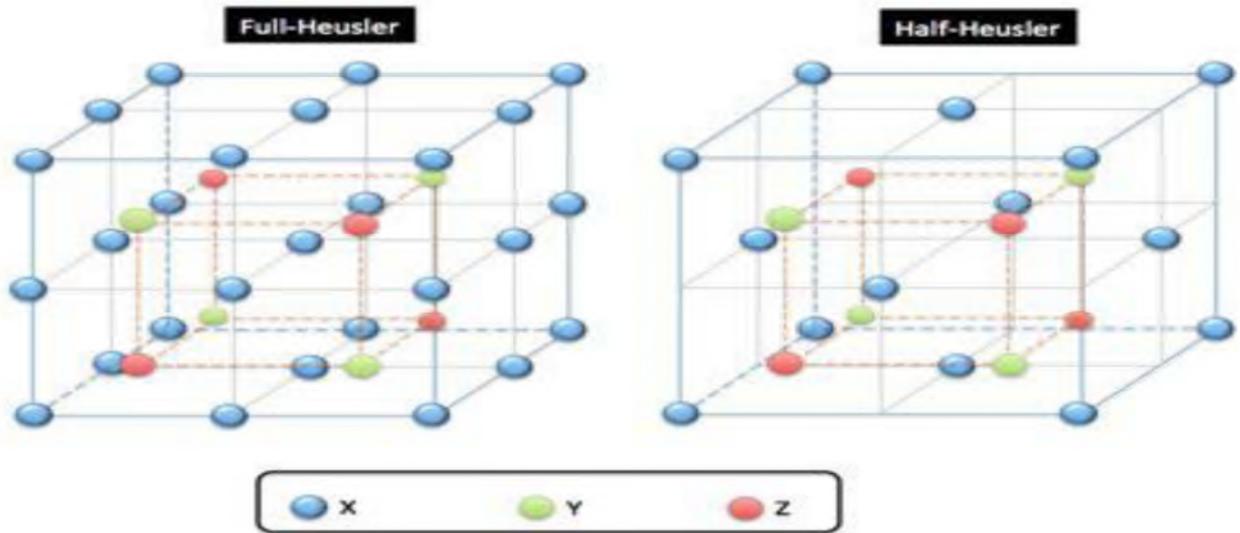
Les alliages de Heusler ont souvent été compris comme alliages ternaires de type ferromagnétique, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin par exemple  $Co_2MnSi$ ,  $Fe_2VAl$  [8].

### 1.3. structure cristalline

Les alliages de Heusler « Full heusler » se cristallisant dans une structure cubique face centre, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). Ce type de structure full Heusler peut être vu comme une interpénétration de 4 sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z. Les positions occupées sont A (0, 0, 0), B (1/2, 1/2, 1/2), et C (1/4, 1/4, 1/4) et D (3/4, 3/4, 3/4).

Le réseau est composé de 4 sous cellules CFC qui s'interpénètrent.

La cellule unité est CFC avec quatre atomes comme base, par exemple  $CoMnSb$  : Le Co à (0, 0, 0), Mn à (1/4, 1/4, 1/4), un site vacant à (1/2, 1/2, 1/2) et Sb à (3/4, 3/4, 3/4) dans les coordonnées de Wyckoff. Dans le cas des alliages de full Heusler l'emplacement vide est occupé par un atome de Co. Noter également que si tous les atomes étaient identiques, le réseau serait simplement le CC (cubique centrée) [9].



**Figure I.2 :** Les structures  $C_{1b}$  et  $L_{21}$  des alliages half et full Heusler.

### *1.3. Les phases des heusler*

Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous trois phases cristallographiques différentes. La première phase, est la phase  $L_{21}$  où tous les atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase, est la phase  $B_2$  où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes.

Finalement, la troisième phase, est la phase  $A_2$  où tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes. Les trois phases sont représentées sur la figure 1.3.

L'ordre cristallographique peut modifier significativement les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation ou la température de Curie.[10]

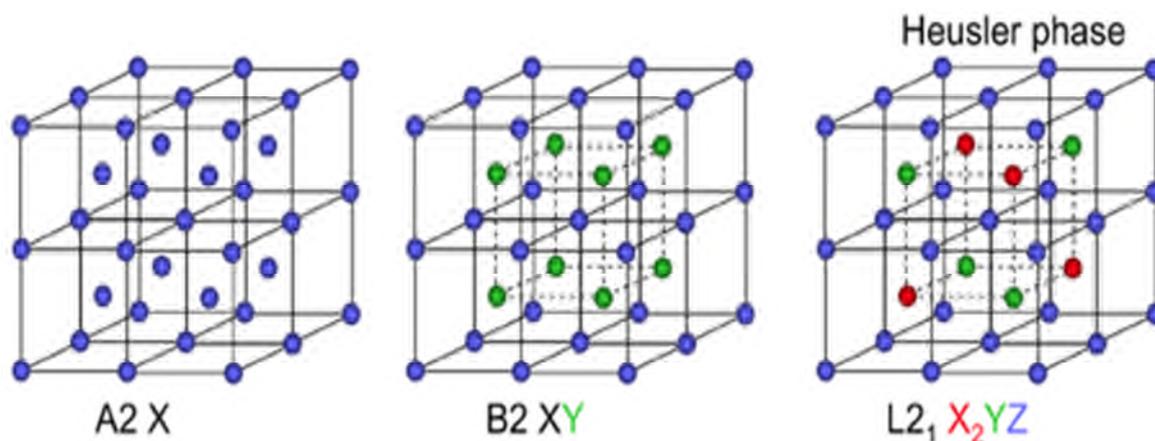


Figure .I.3 – les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Full-Heusler. La phase  $L_{21}$  est à droite, la phase  $B_2$  est au centre et la phase  $A_2$  est à gauche.

#### I.4. Les propriétés structurales et caractérisation des alliages de Heusler

Les propriétés des alliages de Heusler sont fortement dépendantes de l'arrangement atomique. Une inter mixture partielle peut modifier distinctement la structure électronique. Comme décrit précédemment, les alliages full-Heusler sont des structures cubique face centre remplies et qui sont étroitement liées aux semi-conducteurs binaires. L'interaction de liaison covalente joue un rôle important et leur ordre cristallin est conservé à la température de composition [11]. Ainsi, un désordre structural conduisant à une occupation des sites de réseau vacants ne se produit que rarement dans les alliages semi-Heusler, alors que les phases  $X_2YZ$  présentent souvent des quantités considérables de désordre atomique.

Une caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacants, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage  $Co_2MnSi$ , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage,  $Co_2FeGa$  supérieure à 1100 K [12]. A différence d'autres demi-métaux comme la magnétite ( $Fe_3O_4$ ), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs. En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heusler possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible.

En effet, Liu et al[13]. , ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  est de  $0,6 \times 10^{-4}$ .

Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau, ainsi, ces alliages pourraient remplacer le YIG dans les dispositifs hyperfréquences actuels. Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ , avec une valeur de  $1 \times 10^{-3}$  [14], et l'alliage  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  avec une valeur de  $3 \times 10^{-3}$  [15]. Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages Heusler sont loin des prédictions théoriques.

Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionné est la capacité de certain alliage de Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique, à beaucoup été étudiée dans l'alliage  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champs relativement faibles.

### **I.5-Applications à la spintronique :**

L'extraordinaire effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches magnétiques découvertes en 1986 par P. Grünberg et A. Fert a révolutionné le domaine de la technologie de l'information. Aujourd'hui, nous sommes en plein essor du développement industriel de la spintronique, par exemple les valves de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques.

Dans une telle valve de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince couche métallique non magnétique.

Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement [16].

**Conclusion :**

Les alliages de Heusler présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles, comme une forte aimantation, une température de Curie élevée et un faible amortissement magnétique. Cependant, une difficulté liée à l'utilisation des alliages de Heusler sous forme de couches minces provient de la nécessité qu'ils soient épitaxés et ordonnés (phase  $L2_1$ ) afin qu'ils présentent des propriétés ferromagnétiques convenables (aimantation à saturation élevée, faible facteur d'amortissement magnétique . . .).

Malgré des nombreux travaux sur ces alliages, beaucoup de mécanismes restent mal compris, comme montré par les écarts entre prédictions théoriques et résultats expérimentaux. Cela justifie le fait que, plus de cent ans après sa découverte, le nombre de travaux sur ces alliages ne cessent de s'agrandir.

**Référence :**

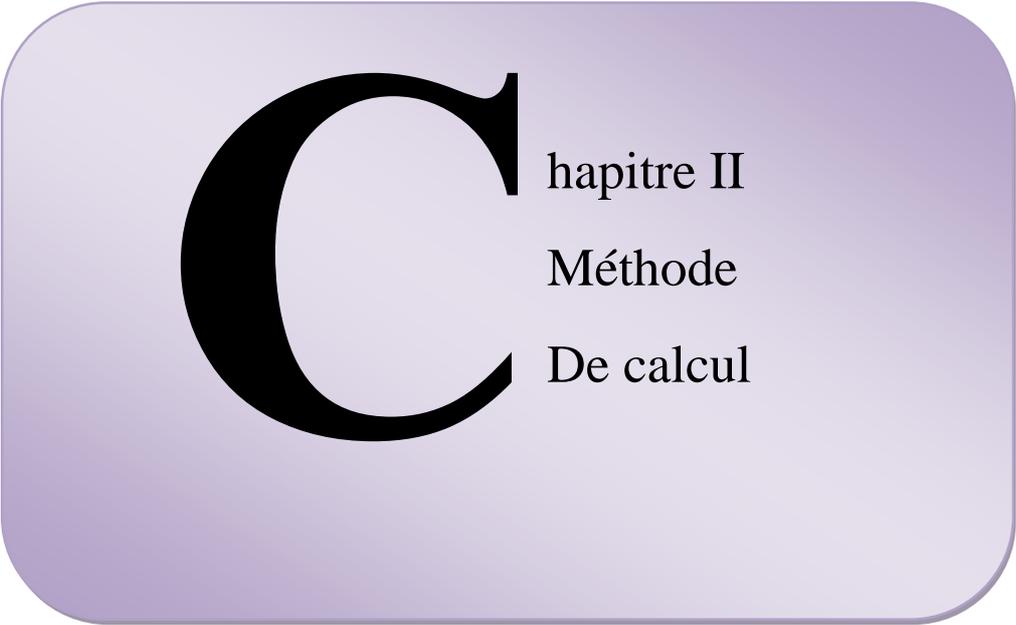
- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Husler, Verh DPG 5(1903) 219
- [3] Heusler F 1903 Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 219
- [4] Webster P J and Ziebeck K R A, in Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2. edited by H.R.J.Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 19, Pt.c (Springer-Verlag, Berlin).
- [5] Ziebeck K R A and Neumann K -U, in Magnetic Properties of Metals, edited by H. R. J. Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 32/c (Springer, Berlin), 2001.
- [6] Pierre J, Skolozdra R V, Tobola J, Kaprzyk S, Hordequin C, Kouacou M A, Karla I, Currat R and Lelièvre-Berna E 1997 J. Alloys Comp. 262-263 101
- [7] Tobola J, Pierre J, Kaprzyk S, Skolozdra R V and Kouacou M A 1998 J. Phys.: Condens. Matter 10 1013; Tobola J and Pierre J 2000 J. Alloys Comp. 296 243; Tobola J, Kaprzyk S and Pecheur P 2003 Phys. Status Solidi (b) 236 531..
- [8] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439 (2006)95.
- [9] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 134428 (2002). Galanakis I 2002 Phys. Rev. B 66 012406; Galanakis I and Mavropoulos Ph 2003 Phys. Rev. B 67 104417; Mavropoulos Ph, Galanakis I and Dederichs P H 2004 J. Phys.: Condens. Matter 16 4261; S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat 9 (2010)541.
- [10] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy. Journal of the Physical Society of Japan, 19:1494–1495, 1964.
- [11] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, Dalton Trans 39 (2010) 10154.
- [12] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :1827, 2000.
- [13] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and

William H. Butler. Origin of low Gilbert damping in half metals. *Applied Physics Letters*, 95:022509, 2009.

[14] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki. Low damping constant for Co<sub>2</sub>FeAl Heusler alloy films and its correlation with density of states. *Journal of Applied Physics*, 105 :07D306, 2009.

[15] R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki. Anisotropic intrinsic damping constant of epitaxial Co<sub>2</sub>MnSi heusler alloy films. *Japanese journal of applied physics*, 46:L205–L208, 2007.

[16] Kirillova M N, Makhnev A A, Shreder E I, Dyakina V P and Gorina N B 1995 Phys. Status Solidi (b) 187 231.



**C**hapitre II  
Méthode  
De calcul

## II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly électroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier [1-3]. Le formalisme de la DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et allant au-delà de la HFA (approximation de Hartree Fock), à travers une prise en compte des effets de corrélation dans ses études des propriétés physiques de l'état fondamental des systèmes poly électroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (XC) ont révélé une meilleure précision de calculs des énergies des systèmes poly électroniques. Les corps qui se trouvent dans la structure cristalline sont des atomes (électrons et noyaux)

$$H = - \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\hbar^2}{2M\alpha} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{\alpha,\beta>\alpha} \frac{Z\alpha Z\beta e^2}{r\alpha\beta} - \sum_{\alpha,i} \frac{Z\alpha e^2}{r\alpha i} + \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{II. 1}$$

$$T_{\alpha} = - \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\hbar^2}{2M\alpha} \nabla_i^2 \right) : \text{Énergie cinétique de noyau.}$$

$$T_I = - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) : \text{Énergie cinétique d'électron.}$$

$$V_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha,\beta>\alpha} \frac{Z\alpha Z\beta e^2}{r\alpha\beta} : \text{Énergie potentielle d'interaction noyau/noyau.}$$

$$V_{\alpha i} = \sum_{\alpha,i} \frac{Z\alpha e^2}{r\alpha i} : \text{Énergie potentielle noyau/électron.}$$

$$V_{ij} = + \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} : \text{Energie potentielle électron/électron.}$$

## II.2 Approximation de Born- Oppenheimer

La masse des électrons du système (plus légers, donc de plus grande mobilité) et celle des noyaux (relativement plus lourds donc mobilité plus réduite). Autrement dit, cette approximation est basée sur l'idée considérant les noyaux comme animés de mouvements suffisamment longs, relativement à ceux des électrons, de manière à les négliger sans grande erreur [4]

Cette approximation est ainsi appliquée de manière à ramener le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) de départ en un problème à électrons seuls (polyélectroniques) à travers une dissociation de l'effet des noyaux exprimé sous la forme d'une interaction externe, de celui du nuage électronique. En conséquence, avec un second terme nul et un dernier constant, l'équation II.1 est réécrite sous une forme plus réduite avec comme seuls termes ceux de l'énergie cinétique électronique (électron-électron) et de l'interaction (électron-électron) et de l'interaction externe (électron-noyaux). Donc l'hamiltonien s'écrit sous la forme réduite suivante:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{\text{ext}} \quad \text{II.2}$$

### II.3 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

#### II.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kohn démontre que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien et donc toutes les propriétés d'un système. Plus précisément, le potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  est, à une constante près, une fonctionnelle unique de  $\rho(\vec{r})$  ; comme à son tour,  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  fixe l'opérateur  $\hat{H}$ , l'état fondamental du système à N particules est entièrement déterminé par  $\rho(\vec{r})$ . Attendu que  $\rho(\vec{r})$  détermine N et  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  l'énergie potentielle  $V[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie totale  $E[\rho(\vec{r})]$  on peut désormais écrire cette dernière comme:

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{\text{Ne}}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{\text{Ne}}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.3}$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.4}$$

Si la fonctionnelle  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$  était connue, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger de façon exacte et, comme elle est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, elle s'appliquerait aussi bien à l'atome d'hydrogène qu'à la molécule d'ADN.

Malheureusement, la formulation exacte de la fonctionnelle  $T[\rho(\vec{r})]$  aussi bien que celle de  $E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]$  est inconnue. On peut toutefois extraire la partie classique  $J[\rho(\vec{r})]$  de cette dernière:

$$E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.5}$$

$E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})]$  Contient la partie non classique de l'interaction électronique : la corrélation d'échange et de Coulomb, et la self-interaction.

### II.3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème stipule que  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ , la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})] = E_{Ne}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + T[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{ee}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad \text{II.6}$$

En d'autres termes, pour une densité  $\rho(\vec{r})$  qui satisfait les conditions  $\rho(\vec{r}) \geq 0$  et  $\int \rho(\vec{r}) = N$  et à qui est associé un potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$ , l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique.

### II.4 Equations de Kohn-Sham

D'après les théorèmes précédents, nous avons:

$$E_0 = \min_{\rho(\vec{r}) \rightarrow N} (F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r}) \quad \text{II.7}$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.8}$$

Où dans  $F[\rho(\vec{r})]$ , seul  $J[\rho(\vec{r})]$  est connu. Afin de perfectionner le modèle de Thomas-Fermi qui propose déjà une formulation de la fonctionnelle de la densité W. Kohn et L.J. Sham proposent en 1965 l'approche suivante : calculer l'énergie cinétique exacte d'un système de référence non-interagissant en se servant de la même densité électronique que le système interagissant réel:

$$T_s = \frac{-1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad \text{II.9}$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_j^N |\Psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad \text{II.10}$$

Où  $\Psi_i$  sont les fonctions d'onde du système non-interagissant. Comme  $T_s$  n'est pas égale à l'énergie cinétique réelle du système, Kohn et Sham ont introduit la séparation suivante dans l'expression de  $F[\rho(\vec{r})]$ :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.11}$$

Où  $E_{xc}$  appelée énergie d'échange-corrélation, qui est définie par :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \quad \text{II.12}$$

L'énergie d'échange-corrélation contient alors tout ce qui n'est pas connu. Pour déterminer les fonctions propres du système dans le référentiel non-interagissant, c'est-à-dire définir un potentiel  $V_s$  qui conduise à la même densité électronique que dans le système réel, on écrit l'énergie du système interagissant avec la séparation vue précédemment :

$$[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.13}$$

Soit :

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] = & T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{Ne}(\vec{r})d\vec{r} = \\ & -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \\ & \sum_i^N \int \sum_j^M \frac{Z_\alpha}{r_{1,\alpha}} |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad \text{II.14}$$

En appliquant le principe vibrationnel pour trouver quel jeu de fonction  $\Psi_i$  minimise cette expression de l'énergie avec la contrainte  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , les équations résultantes sont appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{12}} + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_j^M \frac{Z_\alpha}{r_{1,\alpha}} \right] \right) \Psi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_1)\right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad \text{II.15}$$

$$V_s(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_\alpha^M \frac{Z_\alpha}{r_{1,\alpha}} \quad \text{II.16}$$

La résolution de ces équations se fait de façon itérative: depuis une densité électronique de départ, on calcule  $V_s(\vec{r})$  avec l'équation (II.13) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (II.12) pour  $\Psi_i$ , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (II.7) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel  $V_s(\vec{r})$ , etc. l'opération est ainsi répétée jusqu'à obtention de la convergence. La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, cependant la forme exacte de la fonctionnelle de la densité  $V_{xc}$  est inconnue. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

## II.5. La méthode de calcul FP-LMTO

### II.5.1. Introduction :

Pour ce qui relève des travaux réalisés dans le cadre de la présente étude, nous avons principalement utilisé deux programmes. Le premier est LMTART, repose sur une approche de type FP-LMTO (Full Potential Linearized Muffin-Tin Orbitales). Le second est l'origin pour trace les courbes.

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est en aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

### II.5.2. L'approximation Muffin-Tin (MT) :

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- ❖ Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [5], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- ❖ Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement.

### II.5.3. Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_l \rho_{l\tau}(r_{\tau}) Y_l^j(r) \quad \text{II.17}$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_l V_{l\tau}(r_{\tau}) Y_l^j(r) \quad \text{II.18}$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes de principe vibrationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\Psi_{k\lambda} = 0 \quad \text{II.19}$$

$$\Psi_{k\lambda}(r) = \sum_{l\kappa\tau} A_{l\kappa\tau}^{k\lambda} \chi_{l\kappa\tau}^k(r) \quad \text{II.20}$$

Et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} (\langle \chi_{L'k'\tau'}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{Lk\tau}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle) A_{Lk\tau}^{k\lambda} \quad \text{II.21}$$

### II.5.3.1. Fonction de base :

L'espace est divisé en sphère muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées)  $S_R$  entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle  $\Omega_{int}$ . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie  $\varepsilon_\nu$ . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz :  $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$  avec une valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne  $\varepsilon_\nu = k_\nu^2$ . En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de  $k_\nu^2 = 0$ . Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté vibrationnelle des fonctions de base tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe vibrationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformées de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier. Les ondes planes partielles ou orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < s_\tau \\ H_{lk\tau}(r_\tau) & r_\tau > s_\tau \end{cases} \quad \text{II.22}$$

Où  $\Phi_{lk\tau}^H(r_\tau)$  est construite à partir de la combinaison linéaire  $\phi_v$  et  $\dot{\phi}_v$  avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

#### II.5.4. Sphères muffin-tin :

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

$$\chi_{lk\tau}^k(r) = \sum_R e^{ikR} H_{lk\tau}(r - R - \tau) = \Phi_{lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{lk\tau}(r - R - \tau) \quad \text{II.23}$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{lk\tau}(r - R - \tau) = \sum_{l'} J_{l'k\tau}(r_\tau) \gamma_{l\tau'} S_{l'\tau'l\tau}^k(k) \quad \text{II.24}$$

Pour que les constantes de la structure  $S_{l'\tau'l\tau}^k(k)$  se stabilisent et la valeur de  $\gamma_{l\tau'} = \frac{1}{S_{\tau(2l+1)}}$

On obtient :

$$\chi_{lk\tau}^k(r_i) = \Phi_{lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{l'} J_{l'k\tau}(r_\tau) \gamma_{l\tau'} S_{l'\tau'l\tau}^k(k) \quad \text{II.25}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{l'k\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{l'k\tau}^J(r_\tau)$ , ou  $\Phi_{l'k\tau}^J(r_\tau)$  est une combinaison linéaire de  $\Phi_v$  et  $\dot{\Phi}_v$  avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{lk\tau}^K(r_\tau) = \Phi_{lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{l'} \Phi_{l'k\tau'}(r_\tau) \gamma_{l\tau'} S_{l'\tau'l\tau}^k(k) \quad \text{II.26}$$

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

$$\chi_{lk\tau}^K(r_\tau) = H_{lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{l'} J_{l'k\tau'}(r_\tau) \gamma_{l\tau'} S_{l'\tau'l\tau}^k(k) \quad \text{II.27}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{lk\tau}^H(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \Phi_{lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^H \dot{\Phi}_{lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad \text{II.28}$$

$$\Phi_{lk\tau}^J(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \Phi_{lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^J \dot{\Phi}_{lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad \text{II.29}$$

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\Phi_{lk\tau}^\circ H_{lk\tau}\} \quad \text{II.30}$$

$$b_{lk\tau}^H = -W\{\Phi_{lk\tau} H_{lk\tau}\} \quad \text{II.31}$$

Avec  $W_{f,g} = S^2(fg - gf)$  et les coefficients  $a_{lk\tau}$  et  $b_{lk\tau}$  fournissent un lissage similaire avec Les  $\varphi_{\tau LK}$  les propriétés d'ortho-normalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \Phi_{\nu lk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = \omega\{\Phi_{\nu lk\tau} \Phi_{\nu lk\tau}^\circ\} = 1 \quad \text{II.34}$$

$$\int_0^{S_\tau} \Phi_{\nu lk\tau}^\circ(r) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad \text{II.35}$$

#### II.5.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTO :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles  $\Omega_{int}$ . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour  $r_R < S_R$ . Cette fonction régulière sera notée comme  $\tilde{H}_{lk\tau}$  [6]. La représentation du pseudo LMTO  $|\tilde{\chi}_{kRL}^k\rangle$  sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^K(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{lk\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad \text{II.36}$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle. La fonction de Hankel considérée est  $H_{kl}(r) = H_{kl}(r) y_{lm}(r)$  d'énergie  $K^2$  qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction  $H_{kl}(r)$  est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme  $k^{1-2}$  pour les grandes valeurs de  $K$ . la partie divergente de  $H_{kl}(r)$  doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères  $s$  par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [7], la fonction croissante est la fonction de Bessel  $J_{KL}$  et la dérivée de son énergie  $J_{KL}$  ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre, sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à  $K^{-4}$ , les dérivées de l'énergie  $J_{kl}(n)$  sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre  $n$ . Ceci à été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [8]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur  $K^{-(3+n)}$  mais il y'a une augmentation de la valeur  $(2l + 2n + 3)!!$  et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de  $n$ . La même procédure a été employée dans la

méthode LMTO de Wills [8]. Par contre S. Savrasov [9] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [9]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour  $r < s$ .

### II.5.5. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel fonctions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une valeur de singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace.

Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

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

#### II.5.5.1. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [8, 9]. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à  $\exp(-ikr)$ , spécifiée par le Paramètre d'énergie négatif  $E = -k^2$ . Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement  $\binom{l}{r}$  près de  $r = 0$ .

Une fois multiplié par l'harmonique sphérique  $y_l(\hat{r})$ , le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance  $R_{sm}$  est, désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien  $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$  est négligeable, c'est-à-dire pour  $r > 3R_{sm}$ , quand  $R_{sm}$  est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de  $r$  et la fonction résultante est fortement lissée. Spécifiquement, les valeurs près de  $r = 0$  deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une allure décroissante à des grands rayons, et le rayon lissé détermine

comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grandes valeurs de  $r$ , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

### II.5.12. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

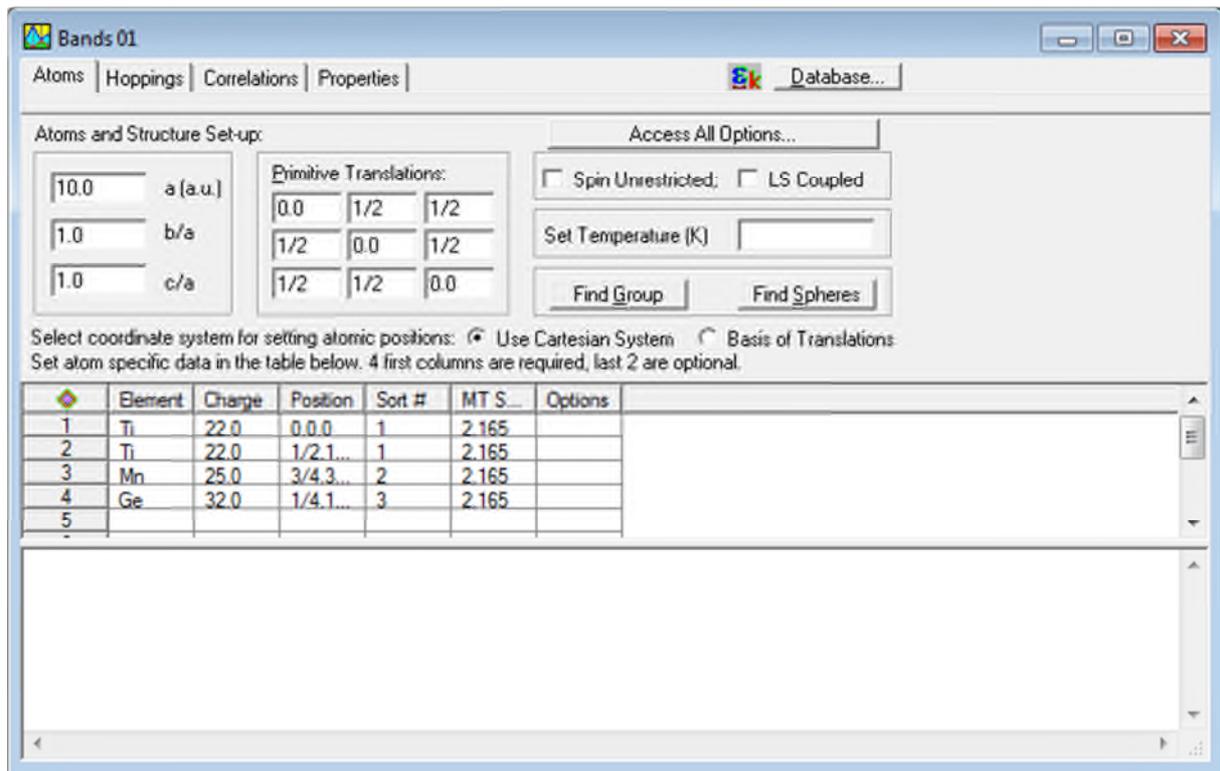
Les avantages de définir les fonctions de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidents. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique.
  - $\Delta H_1(r) = \varepsilon H_1(r)$  où  $\varepsilon = -K^2$  est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement ceci est dû aux fonctions de base atome-orienté.

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournies dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique.
- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis ainsi que le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doit être indiqué.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient  $\nabla$  entre deux fonctions d'onde. Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

### II.6. Le code de calcul Mstudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [10]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Département of Physics, New Jersey Institute of Technology ». Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul de plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Le code Mindlab utilise de différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre le mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés Calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.



FigureII.1: Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- (1) Calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) La densité d'état : Mindlab calcule et visualise les densités d'états
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes
- (5) Les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons)
- (6) Visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) Visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
- (8) Visualisation de structure cristalline.
- (9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés[11].

- [1] R. Dreizler, in *Relativistic Density Functional Theory*, edited by S. Fiolhais, F.Nogueira and M. Marques (Springer-Verlag, Berlin, 2003),
- [2] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, in *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [3] R. Parr and W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [4] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. der Phys.* 84 (1927)457
- [5] J.S Slater Wave function in a periodic potential ,*phy.Rev* .51:846-851.(1937)
- [6] Bachelet, G.B.; Hamann,D.R.; Schuler,M., *Phys. Rev. B* 26, (1982) 4199.
- [7] D.Brust and Liu ,*phys.*154,(1967).
- [8] G.Weis,*phys.rev.*154, 50,(1966).
- [9] M.A.Geel,D.Ninno, M.Jaros,M.J.Wolford,*phys.rev.*,(1987).
- [10] S.YSavrasov,*phys.rev*, B54,164705(1996).
- [11] [WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/](http://WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/).

# C

hapitre III :

L'équation d'état

### III.1.Introduction

Les variables thermodynamiques, la pression  $P$ , le volume  $V$  et la température  $T$ , mesurables expérimentalement, ne sont pas indépendantes elles sont reliés par une équation d'état qui peut se formaliser sous la forme :

$$F(P, V, T) = 0 \text{ \AA l'équilibre}$$

La technologie actuelle permet d'atteindre une gamme de pression et de température de plus en plus étendue et une précision de plus en plus grande sur la mesure de ces variables. Les équations d'état utilisées dans la physique des milieux condensés sont des formulations mathématiques qui formalisent précisément une relation  $P$ - $V$ - $T$ . Elles sont généralement utilisées à température constante (elles étaient aux débuts dévolus à une relation  $P$ - $V$  à température ambiante), et permettent ainsi de travailler sur plusieurs isothermes dans le plan  $P$ - $V$ . Les équations d'état sont multiples [1] et ont des domaines de validité spécifiques (en pression et en température) ; il faut alors choisir le modèle d'équation d'état suivant la gamme expérimentale ( $P$ - $V$ - $T$ ) d'étude et aussi suivant le matériau d'étude. Il existe trois équations d'état qui sont couramment utilisées dans la littérature : l'équation d'état de Murnaghan [2], de Birch-Murnaghan [3], et celle de Vinet [4]. On exposera ici la méthode de Murnaghan.

### III.2.Origine thermodynamique :

Par le terme d'équation d'état nous signifions que la pression est définie en fonction des deux variables que sont le volume  $V$  et la température  $T$  comme suit :

$$P = p(V, T) \tag{III.1}$$

Les équations d'état vont dériver de l'énergie libre de Helmholtz

$$F = U - TS = E_{st} + E_{vib} + E_{el} \tag{III.2}$$

Le premier terme  $E_{st}$  :correspond au potentiel d'un réseau statique au zéro absolu me dernier terme,  $E_{el}$  correspond au potentiel provenant des électrons libre ; il est particulièrement important dans les métaux mais peut être néglige pour les systèmes d'isolants qui nous intéressent dans cette étude . Les secondes termes  $F_{vib}$  pour venant de la vibration des atomes au voisinage de leur position d'équilibre peut des décomposer ainsi

$$F_{vib} = E_{pz} + E_{TH} \tag{III.3}$$

Où le 1<sup>er</sup> terme est un quantique provenant des vibrations à 0 K alors que le 2<sup>ème</sup> terme est énergie thermique due au peuplement des différents niveaux énergétiques de vibration à une température T donnée.

L'énergie libre de Helmholtz peut donc se décomposer en deux termes, le 1<sup>er</sup> comprenant les contributions énergétiques à T=0 et le 2<sup>ème</sup> regroupant les contribution énergétiques fonction de la T :

$$F = F_{TH} + E_T = 0 \quad \text{III.4}$$

Avec

$$E_T = 0 = E_{ST} + E_{PZ} \quad \text{III.5}$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \text{III.6}$$

On a donc

$$P = - \left( \frac{\partial F_{T=0}}{\partial V} \right)_{T=0} = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \text{III.7}$$

La pression p est donc fonction de V et T excepte lorsque T = 0 où l'on a

$P = p_{T=0}(V)$  dans les autres cas nous avons la formation suivante :

$$P(V, T) = p_T = 0(V) + P_{TH}(V, T) \quad \text{III.8}$$

Avec

$$P_{TH(V,T)} = - \left( \frac{\partial F_{TH}}{\partial V} \right)_T \quad \text{III.9}$$

Ce qui peut aussi s'écrire en introduisant la définition de la compression  $\eta = \frac{V}{V_0}$  :

$$P(\eta, T) = P_r = 0(\eta) + P_{TH}(\eta, T) \quad \text{III.10}$$

pour être exhaustif, il convient d'ajouter que pour métaux à haute température, il faudra ajouter un terme additionnel  $P_{el}(V, T)$  provenant de l'énergie des électrons libres  $E_{el}$  qu'on a négligé dans le calcul de l'énergie libre de Helmholtz mais qui ne l'est plus dans ce cas particulier .

**Le module de compression être sa dérivée :**

Lorsque l'on parle de module de compression, il convient d'être particulièrement attentif au contenu physique qui se cache derrière cette appellation.

- Module de compression isotherme  $B_T$

$$B_T = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\eta \left( \frac{\partial p}{\partial \eta} \right)_T = V \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{TT} \quad \text{III.11}$$

Cette quantité est particulièrement importante car elle est en relation directe avec les vitesses acoustiques et sismiques et intervient comme un paramètre fondamental dans l'interprétation des mesures de compression. Cette quantité est donc souvent mesurée expérimentalement et constitue pour nous un paramètre des choix à comparer aux résultats de nos calculs.

Du fait de la courte période des ondes devant le temps de relaxation thermique, on se situe le plus souvent dans des conditions adiabatiques.

- Module de compression adiabatique  $B_s$  :

$$B_s = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_s = -\eta \left( \frac{\partial p}{\partial \eta} \right)_s = V \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{Ts} \quad \text{III.12}$$

En général  $B_s > B_T$  mais à température ambiante, les deux valeurs sont très proches (de l'ordre du pour-cent). Ce n'est qu'à très haute température que l'on fera la distinction entre les deux. Si l'on remplace la pression

$$P(\eta, T) \text{ par } P_T = P_0(\eta) + P_{TH}(\eta, T)$$

Dans l'expression du module de compression, on obtient :

$$B_T(\eta, T) = B_{T=0}(\eta, 0) + B_{TH}(\eta, T) \quad \text{III.13}$$

Le second terme, qui a une contribution limitée à  $B_T$ , est donc souvent négligé. À température ambiante,  $B_T(\eta)$  est inférieur à  $B_0(\eta)$  d'environ 1 à 2%. On a par ailleurs :

$$B_T(\eta, 0) = B_s(\eta, 0) \quad \text{III.14}$$

Un autre paramètre qui va intervenir dans l'expression de l'équation d'état est la dérivée du module de compression :

$$B = \frac{dB}{dp} = - \left( \frac{V}{B} \right) \left( \frac{dB}{dV} \right) = - \left( \frac{\eta}{B} \right) \left( \frac{dB}{d\eta} \right) \quad \text{III.15}$$

Cette valeur est sans dimension

### III.3.Exemples d'équation d'état :

Au commencement de l'étude des équations d'état des solides, la pression était reliée au volume par deux paramètres mesurables,

$B_{T=0}$  et  $V_0$  ainsi que par une constante empirique  $\zeta$  d'état a 3 paramètres :

$$P = f(V/V_0, B_0, B'_0) \quad \text{III.16}$$

Les équations d'état peuvent se subdiviser en trois catégories :

- Celles basses sur la définition mécanique des contraintes finies.
- Celles basses sur l'hypothèse de l'existence de relations entre les variables de l'équation d'état.
- Celles basses sur des potentiels interatomiques.

L'ouvrage d'Anderson <sup>61</sup>apporte de nombreuses informations sur ce sujet dans la suite de cette annexe, nous nous intéresserons uniquement à un exemple des deux premiers types.

### III.4.Equation de brich –murnaghan

Sa paternité revient à Brich [4,5]. qui a étendu l'étude des travaux de Murnaghan [6,7]. Elle est certainement la plus utilisée en géophysique et son utilisation à en quelque sorte, légitime son usage. La déformation d'un cristal est habituellement décrite par les paramètres de tension. Dans l'approche lagrangienne, un vecteur du cristal  $\vec{r}_0$  par le tenseur de tension  $\underline{\varepsilon}$ :

$$\vec{r} - \vec{r}_0 = \underline{\varepsilon} \cdot \vec{r}_0 \quad \text{III.17}$$

Dans l'approche eulérienne, la déformation est au contraire définie

Par rapport à l'état final :

$$\vec{r} - \vec{r}_0 = \underline{\varepsilon} \cdot \vec{r} \quad \text{III.18}$$

L'équation de Brich –Murnaghan utilise la formulation eulérienne selon laquelle le changement de volume, exprime par la compression  $\eta = (V/V_0)$  et la tension  $\underline{\varepsilon}$  sont reliés par l'équation :

$$\eta^2 = \eta \left( \frac{V}{V_0} \right)^2 |\det(1 - 2\underline{\varepsilon})|$$

D'où pour  $\underline{\varepsilon} = \varepsilon I$

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(1 - \eta^{-2/3}) \quad \text{III.20}$$

On peut développer l'énergie  $E(\varepsilon)$  en une série en  $\varepsilon$  :

$$E(\varepsilon) = K_{T=0}V_0 \sum_{m=2}^{\infty} \left(\frac{C_m}{m!}\right)\varepsilon^m \quad \text{III.21}$$

Avec  $K_{T_0}V_0$  ayant la dimension d'une énergie .la sommation commence a partir de  $m = 2$  du fait de la condition  $P_0 = 0$  en se servant des dérivées successives de  $E$  par rapport a  $V$  :

$$E' = -p, E'' = -\frac{B}{V}, E''' = -\frac{B}{V^2} \left(1 - P \frac{B'V}{V}\right)E' = -P \quad \text{III.22}$$

On peut exprimer la pression au 3<sup>ème</sup> ordre :

$$p = B_{T_0}V_0\varepsilon\varepsilon' \frac{1}{(\varepsilon_0V_0)^2} \left\{1 - \frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{1+B'_0}{\varepsilon_0V_0} + \frac{3\varepsilon'_0}{(\varepsilon_0)^2}\right)\right\} \quad \text{III.23}$$

Ainsi que l'énergie au 3<sup>ème</sup> :

$$E(\varepsilon) = \frac{1}{2} \frac{B_{T_0}V_0\varepsilon^2}{(\varepsilon_0V_0)^2} \left\{1 - \frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{1+B'_0}{\varepsilon_0V_0} + 3 \frac{\varepsilon'_0}{(\varepsilon_0)^2}\right)\right\} \quad \text{III.24}$$

Si l'on tient compte de l'hypothèse que la tension est eulériennes :

$$P(\varepsilon, 0) = -3B_{T_0}(1 - 2\varepsilon)(1 - 2\varepsilon)^{5/2}\varepsilon \left(1 - \frac{3}{2}(B'_0 - 4)\varepsilon\right) \quad \text{III.25}$$

$$E(\varepsilon) = \frac{9}{2}B_{T_0}\varepsilon^2V_0(1 - (B - 4)\varepsilon) \quad \text{III.26}$$

Soit, si on choisit d'exprimer ces quantités en fonction de  $V$  grâce a la définition de  $\varepsilon$  :

$$P(v) = \frac{3}{4}B_{T_0} - \left(\frac{3}{2}(B' - 4)\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 + (14 - 3B')\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} + \frac{1}{2}(3B' - 16)\left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}\right) \quad \text{III.27}$$

$$E = \frac{9}{16}B_{T_0} \left( (B' - 4)\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 + (14 - 3B')\left(\frac{V_0}{V}\right)^{4/3} + \frac{1}{2}(3B' - 16)\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} + (6 - K') \right) V. \quad \text{III.28}$$

### III.5.Équation de muranghan

La base de cette équation est l'hypothèse se muranghan [8,9] Énonçât que le module de compression  $B$  est une fonction linéaire de la pression  $p$  :

$$B = B_{T_0} + B'_0 p, \text{ or } B = - \left( \frac{\partial p}{\partial V_0} \right)^2 \quad \text{III.29}$$

Avec

$$\omega = \frac{V}{V_0} = \eta^{-1} \quad \text{III.30}$$

D'où

$$B = \omega \left( \frac{\partial p}{\partial \omega} \right) \quad \text{III.31}$$

Ce qui nous amène à résoudre l'équation différentielle suivant :

$$\omega \frac{dp}{d\omega} = B_{T_0} + B'_0 p \quad \text{III.32}$$

Après simplification, nous obtenons l'isotherme de l'équation

D'état de murnaghan

$$\frac{p}{B_{T_0}} = \frac{1}{B_0} (\omega^{B_0} - 1) \quad \text{III.33}$$

Et, en se servant de la définition de la pression, on peut exprimer l'énergie en fonction du volume :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_{T_0} V}{B'_0 (B_0 - 1)} \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_0} - 1 \right] \quad \text{III.34}$$

Bien qu'ayant des nous proche, l'équation de brich –murnaghan et de murnaghan sont très différentes, que ce soit dans leur forme mais aussi dans les hypothèses qui leur ont donne naissance.

### Référence

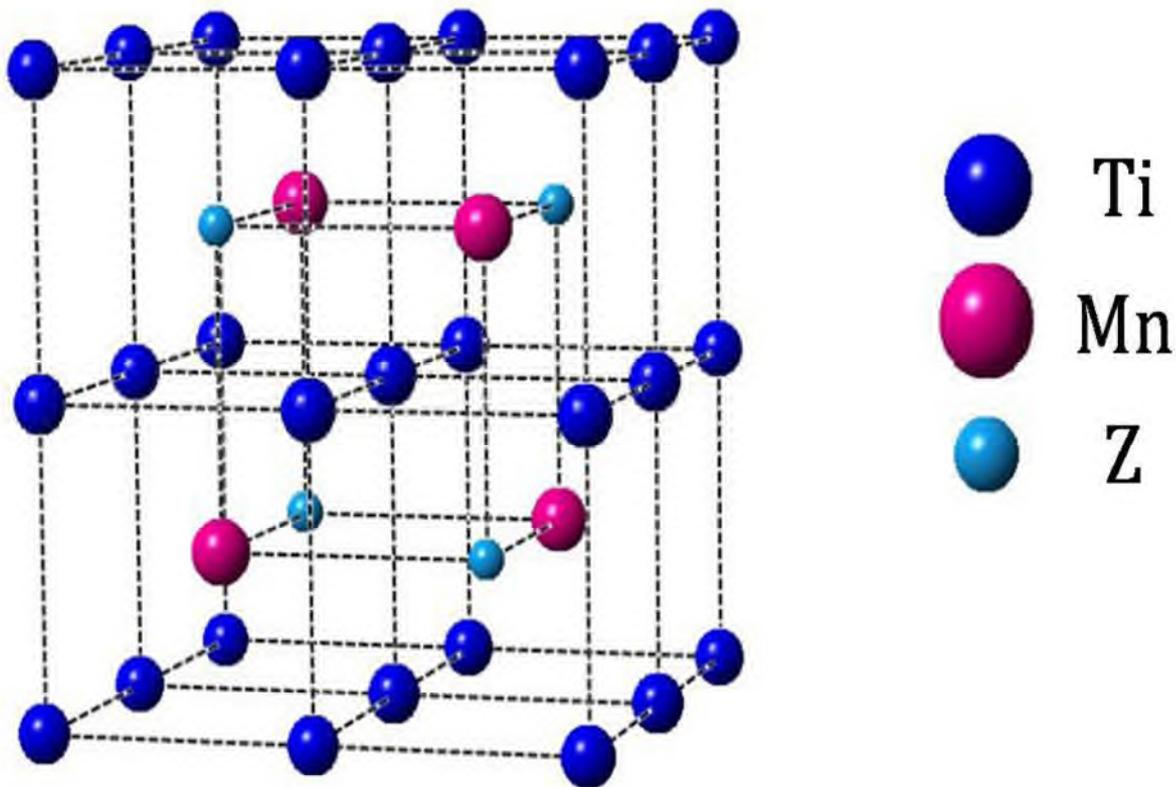
[1]. C. -L. Fu, K. -M. Ho, Phys. Rev. B, 28 (1983) 5480

[2]. G. Grimvall, Thermophysical Properties of Materials. North-Holland, Amsterdam (1999).

- [3]. Voigt, W., Lehrbuch der Kristallphysik. Teubner (Leipzig-Berlin). (1910)
- [4]. Reuss, A., Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik, 9 (1929) 49-58
- [5] F .Brich,J .Appl.phys .9.279(1938)
- [6] F .Brich,J.Geophys.Res.227(1952)
- [7] O.L. Anderson, Equation of state of solids for Geophysics and ceramic science ,Oxford Monographs on Geology and Geophysics No .31(Oxford University Press 1995).
- [8] F.D.Murnaghan ,Am.J.Math .59,235(1937)
- [9] F.D. Murnaghan ,Proc.Nat.Acad.sci.U.S.A.30,244(1944)

A large, bold, black letter 'C' is centered on the left side of a light purple gradient background. The background is a rounded rectangle with a vertical gradient from light purple at the top to a slightly darker purple at the bottom.

hapitre IV  
Résultats et  
Discussions



**Figure. IV. 1.** Structures cristallines des alliages de heusler  $Ti_2 MnZ$  avec  $Z=Al, Ga, Ge, Sn, Si, In$ ) dans la phase  $L2_1$ .

L'étape la plus importante dans ce calcul est la détermination des propriétés structurales afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés des alliages de heusler à étudier.

L'optimisation structurale s'obtient en minimisant l'énergie totale en fonction du volume  $V$ . Le cycle (smooth) d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [8,9] :

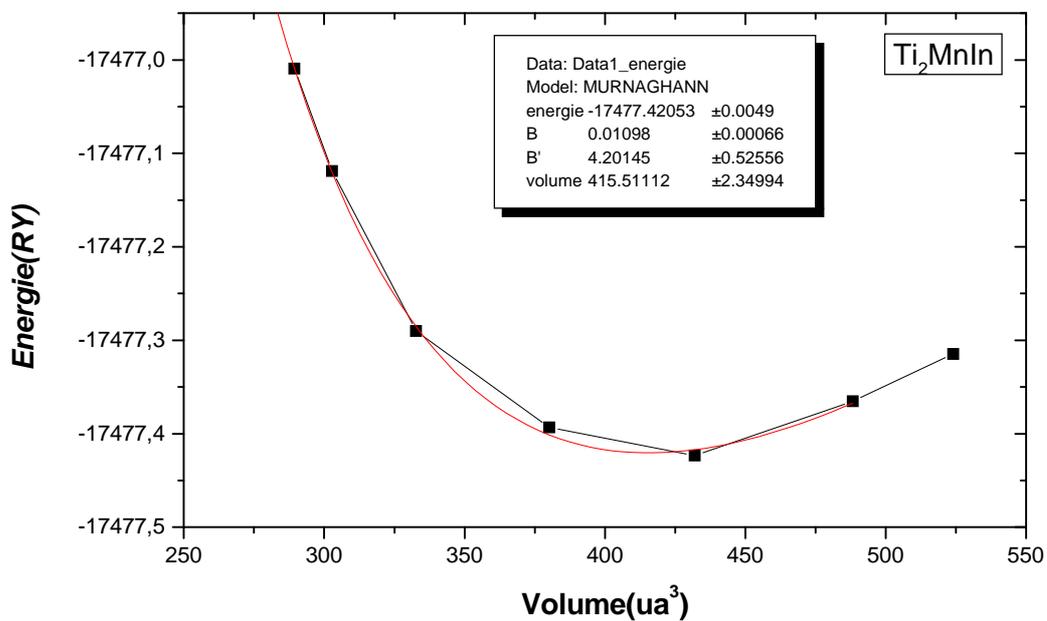
$$E(V) = E_0 + \frac{VB_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad \text{IV.1}$$

Où  $E_0, B, V_0$  et  $B'$  sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression, le volume d'équilibre et la dérive de module de compression.

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

$$\left\{ \begin{array}{l} B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dv^2} = -V \frac{dp}{dv} \\ B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right) \end{array} \right\} \quad \text{IV.2}$$

Les figures (IV-2, IV-3, IV-4, IV-5, IV-6, IV-7) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Par la suite on obtient le paramètre de maille par un simple calcul  $a = \sqrt[3]{4V}$



**Figure: IV-2** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Ti<sub>2</sub>MnIn (courbe de minimisation de l'énergie totale en fonction du volume.

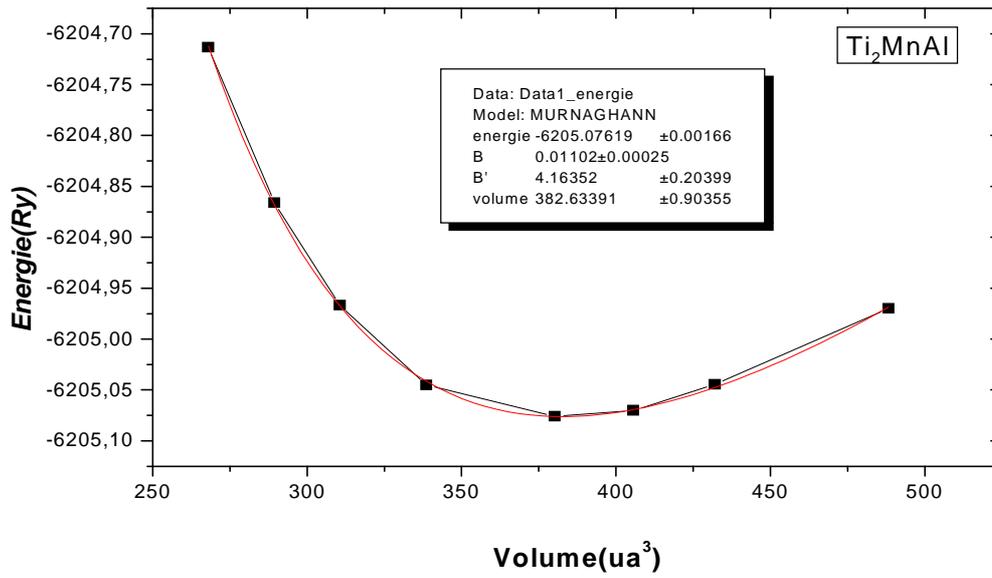


Figure. IV-3 : courbe de minimisation de l'énergie totale en fonction de volume de l'alliage de heusler Ti<sub>2</sub>MnAl

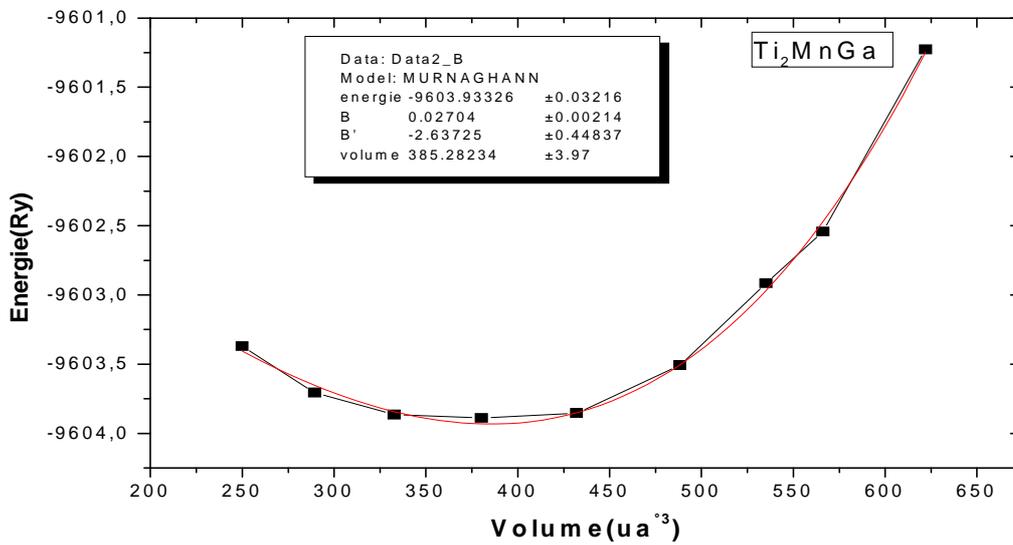


Figure. IV-4 : courbe de Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage de heusler Ti<sub>2</sub> MnGa.

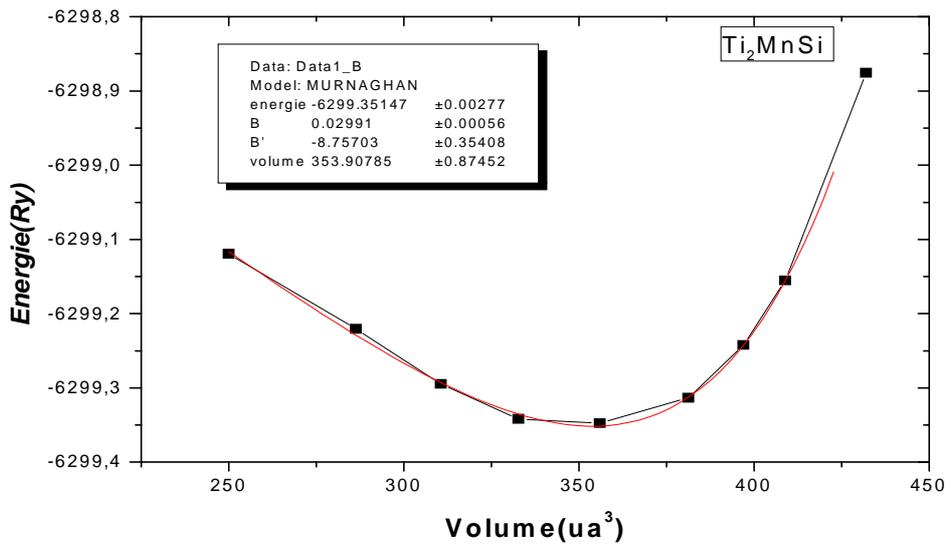


Figure. IV-5 : courbe de Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage de heusler Ti<sub>2</sub>MnSi.

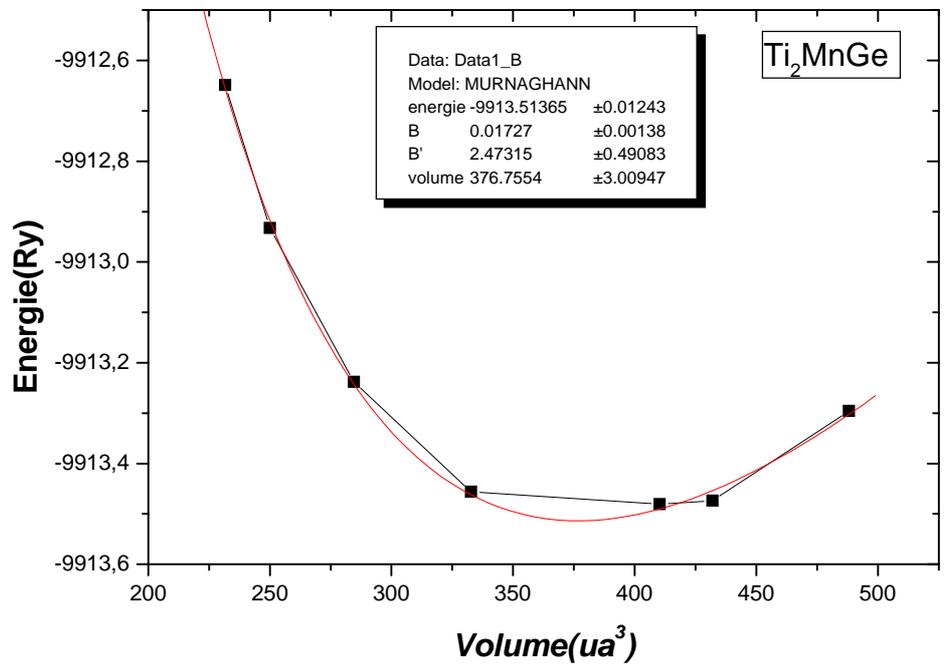
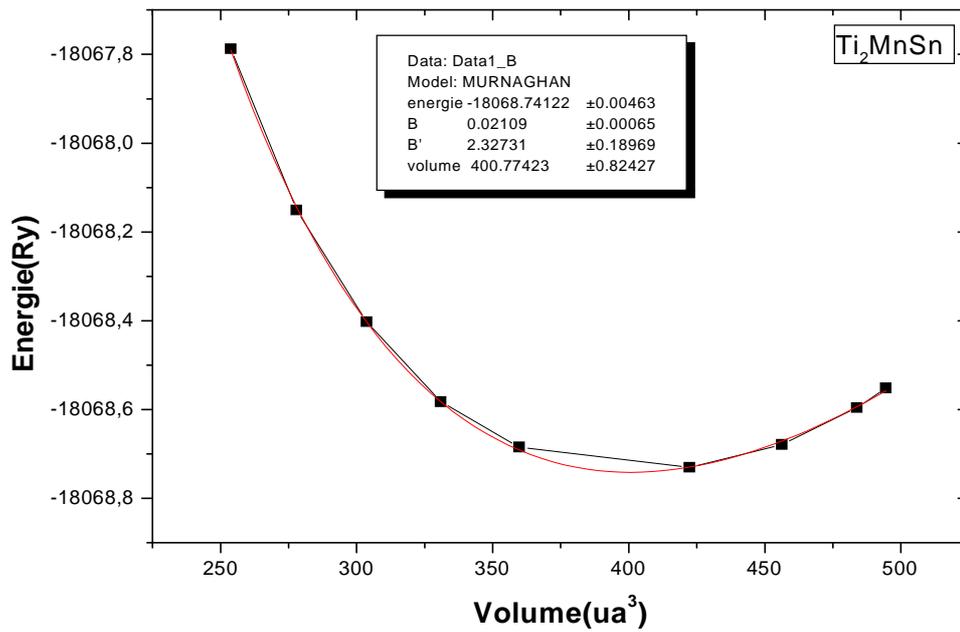


Figure. IV-6 : courbe de Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage de heusler Ti<sub>2</sub> MnGe.



**Figure. IV-7** : courbe de Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage de heusler  $Ti_2MnSn$ .

Les résultats obtenus pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée sont reportés dans le tableau (IV.1). Nous remarquons que nos résultats calculés par la méthode FP-LMTO sont beaucoup plus proches des résultats théoriques calculés par d'autres références.

Alliage de Heusler	Paramètre de la maille calculer (Å)	Paramètre de la maille référence (Å)	module de compression (GPa)	la dérivée première du module de compression
<b>Ti<sub>2</sub>MnAl</b>	6.107	6.138 <sup>[a]</sup> 6.244 <sup>[b]</sup> 6.240 <sup>[c]</sup>	163.2	4.163
<b>Ti<sub>2</sub>MnIn</b>	6.278	6.248 <sup>[a]</sup>	162.5	4.201
<b>Ti<sub>2</sub>MnSi</b>	5.951	5.997 <sup>[a]</sup>	429.2	8.757
<b>Ti<sub>2</sub>MnSn</b>	6.203	6.317 <sup>[a]</sup>	310.8	2.327
<b>Ti<sub>2</sub>MnGa</b>	6.122	6.199 <sup>[a]</sup>	399.6	2.386
<b>Ti<sub>2</sub>MnGe</b>	6.076	6.076 <sup>[a]</sup>	251.6	2.47315

**Tableau IV.1.** Les valeurs des paramètres de maille calculée, les valeurs des modules de compression et la dérivée du module de compression.

<sup>a</sup>Ref: [10]

<sup>b</sup>Ref :[11]

<sup>c</sup>Ref : [12]

- 
- [1] K. A. Kilian and R. H. Victora, *J. Appl. Phys.* 87, 7064(2000)
- [2] C. T. Tanaka, J. Nowak, and J. S. Moodera, *J. Appl. Phys.* 86, 6239 (1999).
- [3] J. A. Caballero, Y. D. Park, J. R. Childress, J. Bass, W.-C. Chiang, A. C. Reilly, W. P. Pratt Jr., and F. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 1801 (1998);
- [4] C. Hordequin, J. P. Nozières, and J. Pierre. *J. Magn. Magn.Mater.*183, 225 (1998).
- [5] *Science* 294, 1488 (2001)S. A. Wolf, et al.
- [6] de Groot RA, Mueller FM, van Engen PG, Buschow KHJ. *Phys Rev Lett* 1983;50:2024.
- [7] S.R. Culp, S.J.Poon, T.M.Tritt, et al., *Appl. Phys. Lett.* 88, 042106 (2006)
- [8] S. Sakurada, and N.Shutoh, *Appl. Phys. Lett.* 86, 082105 (2005)
- [9] T.Sekimoto, K. Kurosaki, H. Muta, and S.Yamanaka, *J. All. Comp.*, 407, 326–329 (2006)
- [10] Magnetic properties and half-metallic in bulk and (001) surface of Ti<sub>2</sub>MnAl Heusler alloy with Hg<sub>2</sub>CuTi-type structure(2012)  
Qing-Long Fang a, Xu-Mei Zhaoa, Jian-Min Zhang a, Ke-Wei Xu b
- [11] N. Zheng, Y.J. Jin, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 3099.
- [12] S. Shaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 024420.

**Conclusion Générale :**

L'objectif de ce mémoire était de présenter une étude théorique des propriétés structurales d'une classe d'alliages appelés les alliages Heusler. Cette étude a été réalisée par la méthode FP-LMTO dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémentée dans le code Mstudio Mindlab.

Nous avons d'abord porté notre attention sur l'étude d'une classe bien précise de la famille des alliages de Heusler « Full Heusler »  $Ti_2MnZ$  avec  $Z=Al, Ga, Ge, In, Si$  et  $Sn$ , cristallisant dans la phase  $L2_1$ .

Dans notre travail nous avons déterminé les propriétés structurales des alliages de Heusler. Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

- Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que les paramètres de maille ( $a$ ), module de compressibilité ainsi que sa dérivée sont en bon accord par rapport aux valeurs théoriques.
- Le code LMTART ( MStudio MindLab), c'est un outil important qui donne des résultats plus proches de ceux des résultats théoriques.
- L'équation d'état de Murnaghan c'est une équation plus importante qui donne une signification à nos données.
- Après avoir réalisé ce mémoire on peut optimiser n'importe quel matériau on se base sur les outils de calcul précédente.

# Conclusion générale

## ملخص

خلال هذه المدة القصيرة في حياة البحث و التي دامت ستة اشهر تم التطرق إلى دراسة الخصائص البنيوية لسبائك هسلر, الذي هو عبارة عن خليط ذو خاصية مغناطيسية حديدية و ينقسم الى عائلتين العائلة الأولى هي سبائك هسلر و الثانية أنصاف هسلر. و في عملنا هذا تم التركيز على دراسة الخصائص البنيوية لعائلة هسلر (  $Al, Ge, Ga, Sn, Si, In$  )  $Ti_2Z$  MnZ والتي تتبلور في بنية متماسكة و مستقرة هي بنية مكعبة  $L_{21}$ . و الطريقة المستخدمة هي **FP-LMTO** المدمجة في برنامج **MstudioMindlab** و ذلك في إطار نظرية دالية الكثافة (**DFT**). و هكذا تم التحصل على المنحنيات الطاقوية لإعطاء هذه الأخيرة معنى و كذا لاستنباط الثوابت (**E.B.B'.V**) تم استخدام معادلة الحالة لمورنغهان المدمجة في برنامج **Origin**. و النتائج المتحصلة عليها توافقت إلى درجة كبيرة النتائج المنجزة للإعمال المنشورة. و في الأخير هذه الطريقة المستعملة في التقريب صالحة لاستعمال في الدراسة البنيوية لمواد أخرى.

الكلمات المفتاحية: سبائك هسلر, **DFT**, **FP-LMTO**.

## Abstract

During this short period in the life of research and which lasted six months, was addressed to study the structural characteristics of the alloy Heusler, which is a mixture with a magnetic iron property and is divided into two families, the first family is the alloy Heusler (Half-Heusler), and (Full-Heusler). And in our business this has been the focus to study the structural characteristics of the family Heusler  $Ti_2MnZ$  ( $Z = Al, Ge, Ga, Sn, Si, In$ ) which crystallize in a coherent and stable structure is the cubic structure  $L_{21}$ . And the method used is **FP-LMTO** compact MstudioMindlab program and in the framework of the theory of density waves Dalia planar way. Thus it was obtained on the curves of energy and to give the latter meaning as well as to devise and constants (**E.B.B'.V**) equation of state was used to compact Muranghan in rigin program. And results obtained by consensus to a large degree the results achieved for the realization of the timber. And in this way the last used in the rounding valid for use in the study of other structural materials.

**Key words:** Heusler alloys, **DFT**, **FP-LMTO**.

## Résumé

Durant cette courte période dans la vie de la recherche, qui a duré six mois, afin d'étudier les propriétés structurales des alliages de Heusler, cette alliage est un materiau ferromagnétique Les alliages de Heusler, se divisent en deux familles premier familles qui s'appelle (Half-Heusler), et l'autre (Full-Heusler), et notre travail a porté sur l'étude des propriétés structurales de la famille Heusler  $Ti_2MnZ$  ( $Z = Al, Ga, Ge, Sn, Si, In$ ) réalisée dans un structeur CFC phase  $L_{21}$ .

La méthode de calcul utilisée c'est **FP-LMTO** qui est incorporée dans le code **Mstudio Mindlab** dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**).

Tel a été et s'en sont, par ces derniers afin de donner un sens et nous concevoir paramètres (**E. B. B'. V**) de l'équation d'état de Muranghan intégrés au programme **ORIGIN** et les résultats obtenus par consensus en grande partie des travaux publiés les résultats obtenus. Dans cette dernière méthode utilisées pour Presque valables pour l'utilisation de l'étude systémique pour d'autres articles.

**Mots clés:** Alliage Heusler, **DFT**, **FP-LMTO**.